

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
ИМ. А.А. БАЙКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи



Ковалев Иван Александрович

**Исследование окислительно-восстановительных реакций
в системе Ti-O в процессе получения керамических материалов
и изделий с функциональными свойствами**

02.00.01- неорганическая химия
диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор, академик РАН
К.А. Солнцев

Научный консультант:
кандидат технических наук,
А.С. Чернявский

Москва 2018 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ:	6
ВВЕДЕНИЕ	6
Актуальность темы	6
Цель работы:	9
Задачи исследования:	9
Научная новизна	10
Практическая ценность и теоретическая значимость	11
Основные положения, представляемые к защите	12
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Теоретические основы окисления металлов	14
1.2. Кинетика и механизм окисления титана на воздухе и в кислороде.	20
1.2.1. Кинетика окисления титана в кислороде.	20
1.2.2. Окисление титана на воздухе.	26
1.3. Термодинамические и кинетические закономерности процесса синтеза рутила, полученного Окислительным Конструированием.	27
1.3.1. Технологии получения рутила.	27
1.3.2. Подход <i>ОКТК</i> , как один из альтернативных методов получения изделий из рутила сплошной формы.	30
1.3.4. Окисление трехмерных образцов металлов в процессе <i>ОК</i> для исследования физических и структурных особенностей получаемой керамики.	36
1.4. Фотокаталитические материалы.	43
1.4.1. Фотокаталитические активные материалы из TiO_2 .	43
1.4.2. Явление фотокатализа.	45
1.4.2. Основные методы получения наноразмерных частиц диоксида титана.	49
1.4.3. Имобилизация фотокаталитического TiO_2 на различных носителях.	51
1.4.4. Методы превращения фазы рутила в фазу анатаза.	52
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	55
2.1. Окисления титана методом <i>ОК</i> .	55

2.1.1. Получение рутила из трёхмерных образцов титана.	55
2.1.2. Получение рутила из двухмерных образцов титана.	57
2.1.3. Получение рутила из одномерных образцов титана.	58
2.2. Метод рентгенофазового анализа.	58
2.3. Метод газовой хроматографии.	60
2.3.1. Сущность метода и его назначение.	60
2.3.2. Экспериментальный аппарат газопроницаемости.	60
2.3.3. Математический аппарат метода газопроницаемости.	62
2.4. Исследование микроструктуры керамики.	63
2.4.1. Метод растровой электронной микроскопии.	63
2.4.2. Анализа микрофотографий <i>РЭМ</i> .	65
2.4.3. Оптическая микроскопия на просвет.	66
2.5. Исследования свойств компактного рутила.	66
2.5.1. Плотность.	66
2.5.2. Метод определения удельной поверхности.	66
2.5.3. Микротвердость рутила.	67
2.6. Модификация структуры и поверхности образцов рутила.	68
2.6.1. Химическая модификация поверхности рутила с помощью гидротермальной обработки.	68
2.6.2. Нанесение каталитического слоя в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхность рутила.	69
2.6.3. Электрофоретическое осаждение коммерческих порошков анатаза на двухфазные образцы рутила.	69
2.6.4. Модификации поверхности рутила с помощью термообработки в вакууме.	70
2.7. Исследование фотокаталитической активности.	71
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.	72
3.1. Окисление трехмерных образцов титана. Кинетика окисления.	72
3.1.1. Кинетика окисления титановых преформ при 875 °С.	72
3.1.2. Кинетика окисления титановых преформ при 750 °С.	74
3.2. Послойный <i>РФА</i> образцов рутила.	76

3.2.1. Сохранение текстурирования внутри и снаружи оксидной керамики в процессе окисления титана.	76
3.2.2. Изменение параметров кристаллической решетки.	77
3.3. Исследование микроструктуры.	79
3.3.1. Исследование продольного сечения рутила с помощью оптической микроскопии на просвет.	79
3.3.2. Исследование продольной поверхности рутила с помощью РЭМ.	80
3.3.3. Исследование поперечного сечения рутила с помощью оптической микроскопии на просвет.	81
3.3.4. Исследование поперечного скола рутила с помощью РЭМ.	83
3.3.4.1. Рутил, полученный при температуре 875 °С.	83
3.3.4.2. Рутил, полученный при температуре 750 °С.	91
3.4. Газовая проницаемость образцов рутила.	94
3.4.1. Газовая проницаемость различных газов.	95
3.4.2. Кудсеновская диффузия.	96
3.4.3. Газовая проницаемость рутила в зависимости от времени и температуры образования.	97
3.4.3.1. Газовая проницаемость рутила основного размера, полученного при температуре 750 и 875 °С.	97
3.4.3.2. Исследование влияния размера исходных трехмерных преформ на изменения характера газовой проницаемости от времени.	101
3.4.4. Газовая проницаемость лимитирующего слоя рутила.	104
3.5. Плотность рутила.	104
3.6. Удельная поверхность.	106
3.7. Микротвердость рутила.	106
3.8. Дефектность в области контакта с металлическим остатком и особенности её формирования.	110
3.9. Получение одно- и двухфазных двухмерных образцов.	111
3.9.1. Характеризация двухмерных образцов рутила с помощью РЭМ и РФА.	111
3.9.1.1. Микроструктура внешней поверхности рутила.	111

3.9.1.2. Микроструктура внутренней поверхности рутила.	113
3.9.1.3. Микроструктура поперечного скола двумерных образцов рутила.	114
3.9.1.4. Микроструктура области контакта титана и рутила.	116
3.9.2. Механические свойства рутила применительно к дальнейшим работам по модификации поверхности.	117
3.10. Получение однофазных одномерных образцов.	118
3.11. Разработка методов поверхностной модификации однофазных рутильных образцов, полученных <i>ОК</i> .	120
3.11.1. Модифицирование поверхности рутила $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	120
3.11.1.1. Нанесение на поверхность рутила слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	120
3.11.1.2. Газовая проницаемость $\text{TiO}_2+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.	121
3.11.2. Модифицирование структуры рутила с помощью термической обработки образцов в вакууме.	122
3.11.2.1. Модифицирование структуры рутила в вакууме при 1400 °С в течении 3 часов.	122
3.11.2.2. Газовая проницаемость рутила, подвергшегося отжигу в вакууме при 1400 °С в течении 3 часов.	123
3.11.2.3. Модифицирование структуры рутила с помощью отжига в вакууме при 1600 °С в течении 3 часов.	124
3.11.2.4. Газовая проницаемость рутила, подвергшегося отжигу в вакууме при 1600 °С в течении 3 часов.	125
3.11.3. Химическое модифицирование поверхности рутила с помощью гидротермальной обработки.	125
3.11.3.1. Газовая проницаемость рутила после <i>МГТ</i> .	132
3.11.4. Электрофоретическое осаждение порошков коммерческого анатаза на двухфазные пластины рутила.	132
3.12. Фотокаталитическая активность материалов на основе рутила, полученных <i>ОК</i> .	136
3.12.1. Фотокаталитическое разложение озона.	136
ГЛАВА 4. ВЫВОДЫ	138
ПРИМЕЧАНИЯ	139

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ:

ОКТК – Окислительное Конструирование Тонкостенной Керамики;

ОК – Окислительное Конструирование;

ОК-рутил – компактный оксид титана модификации рутил, полученный в процессе окислительного конструирования.

К-слой – газонасыщенный слой на поверхности металлической преформы;

С-слой – оксид титана (IV) в модификации рутил, расположенный между металлической преформы и компактным рутилом, после естественного охлаждения в печи представляет собой желто – серый или белый мелкокристаллический порошок.

МГТ – модифицирование поверхности рутила методом гидротермальной обработки.

ЭФ – электрофоретическое осаждение коммерческих порошков анатаза.

УФ – ультрафиолетовое излучение.

ПКС – пористое кварцевое стекло.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Проблема загрязнения воздуха и воды в крупных городах и промышленных агломерациях с каждым годом приобретает все большую важность. Перспективным способом удаления органических загрязнений является метод фотокаталитического разложения органических загрязнителей в присутствии высокодисперсных полупроводниковых оксидов – TiO_2 , ZnO – под действием ультрафиолетового излучения (УФ). Широкое применение метода ограничено рядом практических сложностей, например, наиболее эффективное применение фотокаталитических материалов достигается при использовании их в форме высокодисперсных нанопорошков, суспендируемых в очищаемой среде. В данном случае

достигается максимальная удельная площадь поверхности фотокатализатора, доступность для УФ излучения и эффективный контакт каталитически активной поверхности с разлагаемыми органическими соединениями. Однако, применение фотокатализаторов в виде высокодисперсных порошков связано с технологически сложной задачей по их отделению от очищаемого раствора после завершения процесса, а также принципиальной невозможностью очищать таким образом воздух. Для решения данной задачи используются два основных подхода: получение фотокаталитических материалов в виде пленок с высокой удельной площадью поверхности (мезопористых пленок) или высокодисперсных фотокатализаторов, нанесенных на инертные носители. Создание фотокатализаторов в виде мезопористых пленок представляет собой технологически сложный длительный процесс и требует применения дорогостоящих вспомогательных материалов (титаносодержащие прекурсоры, органические ПАВ и растворители). Процесс формирования мезопористой фазы высокочувствителен к условиям проведения синтеза и может занимать значительное время, что делает его применимость крайне ограниченной. Использование высокодисперсных фотокатализаторов требует решения задач по подбору подходящего инертного носителя и разработки методов закрепления катализатора на его поверхности.

Для закрепления высокодисперсных катализаторов на поверхности носителя используются методы физической адгезии, припекание при повышенной температуре или за счет введения вспомогательных связующих добавок. Недостатками перечисленных методов являются низкая плотность нанесения дисперсного фотокатализатора, изменение физико-химических свойств фотокатализатора при высокой температуре, снижение фотокаталитической активности вследствие деактивации поверхности осаждаемым связующим. Поэтому поиск и разработка методов по созданию эффективных материалов, обладающих собственной фотокаталитической активностью или пригодных для закрепления на них фотокатализаторов,

является чрезвычайно востребованной для дальнейшего практического развития фотокаталитической очистки воды и воздуха. Наиболее перспективным представляется использование в качестве носителя керамических материалов на основе диоксида титана или оксида цинка, обладающих собственными фотокаталитическими свойствами.

Среди методов получения механически прочных носителей с развитой поверхностью из TiO_2 , по своим возможностям выделяется подход окислительного конструирования тонкостенной керамики (*ОКТК*) или окислительное конструирование (*ОК*), который позволяет создавать керамические монолитные изделия сложной формы прямым одностадийным окислением исходных металлических преформ с сохранением их геометрии. Применение *ОК* позволяет получать, тонкостенные (толщина стенки порядка 100 мкм и менее) сотовые керамические блоки, монолитные волокнистые керамические фильтры, газопроницаемые пластины и другие структурированные керамические изделия, которые имеют развитую физическую поверхность, высокие газодинамические характеристики и полностью состоящие из диоксида титана. Подробно изучены изменения в металлической заготовке в процессе окисления, исследованы особенности микроструктуры рутила в зависимости от предыстории исходного титана, построена математическая модель, описывающая физико-химические процессы окисления титана, а также разработаны методы получения сотовых и волокнистых керамических изделий разнообразных дизайнов и форм.

В тоже время не исследовано влияние условий проведения химической реакции окисления (температуры, времени) на свойства образующегося компактного оксида титана. Особый интерес представляет реакционная способность полученного ОК рутила, его способность вступать в реакцию с образованием фотокаталитически активных соединений и формированием на поверхности оксидной керамики наноструктурируемых покрытий.

Таким образом, подход *ОК* может предоставить принципиально новые уникальные возможности для создания активных фотокаталитических

элементов или их компонентов для использования в установках очистки воды и воздуха от органических загрязнений.

Данная работа направлена на изучение процесса формирования компактного диоксида титана в окислительно-восстановительной реакции титана с кислородом и исследование реакционной способности получаемого компактного диоксида титана. Для этого проведено исследование процесса полного окисления металлических преформ разной мерности, выявлены кинетические особенности, их влияние на структуру и свойства оксида титана, получаемого на различных этапах процесса и разработка новых подходов к созданию керамических материалов, применимых в фотокатализе. В литературе практически не встречаются работы, посвященные получению фотокаталитически активной керамики химической модификацией компактного рутила. Проведение такого исследования является актуальным и необходимым для решения ряда фундаментальных и практических задач.

Цель работы:

получение фотокаталитически активной керамики и изделий на её основе методами химической модификации поверхности рутила с применением подхода окислительного конструирования.

Для достижения поставленной цели в ходе работы решались следующие

Задачи исследования:

1) Изучение возможности получения методом ОК компактного рутила, обладающего собственной фотокаталитической активностью:

- Установление кинетических закономерностей окисления титана в оптимальных режимах;
- Исследование закономерностей изменения структуры и свойств компактного оксида титана, полученного на различных этапах процесса окисления;

- Подбор условий ОК для получения рутила с различной газовой проницаемостью.

2) Исследование фотокаталитической активности компактного ОК-рутила разной мерности;

3) Выбор, обоснование способа и проведение химической модификации поверхности рутила с целью повышения её фотокаталитической активности;

4) Исследование фотокаталитической активности образцов рутила разной мерности с модифицированной поверхностью.

Научная новизна

- При определении кинетики процесса ОК установлена взаимосвязь между экспоненциальной зависимостью, описывающей процесс окисления титановой преформы с параболической зависимостью, описывающей кинетику образования тонких слоев диоксида титана. Кинетическая экспоненциальная закономерность образуется суперпозицией параболических зависимостей.

- Изучены особенности микроструктуры рутила, получаемого окислением титановых образцов разной мерности.

- Установлены закономерности формирования микроструктуры компактного рутила и его пористости в процессе роста по всей толщине образцов в зависимости от времени и температуры синтеза. Максимальная пористость рутила достигается в течение 40 суток при 875 °С и 130 суток при 750 °С.

- Изучены закономерности изменения газовой проницаемости рутила, в зависимости от времени и температуры синтеза. На протяжении всего окисления титановых образцов при различных температурах наблюдали чередование уменьшения и увеличения значений коэффициентов газовой проницаемости образовавшегося слоя оксида. Изменение коэффициентов газовой проницаемости коррелирует с изменением пористой структуры компактного рутила.

- Исследование газовой проницаемости компактного рутила для различных газов показало, что размер пор находится в интервале 5-30 нм и прохождение газов через компактный оксид подчиняется кнудсеновскому механизму.
- Установлено, что поверхность диоксид титана, получаемого ОК, в большинстве случаев не обладает собственной фотокаталитической активностью.
- Установлено, что рутил, синтезированный окислением титанового войлока, и полученные ОК волокнистые керамические образцы с удельной поверхностью до $50 \text{ м}^2/\text{г}$ обладают собственной небольшой (9%) фотокаталитической активностью в реакции разложения O_3 .
- Разработан гидротермальный способ модификации поверхности компактного рутила. Гидротермальный синтез фотокаталитически активных фаз на поверхности керамики протекает через формирование фазы титаната натрия с последующим переходом его протонированной формы в фазы анатаза и брукита. Показано, что для возникновения фотокаталитической активности достаточно проведения двукратной гидротермальной обработки поверхности.
- Установлено, что волокнистые образцы из рутила с поверхностью, модифицированной гидротермальным способом, показывают эффективную фотоактивность (78%) в реакции разложения O_3 .
- Разработан способ нанесения высокоплотных покрытий методом электрофоретического осаждения из спиртовых суспензий дисперсных фотокаталитически активных материалов на поверхности частично окисленных двухфазных образцов рутил/титан с электропроводящей металлической основой и электропроводных образцов состава TiO_{2-x} , обработанных в вакууме при высокой температуре.

Практическая ценность и теоретическая значимость

Исследована кинетическая экспоненциальная зависимость, описывающая процесс формирования толстых слоев компактного рутила в процессе ОК.

Подобраны оптимальные условия для создания однофазных и двухфазных керамических изделий из рутила методом ОК, обладающих собственной фотокаталитической активностью или являющихся инертными носителями для фотоактивных катализаторов.

Установлено влияние условий проведения процесса окисления на структуру и газовую проницаемость образующегося компактного оксида титана. На основании прогнозирования свойств исходного оксида были определены условия использования его в качестве фильтров и реализован процесс гидротермической и электрофоретической модификации поверхности керамических изделий.

Изучены особенности химического модифицирования поверхности рутила двухстадийной гидротермической обработкой. Получены высокоплотные покрытия дисперсными фотокаталитически активными материалами поверхности образцов рутила методом электрофоретического осаждения из спиртовых суспензий. Создан волокнистый керамический блок из диоксида титана в модификации рутил, обладающий более высокой фотоактивностью (78%) в реакции разложения O_3 по сравнению с фотоактивными дисперсными порошками TiO_2 известных марок (P-25 «Degussa» (25%) и «Тиокрафт» (22%)).

Основные положения, представляемые к защите

1) Экспоненциальная зависимость, описывающая процесс окисления титана является суперпозицией множества параболических зависимостей, отвечающих элементарным актам образования слоёв рутила.

2) Получение компактного диоксида титана в модификации рутил, микроструктура, плотность, микротвердость и газовая проницаемость контролируются по кинетической кривой окисления.

3) Микроструктура поверхности и в объеме синтезируемого компактного диоксида титана связана с размерностью исходного металлического образца, и задается параметрами процесса ОК, которые определяются участком кинетической кривой, в точке завершения.

4) Установлено, что изменение газовой проницаемости компактного рутила зависит от температурно-временных характеристик процесса окисления титана. Диффузия газов через компактный рутил подчиняется кнудсеновскому механизму.

5) Компактный диоксид титана, получаемый ОК, способен вступать в химическую реакцию с образованием на поверхности титанатов, дальнейшее химическое превращение которых приводит к образованию новых оксидных фаз.

6) В результате химической модификации поверхности образцов компактного рутила двухстадийной гидротермальной обработкой или электрофоретическим осаждением готовых фотокаталитических материалов достигается увеличение фотокаталитической активности керамического композита.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Теоретические основы окисления металлов

Существует много механизмов окисления металлов, где движущей силой процесса может быть как электрическое поле, так и концентрационный градиент, а скорость окисления может определяться скоростью переноса ионов или электронов либо через поверхность раздела металл-оксид, либо через саму оксидную пленку, либо через поверхность действия поверхностной реакции.

На первый взгляд взаимодействие металла с окислителем имеет простую химическую реакцию:



Но процесс в действительности существенно сложнее. Это связано с некоторыми особенностями окисления металлов. Дело в том, что на поверхности металла оксидная плёнка по мере ее роста все более изолирует этот металл от кислорода. Поэтому скорость роста пленки управляется часто не химической реакцией, а от передвижения металла (наружу) или кислорода (внутри) через плотную пленку, то есть скорость окисления управляется физическим процессом. Согласно теории Эванса [1] существуют две причины, которые вызывают преобладание движения ионов металла через пленку по сравнению с движением кислорода вглубь пленки.

Первая причина связана с тем, что при адсорбции атомов кислорода на наружной поверхности оксида они приобретают электроны от металла, превращаясь в отрицательно заряженные ионы. В результате возникает электронное поле, которое поддерживает движение катионов наружу, так как металл остается заряженным положительно.

Вторая причина заключается в существовании градиента концентрации, так как пленка вблизи наружной поверхности обогащена кислородом. Вследствие обеих этих причин катионы металла передвигаются преимущественно наружу, что приводит к образованию нового слоя оксида. По мере утолщения пленки градиент поля уменьшается, и в определенной

области толщин он падает до такого низкого значения, что движение практически прекращается.

Металлы, у которых в результате химического взаимодействия образуются сплошные пленки, процесс окисления лимитируется диффузией реагентов через пленку, и по мере утолщения пленки рост ее замедляется. Поэтому дальнейшее протекание реакции при образовании компактного слоя оксида возможно лишь в том случае, если реагирующие компоненты, или один из них, способны диффундировать через оксидный слой.

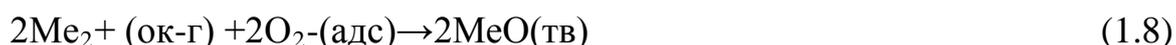
Ещё одним необходимым условием, высказанным Пиллингом и Бедворсом [2], является то, что компактная беспористая пленка образуется в том случае, если возникающий оксидный слой обладает большим молекулярным объемом, чем атомный объем окисляющегося металла (но не более чем на 15%).

Например, в случае окисления титана соотношение молярных объемов металла и оксида равно 1,76, что позволяет образовать на окисляемой поверхности сплошную твердую пленку, затрудняющую доступ одного или обоих реагентов к фронту реакции. В наиболее общем виде эту проблему можно рассмотреть на основе теории абсолютных скоростей реакции [3,4].

Для случая переноса вещества через слой оксида на поверхность металла в качестве наиболее легко активируемых частиц естественно рассматривать точечные дефекты решетки оксида – атомы (или ионы) в междоузлиях и вакантные узлы решетки [5]. Энергия этих частиц повышена по сравнению с энергией частиц, находящихся в нормально заполненных узлах решетки.

Металлы могут образовывать и пористую оксидную пленку, которая сама по себе не является для реагентов диффузионным твердофазным барьером. В таких случаях реакция лимитируется процессами, протекающими на границах фаз.

На основании выше изложенных условий процесс окисления металлов кислородом можно представить в виде следующих стадий [6]:



Выше приведено семь стадий процесса. При этом стадии (1.2), (1.7) и (1.8) осуществляются на поверхности оксид – газ, (1.3) и (1.4) – на поверхности металл-оксид, а на стадиях (1.5) и (1.6) происходит диффузия катионов и электронов через слой образующегося оксида. Надо также иметь в виду, что при образовании тонких пленок извлечение катионов из оксида во взаимодействии (1.8) происходит под действием электрического поля [7].

Существует ряд теорий для описания процесса окисления металлов, в которых применяются различные временные законы.

При изучении механизма переноса в оксидных слоях применяется рабочая гипотеза, выдвинутая Вагнером [8, 9]. Она была разработана для объяснения кинетики роста толстых оксидных слоев.

Теория Вагнера допускает, что перенос вещества через слой оксида должен осуществляться в виде ионов и электронов под действием, с одной стороны, градиента концентрации, возникающего из-за изменения состава оксида по мере удаления от поверхности раздела металл – оксид и приближении к поверхности раздела оксид – газ; с другой под влиянием градиента электрического потенциала, возникающего из-за различной концентрации зарядов, в особенности на границе раздела.

При относительно толстом слое оксида градиент потенциала невелик, и влияние оказывает лишь градиент концентраций. Также Вагнер предполагает, что диффузия значительно облегчена наличием дефектов в решетке оксида.

Таким образом, теория Вагнера применима лишь в том случае, когда скорость окисления определяется явлениями диффузии, что наблюдается лишь при высоких температурах. Кроме того, в теории Вагнера принимается, что диффузия катионов и анионов является равноценной. В новейшей литературе это допускается не всегда.

Теория Вагнера неприменима для процессов окисления при низких, а иногда и при высоких температурах. Она не оправдана также в тех случаях, когда механизм процесса окисления определяется как градиентом химического потенциала вакансий соответственно ионов и электронов, так и возникающим диффузионным двойным электрическим слоем при переносе вещества через окисный слой (преимущественно в тонких слоях). В таких случаях процессы окисления описываются теорией окисления металлов Мотта и Кабреры [10, 11], которая значительно развита в работах Энгеля, Хауффе и Ильшнера [12-14].

По теории Кабрера и Мотта окисный слой возникает при таких низких температурах, что диффузия ионов через плёнку затруднена. В этом случае электроны металла могут проходить через ещё тонкий слой оксида вследствие туннельного эффекта, либо в результате термоионной эмиссии и на внешней поверхности плёнки реагировать с кислородом. В таком случае очень быстро возникает слой хемосорбированного кислорода, а в оксиде формируется значительное электрическое поле. Это поле способствует миграции положительных ионов к поверхности раздела оксид – газ [15,16].

В противоположность тому, что происходит при наличии толстых слоёв, где градиент концентрации играет основную роль, для тонкой плёнки основным фактором роста градиент потенциала, т.е. причиной переноса вещества через плёнку является электрическое поле [17].

Недостатком этой теории является то, что она пренебрегает содержанием объёмных зарядов [5].

Для описания процесса окисления металлов в практике используется ряд кинетических законов, которые можно представить уравнениями [17, 18-20].

а) Закон прямой логарифмической зависимости:

$$Y = K_1 - \lg(B\tau + l) \quad (1.10)$$

б) Закон обратной логарифмической зависимости:

$$\frac{K_2}{Y} = A - \lg \tau \quad (1.11)$$

в) Линейный закон:

$$Y = K_3 \cdot \tau \quad (1.12)$$

г) Параболический закон:

$$Y^2 = K_4 \cdot \tau \quad (1.13)$$

д) Кубический закон:

$$Y^3 = K_5 \cdot \tau \quad (1.14)$$

Где Y - прирост массы на единицу поверхности, или толщина оксидной пленки; τ - время окисления; A, B, K_1-K_5 - константы. Константы K_1-K_5 более или менее зависят от температуры, в некоторых случаях от давления и всегда от природы металла [20].

Каждому наблюдаемому временному закону соответствует определенный промежуточный механизм образования пленки или оксида, контролирующий процесс в целом.

Логарифмический и обратнологарифмический законы характерны для низких температур [21]. Для объяснения логарифмических законов скорости был выдвинут ряд теорий, основу которых составляют разные механизмы, определяющие скорость реакции, например, перенос электронов или ионов под действием электрических полей в самой оксидной пленке или в перпендикулярном ей направлении, хемосорбция, образование в пленках полостей.

При высоких температурах многие металлы следуют параболической временной зависимости окисления [19]. Подобный процесс может

охватывать и равномерную диффузию одного или обоих реагентов через растущую плотную оксидную плёнку в соответствии с механизмом окисления, предложенным Вагнером [22].

В отличие от логарифмического и параболического уравнений скорости, для которых скорость реакции убывает со временем, скорость линейного окисления постоянна во времени и, таким образом, не зависит от количества уже прореагировавшего газа или металла [19]. Если зависимость линейная, то скорость окисления лимитируется процессом или реакцией на поверхности или на фазовой границе.

В области средних температур временная зависимость скорости окисления металлов во многих случаях выражается кубическим уравнением [21]. Реакции окисления, протекающие в соответствии с кубическим законом, являются промежуточными между логарифмическими и параболическими. Этот закон часто справедлив в течение некоторых ограниченных интервалов времени и при высокотемпературном окислении металлов или сплавов, состав окисного слоя на которых меняется со временем [19].

Для многочисленных реакций окисления эмпирически показано, что константы скорости окисления при постоянном давлении кислорода в окружающей среде зависят от температуры. Эта температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса [17, 19, 20]:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.15)$$

Где E - энергия активации; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; K_0 - предэкспоненциальный множитель. Скорость окисления при прочих равных условиях будет также иметь экспоненциальную зависимость от температуры [21]:

$$V = \frac{dY}{d\tau} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.16)$$

Обобщение данных по окислению металлов свидетельствует о том, что для тонких пленок преобладают логарифмические и кубические зависимости

их толщины от времени, для толстых – параболические и линейные. [17] В зависимости от глубины протекания процесса окисления, один механизм может постепенно переходить в другой. То есть, в зависимости от времени и температуры окисления металла.

1.2. Кинетика и механизм окисления титана на воздухе и в кислороде.

1.2.1. Кинетика окисления титана в кислороде.

Окислению титана посвящено большое количество работ. Например, исследованиями [17, 19, 20, 23-29] были определены следующие кинетические зависимости при различных температурах окисления титана: логарифмическая, кубическая, параболическая и линейная.

Скорость окисления титана в кислороде в интервале температур 20-550 °С изучали Александер и Пиджен [23]. Ими установлен логарифмический характер поглощения кислорода до температуры 350 °С. Этот результат был подтвержден Уобером, Стерди и Вайсом [24]. Логарифмическая зависимость при температуре ниже 400 °С также описывается Еременко [30], Кофстадом и Хауффе [25-26].

Кофстад и Хауффе [25] показали, что в интервале температур 250-300 °С окисление протекает в соответствии с логарифмической зависимостью, а при 350-600 °С логарифмическое окисление сменяется параболическим или приближенно кубическим.

Кубашевский и Гопкинс [17] считают, что получающиеся при окислении титана в интервале температур 300-500 °С пленки несколько толще, чем это должно быть в том случае, если бы их рост объяснялся переносом вещества под действием электрического поля. Авторы [17] исходят из предположения об образовании микрополостей на поверхности раздела металл-оксид, то есть придерживаются теории Эванса [1], согласно которой скорость образования пленки определяется переносом ионов через тонкую окисную пленку.

При температуре около 600 °С Мортон и Болдуин [27] обнаружили также кубическую зависимость, однако, по данным Кофстада и Хауффе, она существует в течение весьма ограниченного времени, сменяясь на параболическую.

Для объяснения кубической зависимости скорости окисления титана от времени при 350-600 °С Кофстад и Хауффе выдвинули гипотезу о том, что контролирующей стадией процесса в этом случае является диффузия кислорода, причем скорость диффузии уменьшается с ростом концентрации кислорода в титане [25].

При температурах выше 600-700 °С окисление протекает по параболическому закону, а после длительного времени приобретает приближенно линейный характер [19]. К параболической зависимости пришли также авторы, исследовавшие окисление титана в интервале температур 500-700 °С [31] и даже при окислении металла до 850 °С [26, 32]. В этом температурном интервале (550-850 °С) применим обычный вагнеровский механизм.

Дженкинс [28, 32] описал окисление чистого и промышленного титана в интервале температур 650-950 °С. В этих интервалах окисления за параболическим участком следует участок линейного роста. Длительность первого периода окисления уменьшается с увеличением температуры окисления. При этом, на первой стадии процесса окисления при температурах свыше 650 °С образуется прочно прилегающая к металлу тонкая окисная пленка, сквозь которую благодаря существованию анионных вакансий диффундирует кислород; реакция окисления развивается на поверхности раздела металл – оксид.

Согласно данным Дженкинса, этот период соответствует параболическому закону роста пленки, он продолжается до тех пор, пока пленка не достигнет некоторой определенной толщины (примерно 6.5-10.3 мм). Иными словами, с повышением температуры продолжительность этого периода уменьшается. По достижении указанной толщины пленка

скалывается и становится пористой, что облегчает доступ кислорода к поверхности металла и означает наступление линейного закона окисления. Оксидный слой состоит только из рутила, а слой под ним представляет собой твердый раствор кислорода и азота в титане [33].

Согласно с опытными данными в работе [30] по окислению магнийтермического титана, при температурах 650-1000 °С окисление протекает по линейному закону, и только в начале окисления наблюдаются отклонения от этой закономерности. Отклонение от линейного хода в начале окисления объясняется большой растворимостью кислорода в металле.

Рентгенографическое исследование [30] показало, что оксид представлен в виде рутила. Микроструктурным исследованием установлено, что оксид очень порист и в нем имеются трещины, расположенные параллельно поверхности образца. Появление этих трещин связано с возникновением напряжений при переходе титана из металла в оксид и сопровождается уменьшением его плотности. Измерение плотности оксида также показало, что она содержит много пор, так как измеренная плотность всегда была ниже (3.44-4.15 г/см³), чем плотность компактного оксида (4.2 г/см³).

Автором [30] были сделаны наблюдения, которые объясняют механизм образования оксида при высокотемпературном окислении образцов. Исследованиями показано, что оксид растет на поверхности раздела оксид – металл (изнутри, а не с внешней поверхности) и, следовательно, процесс обусловлен диффузией кислорода через слой оксида. Об этом свидетельствует тот факт, что все дефекты поверхности металлического образца (царапины и прочее) сохранялись на внешней поверхности оксида, даже если она имела большую толщину. Кроме того, при окислении образца почти на всю глубину на всех стадиях окисления сохранялся полный контакт между оксидом и металлической основой.

Рентгенографическое исследование оксида показало, что независимо от внешнего вида оксид всегда состоял только из рутила. Рентгенограммы, полученные как от наружного, так и от внутреннего слоя, всегда показывали

присутствие только рутила. Ни в одном случае не были обнаружены низшие оксиды титана (Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , TiO) [30].

Оценивая полученные результаты по окислению титана в чистом кислороде, автор [30] приходит к выводу о том, что, поскольку оксид проницаем для кислорода, и образование ее идет на границе металл – оксид, определяющим в кинетике окисления титана является диффузия кислорода вглубь металла.

Кофстад [19] установил, что длительность стадии линейного окисления тем меньше, чем выше температура, причем при $1200^\circ C$ линейная стадия уже не обнаруживается.

Стрингер [34, 35] высказал предположение о том, что снижение скорости окисления при таких условиях связано с диффузией газообразного кислорода через пористый оксид, и она является лимитирующей стадией для данного процесса. Им была предложена модель, в соответствии с которой поры создаются винтовыми дислокациями. Такая модель предполагает, что после длительного окисления в предельном случае процесс протекает по линейному закону.

В противоположность такому механизму, Кофстад с группой установили [26, 36], что замедление окисления можно увязать со спеканием и ростом зерен в окисле, идущим от наружной поверхности оксида.

Подобный рост уплотняет наружный слой оксида, что, вероятно, делает его диффузионным барьером и вызывает замедление скорости реакции. Чем выше температура, тем важнее учитывать рост зерна. Зерна растут по направлению к поверхности оксида. Подобное спекание и рост зерна свидетельствуют о том, что при высоких температурах становится важной и подвижность атомов титана в рутильном слое, и его двуокиси.

Кофстад и Хауффе [25] на основании собственных данных и результатов исследований различных авторов составили таблицу кинетических законов, проявляющихся при термическом окислении титана в кислороде (таблица 1).

Таблица 1 – Характер кинетических законов окисления титана в кислороде при различных температурах и времени окисления [25]

Окисление	Температура опыта, °С				
	До 350	350-650	650-850	850-1000	Выше 1000
Кратковременное	Логарифмический	Кубический	Параболический	Линейный	Параболический
Длительное	Кубическое	Параболический	Линейный (окисный слой периодически растрескивается)	Линейный (рыхлый оксид)	Параболический
				Кинетика окисления сильно зависит от наличия примесей	

Анализ данных о закономерностях окисления титана при разных температурах показывает, что различие типов кинетических кривых связано не только с температурным фактором. Здесь главную роль играют характер и механизм окисления, а также состав и кристаллическое строение окислов, образующихся на поверхности металлов.

Изменение давления кислорода мало влияет на скорость окисления [30]. С помощью уравнения Аррениуса для температурной зависимости константы скорости окисления K была вычислена энергия активации, которая в интервале 350–600 °С составляет 108.94 кДж/моль; для температур выше 700 °С значение энергии активации достигает 198.61 кДж/моль [30].

Большинство исследователи [25, 26, 28, 30, 32, 37, 38] утверждают, что в процессе окисления титана, по крайней мере до 1000 °С, преимущественную роль играет диффузия ионов кислорода через оксид.

Авторы работ [36, 39] считают, что при всех температурах роль диффузии ионов титана незначительна.

Признаки преимущественной диффузии ионов титана через оксид при окислении выше 1000 °С были обнаружены в исследованиях [38-40].

Признаки диффузии катионов наблюдались и при более низких температурах [41]. Кубашевский и Гопкинс также склоняются к выводу о важной роли диффузии ионов титана [17].

В работе [42] получены доказательства о преимущественной роли диффузии ионов титана, что позволяет авторам считать диффузию металлических ионов одним из основных факторов, контролирующих образование оксида при окислении титана. Авторы изучали рост оксидных слоев в процессе окисления относительно исходной поверхности титана.

Из результатов следует, что начальный параболический и линейный законы окисления определяют рост слоев, образовавшихся вне первоначальных габаритов образца. Переход к третьему закону окисления при 900 и 1000 °С обусловлен появлением и ростом расположенного ниже первоначальной поверхности титана внутреннего слоя, образование которого связано с проникновением кислорода через оксид. Рост внутреннего слоя в исследованном интервале времени протекает по линейному закону.

Таким образом, можно сделать вывод, что процесс окисления титана обусловлен встречной диффузией титана на поверхность раздела оксид/газ и кислорода на поверхность раздела металл/оксид. Однако величины энергии активации диффузии этих двух ионов, вероятно, неодинаковы, так что относительная доля указанных выше диффузионных процессов есть функция температуры [42].

На основании работ, проведенных с использованием меченых атомов, большинство исследователей приходит к выводу о том, что при температурах ниже примерно 900 °С превалирует диффузия кислорода, тогда как при более высоких температурах процесс окисления осуществляется в большей мере за счет диффузии ионов титана [19].

Приведенные сведения о кинетических закономерностях окисления титана свидетельствуют о том, что в настоящее время нет общепринятой и установившейся теории, объясняющей механизм его протекания.

1.2.2. Окисление титана на воздухе.

Большое значение имеют результаты исследований кинетики окисления титана на воздухе [19, 21, 30, 42-46]. Авторами [29, 30,] показано, что заметных различий в характере окисления титана в кислороде и на воздухе в начальный период не наблюдается. При окислении титана на воздухе в интервале температур 250-700 °С скорость окисления подчиняется параболическому закону [41]. При окислении воздухом при температурах 700-1000 °С форма кинетических кривых и вид кинетических закономерностей аналогичны тем, которые получены при окислении титана в чистом кислороде; однако степень окисления на воздухе меньше, чем в кислороде. В оксиде, полученном окислением титана на воздухе и в кислороде при температурах ниже 1100 °С, постоянные решетки рутила одинаковы [30].

При окислении при более высоких температурах на воздухе титан поглощает значительно больше газов, чем при окислении в кислороде. При температуре выше 1150 °С окисление титана протекает на воздухе быстрее, чем в кислороде [47]. Процесс осложняется тем, что при высокотемпературном окислении титана на воздухе металл реагирует не только с кислородом, но и с азотом.

Установлено [47, 48], что в процессе высокотемпературного окислений воздухом азот входит в кристаллическую решетку рутила. При этом для сохранения электронейтральности два иона азота N^{3-} замещают три иона кислорода O^{2-} , что приводит к образованию дырчатой структуры и увеличению элементарной ячейки. Образование рутила с дефектной решеткой (наличие пустых мест по кислороду) облегчает диффузию ионов титана к наружной поверхности слоя окисла и диффузию кислорода вглубь окисного слоя, что способствует более быстрому окислению титана. Именно этим авторы [47] объясняют тот факт, что окисление титана при температуре выше 1150 °С протекает на воздухе быстрее, чем в кислороде.

Однако по вопросу о скорости окисления титана в кислороде и на воздухе единого мнения в литературе нет. Кроме вышеприведенных данных, имеется также утверждение [49, 50] о том, что окисление при 1200 °С в чистом кислороде протекает значительно быстрее, чем в воздухе, а скорость окисления при 1000 °С в обоих случаях оказывается практически одинаковой.

Существуют также разные точки зрения на механизм окисления титана в воздухе. Авторы [26, 28, 32, 36] считают, что во время действия параболического закона контролирующей стадией процесса окисления титана на воздухе и в кислороде является диффузия ионов кислорода через оксид рутильной модификации. Вместе с тем исследователями [41, 42, 51] утверждается и противоположное мнение о том, что контролирующей стадией процесса окисления в данных условиях является диффузия ионов металла через оксид.

1.3. Термодинамические и кинетические закономерности процесса синтеза рутила, полученного Окислительным Конструированием.

1.3.1. Технологии получения рутила.

Изделия на основе рутила могут быть изготовлены с применением различных технологий, выбор которых зависит от области применения и определяется требованиями к микроструктуре и свойствам материала.

Применение рутила в различных областях производства. Благодаря своим уникальным свойствам рутил находит широкое применение в различных областях промышленности при производстве пластика, синтетических волокон и тканей, лакокрасочных материалов, бумаги и картона, фармацевтических препаратов и косметики, продуктов питания, катализаторов, электро- и фотокерамики, в том числе широкое применение в солнечных батареях, в качестве флюсового компонента для электросварки. Порошкообразный рутил нашел широкое применение в качестве пигмента для красителей в лакокрасочной промышленности, для защиты от

ультрафиолетовой радиации, для придания высокого отбеливающего и укрывистосного заглушающего эффекта [52]. Он имеет белый цвет и, наряду с его инертностью и безвредностью, рутил становится практически незаменимым в этой области производства веществом (титановые белила, производство пластмасс, ламинированной бумаги и т.п. [53-55]).

Эти же качества позволяют использовать его в пищевой промышленности в качестве безопасной красящей добавки. Отсутствие токсического влияния на организм и особые физические свойства позволяют применять рутил при производстве зубной пасты, косметических кремов, и т.п. [52].

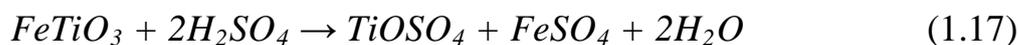
Рутил также обладает высокими значениями показателей диэлектрической проницаемости, что делает его незаменимым при изготовлении конденсаторной керамики и пьезоэлементов. Диоксид титана чистотой 99,999% Марки ОСЧ 7-5, который применяется в качестве эталона чистоты, в производстве оптически прозрачных стекол, в волоконной оптике, радиоэлектронике, для пьезокерамики, в медицинской промышленности и т.д. [52]

Промышленное получение порошка рутила.

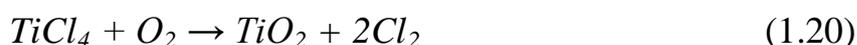
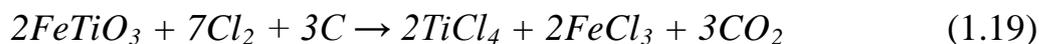
Промышленное производство искусственного рутила основано на обогащении природного сырья. В настоящее время известно много способов используемых для получения искусственного рутила, содержащего 93-98% TiO_2 в наиболее востребованных модификациях (анатазной и рутильной). Так наиболее распространенными способами являются сернокислотный и хлорный, которыми получают пигментный диоксид титана [56]. Рутильные сорта предпочтительнее при производстве лакокрасочных материалов, пластмасс, косметики. Анатазные пигменты находят свое применение при выпуске бумаги, резины и мыла. Ведущая роль диоксида титана в группе белых пигментов (цинковых и свинцовых) обусловлена комплексом его свойств: высокой дисперсностью, химической инертностью, укрывистостью,

термо-, свето- и атмосферостойкостью. Пигменты диоксида титана производятся по двум технологическим схемам: сульфатной и хлорной. [52].

Сульфатный способ был внедрен в промышленность в 1931 г. для производства анатазной формы диоксида титана, и позже, в 1941 г., — рутильной формы. В этом способе концентрат, содержащий титан, растворяется в серной кислоте, образуя растворы сульфатов титана, железа и других металлов. Затем, в результате ряда химических реакций, включающих в себя химическое восстановление, очистку, осаждение, промывание и кальцинацию, образовывается базовый диоксид титана с необходимым размером частиц. Кристалльное строение (анатазная или рутильная форма) контролируется в процессе ядрообразования и кальцинации.



Хлорный способ был изобретен компанией «Дюпон» в 1950 г. для производства рутильного диоксида титана. Этот способ включает в себя высокотемпературные фазовые реакции. Титаносодержащая руда вступает в реакцию с хлорным газом при пониженном давлении, в результате чего образуется тетрахлорид титана $TiCl_4$ и примеси хлоридов металлов, которые затем удаляются. Высокоочищенный тетрахлоридтитан ($TiCl_4$) подвергается окислению под действием высокой температуры затем окисляют при высокой температуре, в результате чего образуется диоксид титана[52].



Сульфатная технология проще хлоридной, и позволяет использовать более бедные и дешевые руды, но она обычно сопряжена с большими издержками производства, причем строительство предприятий, на которых применяется кислотная обработка, обходиться дороже, чем строительство хлоридных заводов, хотя на последних могут понадобиться хлор-щелочные цеха.

С использованием хлоридной технологии производится более чистый продукт с меньшим диапазоном размеров частиц, однако анатазные пигменты могут быть получены только в ходе хлоридного процесса. По оценке, более половины выпускаемого в мире оксида титана производится с использованием хлоридной технологии [57].

Существует и менее распространенные способы получения, такие как *получение диоксида титана из сфенового концентрата*. В последнее время разработан и опробован ряд новых вариантов технологии, предусматривающих получение пигментных продуктов из сфена. В данном варианте твердую фазу суспензии отделяют от жидкой до наступления момента осаждения из нее соли титана. При этом в осадке остаются сульфат кальция, кремнезем (SiO_2) и неразложившиеся минералы, а жидкая фаза представляет собой титансодержащий раствор, пригодный для прямого выделения титановой соли – $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При термогидролизе раствора СТМ получается пигментный диоксид титана рутильной модификации высших марок. Переработка титановой соли $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ может быть организована на месте ее получения. Титановую соль можно транспортировать с целью переработки и в другие районы. Маточный раствор после выделения соли полностью возвращается на сульфатизацию, вследствие чего существенно снижается расход серной кислоты (до 3.5 – 4.5 т на 1 т диоксида титана)[52].

1.3.2. Подход *ОКТК*, как один из альтернативных методов получения изделий из рутила сплошной формы.

Описанные выше методы получения керамических материалов на основе оксидов металлов связаны со спеканием порошков из этих оксидов. При этом существуют существенные ограничения разнообразия форм конечных изделий, в особенности, когда приходится изготавливать тонкостенные конфигурации. Для избавления от описанных выше недостатков был предложен принципиально новый путь создания

тонкостенной оксидной керамики, основанный на контролируемом окислении металлических преформ. Причем после окислительного процесса для образовавшейся керамики сохраняется форма исходного металла.

Авторами в [58] была поставлена иная задача полностью окислить металл с получением наиболее термодинамически устойчивых оксидов в высших степенях окисления. Для этого был предложен новый подход, получивший название окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК). Суть данного подхода заключается в предварительном формировании из отдельных тонкостенных или волокнистых металлических фрагментов изделий практически любой сложности и последующем прямом окислении этой металлической преформы. В результате происходит образование монолитного керамического изделия, которое сохраняет геометрию исходных металлических фрагментов. Так, например, могут быть получены тонкостенные (с толщиной стенки порядка 100 мкм и менее) монолитные сотовые конструкции для каталитической очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, монолитные керамические фильтры для очистки раскаленных газов, керамические теплообменники, другие тонкостенные и ажурные керамические изделия. Эти изделия характеризуются хорошей механической прочностью, отличаются повышенной химической стойкостью и рядом других ценных свойств[59-61].

В отличие от керамики, полученной спеканием порошков, где всегда добавляются посторонние вещества (растворители, связки и т.д.), оксидные материалы, полученные методом *ОКТК*, химически чисты. Причем их чистота зависит от того насколько чист был исходный металл. Эти материалы имеют так же малую удельную поверхность, что обуславливает их большую химическую инертность. Эти свойства позволяют использовать *ОКТК*-материалы в качестве носителей катализаторов в процессах, где химическая среда и сами катализаторы не должны взаимодействовать с материалом носителя.

Примененный подход оказался прост, эффективен и экономичен. Он практически не имеет отходов и экологически чист (не производит токсичных веществ).

Подход ОКТК для создания изделий из тонкостенной оксидной керамики наиболее исследован применительно к Fe, Ti, Cu и Ni, окисляемым до их высших оксидов: гематита (Fe_2O_3), тенорита (CuO), бунзенита (NiO) и рутила (TiO_2). Для осуществления ОКТК необходимо выполнение определенных условий [58]:

а) В металлической преформе, подлежащей окислению, хотя бы один размер из трех должен быть малым. Иными словами, преформа должна состоять только из дву-, одно- и нуль-мерных металлических фрагментов (рис. 1).

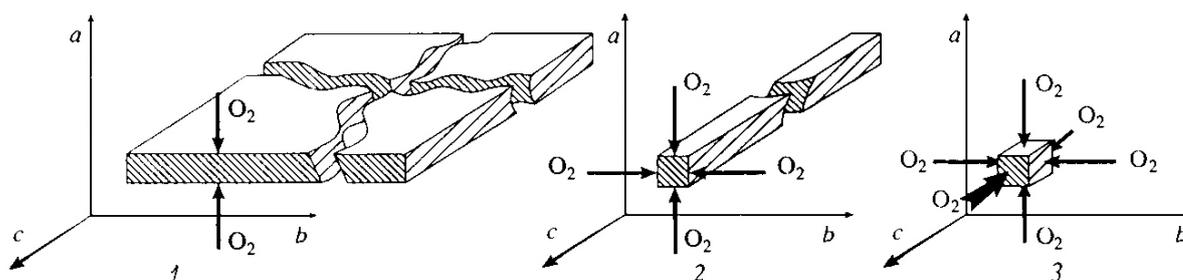


Рисунок 1 – Металлические преформы: 1 – двумерная фольга $a \ll b \sim c$ (толщина a мала, ширина b и длина c велики); 2 – одномерное волокно $a \sim b \ll c$ (a и b – мало, c – велико); 3 – нульмерный кубик $a \sim b \sim c$ (a , b и c – малы).

б) Ко всей поверхности этих фрагментов на протяжении всего процесса должен быть обеспечен достаточный доступ кислорода (обычно из воздуха), в результате чего образуются высшие оксиды металлов.

в) Если нуль-, одно- и двумерные фрагменты металлической преформы имеют физические контакты, то после окисления в местах контактов эти фрагменты спекаются. Образуется трехмерный керамический монолит, сохраняющий геометрическую структуру преформы (сотовую, ажурную и прочие).

г) В процессе окисления должен происходить непрерывный рост

решетки оксида. Образование бездефектной оксидной керамики с сохранением формы исходного металла происходит по диффузионному механизму и требует, чтобы транспорт металла на поверхность сопровождался заполнением освобождающегося пространства атомами кислорода, связывающимися с атомами металла на границе раздела металл/оксид. Поверхностная оксидная пленка является барьером, регулирующим транспорт атомов (катионов) металла на поверхность и атомов (анионов) кислорода внутрь.

д) Образование плотной оксидной керамики происходит для Ni, Fe, Cu, Ti в интервале температур 800-1400 °С в обычной атмосфере. При этом существенное влияние на качество получающегося керамического изделия оказывает парциальное давление кислорода. Однако, условия оптимального диффузионного окисления, включающие температурно-временной режим и состав атмосферы, могут быть индивидуальными для каждого металла. Зачастую, оптимальный процесс окисления протекает при температурах значительно ниже точки плавления металла и осуществляется в один цикл нагревания-охлаждения, хотя некоторые металлы требуют более одного цикла. Один цикл нагревания-охлаждения предпочтительнее по той причине, что термоциклирование частично окисленных преформ, в связи с различием коэффициентов термического расширения различных фаз, часто влечет за собой отслоение оксидного слоя от металла или же приводит к развитию микродефектов. Что приводит к неизбежному ухудшению механических характеристик получающегося керамического изделия [58].

Образующиеся оксидные керамические структуры обладают большими фронтальными и внутренними (геометрическими) поверхностями. А поскольку металлические преформы могут иметь огромное многообразие дизайнов и форм, то становится возможным аналогичное многообразие монолитных керамических продуктов, в отличие от ограниченных дизайнов и форм керамических продуктов, получаемых традиционными способами. Поэтому для получения керамических изделий сложной формы надо

изготовить соответствующие металлические фрагменты, которая и просто сложить их в нужной последовательности, не применяя сварки. После завершения процесса окисления полученной металлической преформы полученное керамическое изделие имеет заданную в металле конфигурацию, но это изделие уже является монолитом, спеченным по всем местам контактов исходных фрагментов [58].

Как уже подробно рассматривалось выше можно выделить два определяющих кинетических процесса образования керамики: транспорт металла на поверхность и транспортом кислорода внутрь. Если атомы кислорода, связывающиеся с атомами металла, заполняют не все пространство, освобождающееся в результате массопереноса металла на поверхность, то в процессе окисления внутри металла образуется щель (рис. 2).

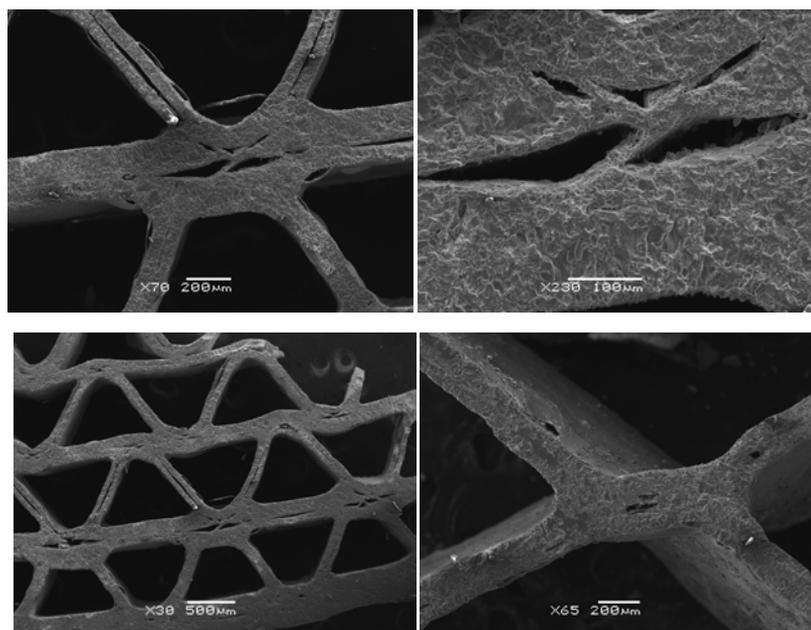


Рисунок 2 – Микрофотографии поперечного среза керамического рутильного блока, полученного методом ОКТК. Виды полостей в стенках монолитного блока [62].

При образовании оксида титана объем заметно возрастает (в 1.8 раза при переходе $Ti \rightarrow TiO_2$). Рассматривая предельный случай для пластины, когда имеет место только транспорт атомов металла изнутри на наружную поверхность оксида и имеется достаточно места для роста решетки оксида

можно ожидать образование плотной регулярной структуры оксида с внутренней щелью, равной по размеру и идентичной по геометрии исходной металлической преформы. А в случае прутка – трубки с внутренним диаметром, равным диаметру исходного прутка. В предельном случае исключительно кислородного транспорта (снаружи внутрь) возможно возникновение разрывов оксидного материала причиной которому служит формирование оксида со значимо большим объемом внутри решетки металла[62].

Качество керамики, получаемой окислением металлов, зависит не только от состава атмосферы и температурно-временного режима, но и от таких факторов, как чистота металла (наличие азота, углерода и других примесей) и истории его получения (горячая или холодная прокатка, количество дислокаций, пор и дефектов решетки, очистка водородом, и т.д.). Все эти факторы могут повлиять на диффузионный баланс металла и кислорода, что в свою очередь приведет к изменению в структуре получаемой керамики[62].

Если окислять методом ОКТК металлические волокна (одномерные металлические фрагменты), то получается другая группа практически важных изделий – фильтры из керамических волокон. Диаметр исходных металлических волокон обычно был 15 мкм и выше.

Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) приводит к оксидным материалам, стенки которых могут иметь внутреннюю щель, что усложняет измерение механических свойств новых керамических материалов. Обычные методы измерения, существующие для непрерывных сред, часто оказываются неприменимыми, что требует создания новых экспериментальных методов и фундаментального теоретического моделирования.

Из вышесказанного можно предположить, что одним из наиболее интересных направлений для получения рутильной керамики является

получение ее в результате применения подхода ОКТК к высокотемпературному (750-1000 °С) окислению титана.

1.3.4. Окисление трехмерных образцов металлов в процессе ОК для исследования физических и структурных особенностей получаемой керамики.

Окислительное Конструирование показало высокую эффективность в изготовлении керамических изделий и получающиеся в процессах ОКТК материалы обладают свойствами, отличными от свойств аналогичных по химическому составу материалов, полученных с применением традиционных технологий. В связи с этим возникла необходимость проведения систематических исследований механизмов и закономерностей формирования структуры оксидов, получаемых окислительным конструированием, а так же изучения их свойств.

Как уже отмечалось выше, при использовании тонкостенной металлической преформы методом ОКТК удается получить керамические материалы с толщиной стенки не более 1 мм. Причем, в последних иногда формируется внутренняя щель или канал. Однако для исследования физических и структурных особенностей получаемой керамики нужны образцы с большими значениями толщины и без внутренних нарушений целостности материала (без щели или канала). Для получения таких образцов керамики были выбраны металлические преформы (трехмерные) с большей толщиной и поставлена серия экспериментов по их окислению. [63]

В результате этих экспериментов было установлено, что продолжительность процессов ОКТК для окисления всей или значительной части массы металлической преформы, необходимы сотни часов и более, а количество кислорода, поглощаемое при этом преформой, достигает нескольких десятков грамм. Для исследования кинетики получаемых массивных окисленных преформ, был выбран классический термогравиметрический метод. Более подробно методика проведения этих

исследований и используемая аппаратура описаны в работе [63]. В результате проведенных экспериментов удалось получить образцы рутила в виде пластин с диаметром достигающим 60 мм и толщиной до 5 мм, необходимых для исследования свойств, структуры и химического состава получаемой оксидной керамики.

Среди важных фактов, установленных в этих экспериментах, выделяется выявленная зависимость веса/толщины образующейся керамики от толщины окисляемой металлической преформы. Поставленная серия экспериментов, в которой были окислены дискообразные титановые преформы одинакового диаметра ($d=60$ мм), но различной толщины ($h_1=7$ мм, $h_2=12$ мм, $h_3=24$ мм) показала, что по истечению одинакового времени окисления (30 суток) и при одной температуре на плоской поверхности преформ получается керамический слой различной толщины (рис. 3). При этом толщина образующегося слоя оксида находится в прямой зависимости от толщины исходного металлического диска [63].

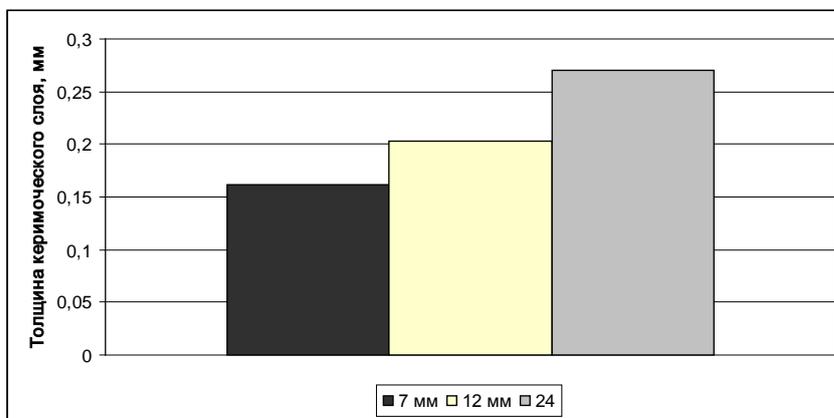


Рисунок 3 – Зависимость толщины керамического слоя от толщины исходной титановой преформы диаметром 60 мм. Время окисления 30 суток[63].

Установленный экспериментальный факт зависимости толщины оксида от толщины металлической преформы явно не согласуется с существующими представлениями о механизме окисления металлов [8, 9, 22]. Однако, как уже отмечалось выше, длительные эксперименты по окислению массивных образцов титана демонстрируют противоположный результат.

Приведённые экспериментальные данные, позволяют предположить об иной природе причины перегиба на кинетической кривой. Кинетика окисления одинаковых по диаметру, но различной толщины титановых дисков приведена на рисунке 4.

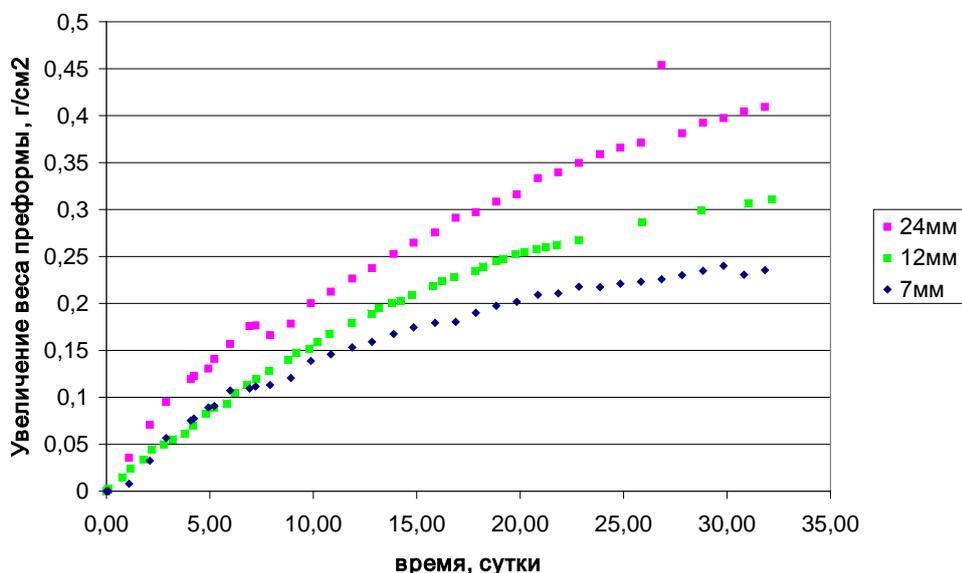


Рисунок 4 – Кинетика увеличения массы, приведенной на единицу площади, титановых преформ при окислении на воздухе при $T=875\text{ }^{\circ}\text{C}$, диаметр преформ $d=60\text{ мм}$ [64].

Рисунок 4 подтверждает, что вес преформы на единицу площади растёт с увеличением толщины металлической преформы. Следовательно, противоречие с теорией Вагнера заключается в том, что в серии данных экспериментов определяющим фактором является не толщина растущего оксида, а толщина металлической преформы.

Для цилиндрической фигуры эта толщина пропорциональна отношению объема к площади (рис. 8).

$$\frac{V}{S} = \left(1 + \frac{h}{d}\right), \text{ при } h \rightarrow \infty, \frac{V}{S} \rightarrow \frac{d}{4} \quad (1.21)$$

Таким образом, толщина оксида определяется удельным объемом окисляемой металлической преформы.

Согласно существующим на данный момент экспериментальным данным, высокотемпературное окисление металлов, и титана в частности,

при малой продолжительности окисления (менее 10 часов) подчиняется параболическому закону, который описывается уравнением:

$$x^2 = k_p \cdot t, \quad (1.22)$$

где x - толщина керамического слоя, k_p - константа параболического процесса, t - время окисления.

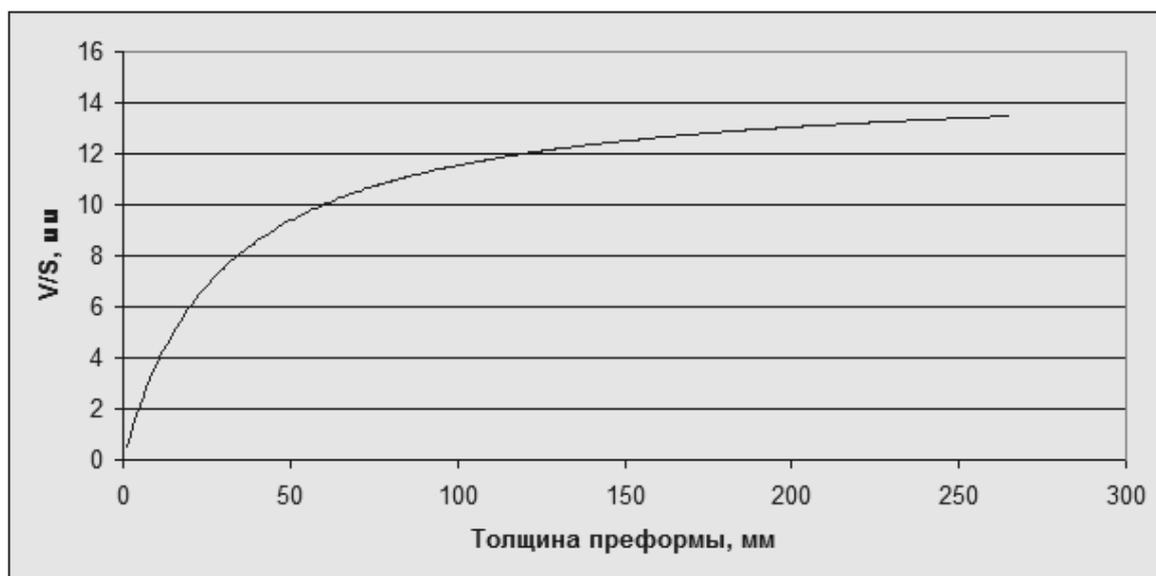


Рисунок 5 – Зависимость удельного объема от толщины для металлических преформ с диаметром $d=60$ мм [64].

В работе [63] были окислены массивные образцы титана, при этом продолжительность эксперимента составляла, как правило, более 40 суток. Окисление образцов проводилось в изотермическом режиме. Окисление при 875°C показало (рис. 6), что протекающий в течении первых 25 суток процесс окисления постепенно ослабевает и, достигая 17% окисления всего металла к 40 суткам (для диска массой 180 г, диаметром 36 мм и толщиной 40 мм), в течение последующих 25 суток практически сходит на нет. При этом прирост массы становится меньше и к времени выдержки образца в печи равном 60 суткам вес преформы практически не меняется.

Более подробное исследование процесса окисления массивных титановых преформ в процессах ОКТК было проделано в работе [63]. В результате математической обработки полученных закономерностей

установлено, что наблюдаемая кинетическая кривая поглощения кислорода титаном подчиняется экспоненциальному закону (рис. 10):

$$X = X_0 [1 - \exp(-k \cdot t)] \quad (1.23)$$

,где X_0 - коэффициент (г), t - время, k - константа скорости процесса.

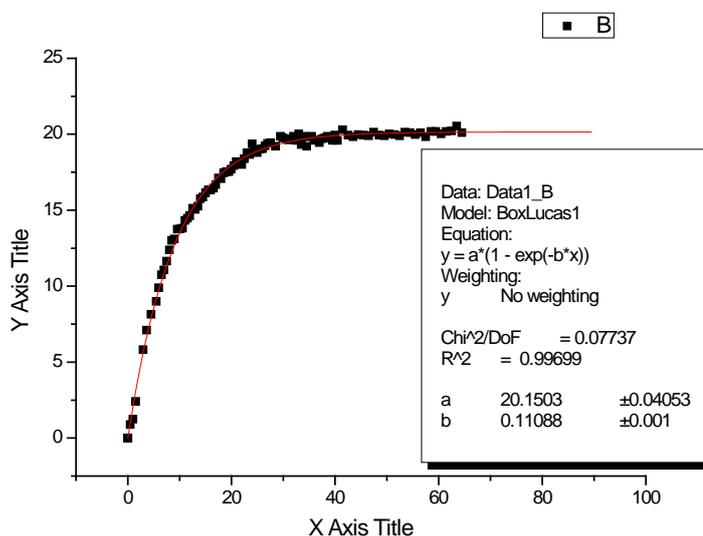


Рисунок 6 – Кинетика экспоненциального участка [64].

Авторами работы [63] было показано - то, что считалось сначала параболическим, а затем линейным ростом, является начальным участком экспоненты.

Как было показано выше, количество образующегося окисла находится в прямой зависимости от объема окисляемого металла. Согласно кривой окисления при данной температуре в окислении может участвовать только часть металла (для титана при 875 °С экспериментально установлено ~20%) после чего процесс практически останавливается. По всей видимости, эта величина для каждого металла своя и является его индивидуальной характеристикой. Как видно из рисунка 10 в интервале температур 875–920 °С эта величина не зависит от температуры [63].

В работе [63] было проведено исследование изотермического окисления серии одинаковых образцов при различной температуре. Интервал исследованных температур находится в пределах 700-1100 °С. На рис. 7

приведены изотермы окисления идентичных титановых дисков при температурах 850, 875, 900, 920 и 960 °С.

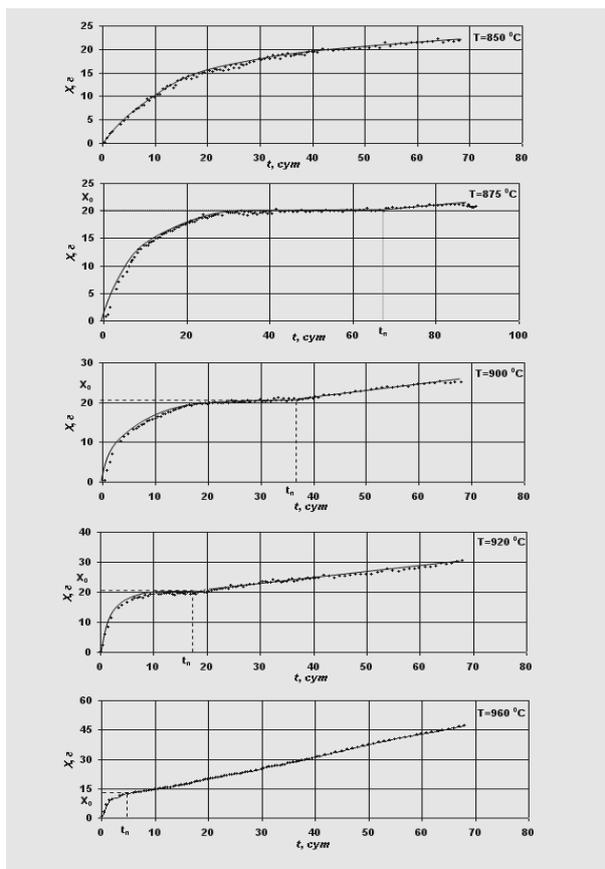


Рисунок 7 – Кинетика поглощения кислорода из воздуха титановыми дискообразными преформами диаметром 36 и толщиной 40 мм при разных температурах [65].

Для 875 °С линейная зависимость начинается после 67 суток нагрева. Исследование при 900 °С показало, что точка перегиба, делящая кинетику на два этапа, наступает после 37 суток, при 920 °С – 17 суток и т.д. Для 850 °С при времени выдержки равном 67 суткам точка перегиба достигнута не была. Выявленный второй этап, характеризующийся линейной зависимостью, наступает после замедления процесса окисления на экспоненциальной стадии.

Другими словами через некоторое время, названное авторами работы [63] временем перехода t_p , экспоненциальный рост сменяется линейным, который описывается соотношением:

$$K_{л} = \frac{dm}{dt} = const \quad (1.24)$$

При этом изменение закона окисления не связано с каким-либо заметным изменением керамического слоя, нет заметных следов изменения структуры, на нем не наблюдается появления трещин и других видимых нарушений его целостности, как на поверхности так и на поперечных срезах.

Таким образом, кинетика поглощения кислорода при окислении титана в процессе ОКТК может быть описана четырьмя параметрами: коэффициентом X_0 , константой скорости экспоненциального участка k , скоростью на линейном участке $K_{л}$ и временем перехода $t_{п}$ [66].

Кроме описанных выше особенностей в работах [66, 67] в ходе прямого окисления на воздухе массивных преформ титана с применением подхода ОКТК удалось установить, что образуется достаточно многослойная система. Так на поверхности металла формируется плотная оксидная керамика, в виде диоксида титана, представляющая собой основной продукт реакции кислорода с титаном – диоксид титана в кристаллографической модификации рутила. При определенных условия окисления, на границе монолитный оксид/металл формируется кристаллический порошкообразный С–слой от белого до желто-серого цвета, также являющийся рутилом. В самом металлическом остове присутствует тонкий слой твердого раствора кислорода в титане. Этот слой в металле присутствует на протяжении всего процесса окисления, вплоть до полного сгорания металлической преформы (рис. 8).

Так же в работах [66, 67] установлено, что при применении подхода ОКТК к окислению объемных образцов титана на обоих участках кинетической кривой окисления (как на экспоненциальном, так и на прямолинейном) рост оксида происходит одновременно по двум механизмам как за счет транспорта атомов металла на поверхность, так и транспорта атомов кислорода через слой рутила к реакционной поверхности металла.

При этом, в обоих случаях, формируется монолитный рутил, имеющий поликристаллическую пористую структуру.

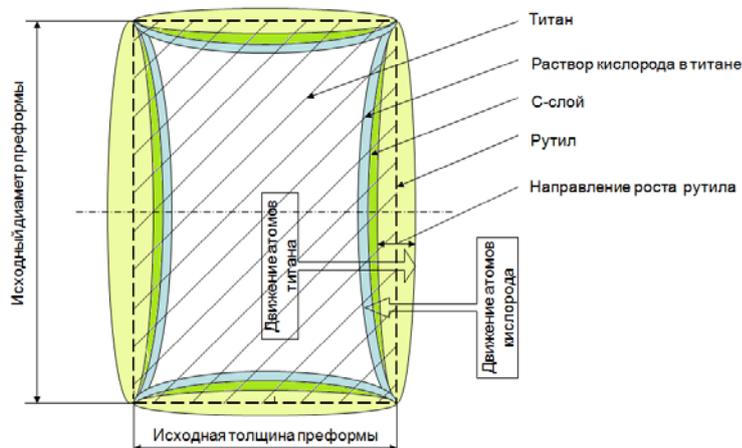


Рисунок 8 – Схема к объяснению механизма экспоненциального периода роста рутила [67].

1.4. Фотокаталитические материалы.

1.4.1. Фотокаталитические активные материалы из TiO_2 .

Пристальное внимание научного сообщества последние десятилетия для решения проблемы загрязнения воздуха и воды органическими соединениями в крупных городах и промышленных агломерациях уделяется возможности фотокаталитического разложения загрязнителей в присутствии полупроводниковых оксидов – TiO_2 , ZnO , WO_3 – под действием ультрафиолетового излучения (фотокатализу) [68, 69]. В результате фотокаталитического окисления, органические примеси разрушаются с образованием диоксида углерода, молекулярного азота, воды и других безопасных для человека и окружающей среды веществ. Широкое применение фотокатализа сдерживается рядом практических сложностей с его использованием. Так, наиболее эффективное использование фотокаталитических материалов достигается при использовании их в форме высокодисперсных нанопорошков, суспендируемых в очищаемой среде. В данном случае достигается максимальная удельная площадь поверхности фотокатализатора и диффузионная доступность его поверхности для молекул

разлагаемой органики и для ультрафиолетового излучения. Однако, применение фотокатализаторов в виде порошков связано с технологически сложной задачей по их отделению от очищаемого раствора после завершения процесса, а также принципиальной невозможностью очищать таким образом воздух. Для решения данной проблемы используются два основных подхода: синтез фотокаталитических материалов в виде нанесенных пленок с высокой удельной площадью поверхности (мезопористых пленок) и нанесение высокодисперсных фотокатализаторов на инертные носители. Создание фотокатализаторов в виде мезопористых пленок представляет собой технологически сложный длительный процесс и требует применения дорогостоящих вспомогательных материалов (прекурсоров титана, органических ПАВ растворителей). Процесс формирования мезофазы может занимать значительное время и высоко чувствителен к условиям проведения синтеза, что делает его применимость крайне ограниченной. Использование нанесенных на носители высокодисперсных фотокатализаторов требует решения задач поиска подходящего инертного носителя и разработки методов закрепления фотокатализатора на его поверхности. Носитель фотокатализатора должен отвечать следующим требованиям:

- Быть химически инертным и не разрушаться под действием фотокатализа, а также не вступать в реакцию с самим фотокатализатором, в том числе не допускать диффузии отдельных ионов и компонентов носителя в кристаллическую структуру фотокатализатора;
- Обеспечивать возможность создания такого носителя требуемых размеров и формы для применения в приборах с различной конструкцией;
- Обладать механической прочностью для создания каталитических элементов заданной формы с развитой поверхностью (пористых мембран, тонкостенных каркасов);

Закрепления высокодисперсных катализаторов на поверхности носителя обычно достигается методами физической адгезии, припеканием при повышенной температуре или за счет добавления вспомогательных

связующих. Недостатками перечисленных методов закрепления фотокатализатора являются низкая плотность нанесения дисперсного фотокатализатора на поверхность, изменение физико-химических свойств фотокатализатора при его припекании, а также снижение его фотокаталитической активности по причине дезактивации поверхности осаждаемым связующим. Таким образом, разработка методов создания материалов эффективных фотокаталитических элементов, обладающих собственной фотокаталитической активностью или пригодных для закрепления на них фотокатализаторов, является чрезвычайно актуальной для дальнейшего практического развития фотокаталитической очистки воды и воздуха. Перспективным выглядит использование в качестве носителя керамических материалов, обладающих фотокаталическими свойствами - диоксида титана или оксида цинка. Активный элемент, выполненный, например, из рутильной модификации TiO_2 может сам обладать фотокаталитическими свойствами и обеспечивать высокую адгезию для наносимых фотокатализаторов из диоксида титана при абсолютной химической инертности, относительно нанесенного фотокатализатора и процесса фотокатализа. Среди методов получения оксидной керамики, наиболее перспективным для создания механически прочных фотокаталитически активных носителей с развитой поверхностью является подход *ОК*.

1.4.2. Явление фотокатализа.

Фотокатализом называют изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях реагентов, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий [70].

Различают гомогенный и гетерогенный фотокатализ. К первому типу относится, например, процесс фотосинтеза, при котором клетки растений

под действием солнечного света синтезируют глюкозу из углекислого газа и воды. К примеру гетерогенного фотокатализа можно отнести реакции окисления органических соединений, протекающие на поверхности нанокристаллического TiO_2 .

Наличие фотокаталитических свойств различных материалов обусловлено особенностями их электронной структуры, а именно полупроводниковыми свойствами и существованием в энергетическом спектре материала электронной запрещенной зоны. Процесс фотокаталитического окисления органических соединений, протекающий на поверхности нанокристаллического TiO_2 под действием света, может быть объяснен с помощью схемы, приведенной на рисунке 9.

При попадании на частицу фотокатализатора кванта света с энергией, превышающей величину запрещенной зоны, электрон из валентной зоны переходит в зону проводимости. Чем больше ширина запрещенной зоны, тем менее вероятен переход электрона из валентной зоны в зону проводимости [71].

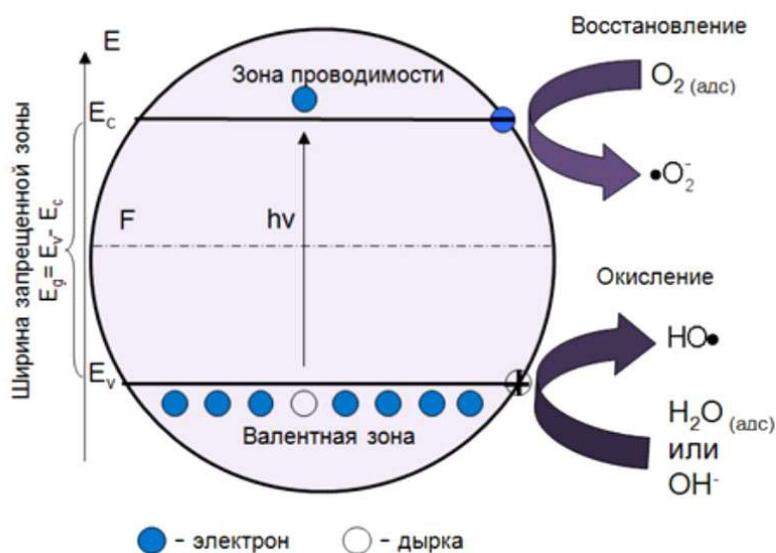


Рисунок 9 – Процессы, протекающие на частице фотокатализатора.

При этом в зоне проводимости образуется свободный электрон, а в валентной зоне дырка, так называемая электроно-дырочная пара. После

образования электроно-дырочной пары в результате поглощения света образцом, происходят следующие события:

- 1) диффузия электронов и дырок к поверхности полупроводника;
- 2) объемная рекомбинация электронов и дырок;
- 3) поверхностная рекомбинация;
- 4) полезные реакции электронов и дырок с адсорбированным веществом.

Образовавшиеся электрон и дырка могут мигрировать к поверхности и ввиду их чрезвычайной реакционной способности, принять участие в окислительно-восстановительных процессах с адсорбированными соединениями. Так, при реакции электрона с кислородом атмосферы, происходят следующие реакции [72]:



При этом образуется чрезвычайно реакционно способный супероксид радикал.



Дырка может прореагировать как с водой, так и с любым адсорбированным соединением:



Супероксид и гидроксид радикалы являются чрезвычайно активными окислительными частицами, способными окислять любые органические молекулы, находящиеся в непосредственной близости от них до CO₂ и H₂O:



Таким образом, если нанокристаллический диоксид титана находится в среде, содержащей кислород, воду и органические загрязнения (например, влажный загрязненный воздух), то под действием света (с длиной волны менее 420 нм и энергией фотонов более 3,2 эВ [71]) на его поверхности будет происходить процесс фотокаталитического окисления органических соединений.

Для большинства химических реакций диоксид титана в фазовом состоянии анатаза проявляет более высокую активность, чем другие полиморфные модификации [73]. Было высказано предположение, что высокая фотореакционная способность анатаза обусловлена более высоким расположением уровня Ферми, что снижает способность к поглощению кислорода и повышает степень гидроксирования (т.е. число гидроксильных групп на поверхности) [74]. В литературе имеются данные о реакциях, в которых обе кристаллические фазы проявляют одинаковую активность [75], имеются сведения о более высокой активности рутила [76]. Есть работы, в которых авторы утверждают, что смесь анатаза (70-75 %) и рутила (30-25 %) является более активным фотокатализатором, чем чистый анатаз [77]. Расхождение результатов может быть связано с различными факторами, такими как удельная площадь поверхности, размер пор, размер кристаллитов, способ получения, или с тем, в какой форме выражена активность. Развитая удельная поверхность и кристалличность, это два противоречивых фактора определяющих фотокаталитическую активность материала. Кристаллическая модификация диоксида титана в сравнении с аморфным TiO₂, имеет значительно меньше дефектов, что снижает

вероятность протекания процессов рекомбинации и способствует эффективному перемещению фотогенерированных носителей зарядов в объеме полупроводника. Прокаливание наноразмерных частиц с целью увеличения кристалличности повышает фотокаталитическую активность TiO_2 , но значительно уменьшает удельную поверхность [78]. Так как окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности диоксида титана, то одним из основных требований, предъявляемых к фотокатализаторам, является наличие развитой удельной поверхности. Однако наличие развитой удельной поверхности подразумевает большое количество дефектов в структуре и низкую степень кристалличности и как следствие уменьшает фотокаталитическую активность. Поэтому, для увеличения фотокаталитической активности важно соблюдать баланс между вышеприведенными факторами. В работе [79], что наиболее эффективно процесс фоторазложения идет на поверхности TiO_2 модификации анатаз с удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2/\text{г}$. На фотокаталитическую активность влияет и размер частиц TiO_2 . Использование наноразмерных частиц диоксида титана приводит к значительному увеличению фотокаталитической активности. Несомненным преимуществом наночастиц по сравнению с микрочастицами является большая вероятность выхода зарядов на поверхность катализатора. Так как глубина проникновения УФ-света в частицы TiO_2 ограничена ($\sim 100 \text{ нм}$), то активной является только внешняя поверхность [79]. Уменьшение размеров частиц фотокатализатора до наноразмерных значений способствует поглощению света всем объемом частиц.

1.4.2. Основные методы получения наноразмерных частиц диоксида титана.

Одним из наиболее популярных методов получения TiO_2 является гидролиз титансодержащих прекурсоров, например, TiCl_4 , алкоксидов титана или сульфата титанила [80,81]. Использование темплатов при гидролизе

позволяет получать TiO_2 с мезопористой структурой, размер пор в которой будет определяться структурой темплата. В настоящее время в качестве темплатов используются сополимеры блочной структуры [82].

Наночастицы TiO_2 могут быть получены высокотемпературным гидролизом различных прекурсоров, непосредственно в автоклаве, путем гидротермальной обработки. Например, наноразмерные порошки TiO_2 , получают добавлением 0.5 М раствора бутилата титана в изопропанол в деионизированную воду ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}] = 150$). Затем проводят пептизацию при 70°C продолжительностью 1 ч в присутствии гидроксида тетраалкиламмония [83]. Гидротермальный синтез, так же получил большое распространение для синтеза монодисперсных наночастиц TiO_2 [84].

Сольвотермальный и гидротермальный метод практически идентичны, за исключением того, что в сольвотермальном методе используется неводный растворитель. Температура сольвотермального процесса может быть намного выше, так как некоторые органические растворители имеют более высокую температуру кипения. Обычно с помощью сольвотермального метода удается хорошо контролировать размер, форму и кристаллическую структуру получаемых наночастиц TiO_2 . Сольвотермальный метод является универсальным способом синтеза различных наночастиц с узким распределением по размерам и дисперсности [85].

Наноразмерные частицы TiO_2 синтезируют золь-гель методом с помощью гидролиза прекурсоров титана. В качестве прекурсора используются алкоколят титана или тетрахлорид титана. На первой стадии золь-гель процесса проводят гидролиз прекурсора титана (IV) с последующей поликонденсацией, что приводит к образованию коллоидного раствора – золя частиц гидроксидов, размер которых не превышает несколько десятков нанометров. Развитию цепи связей $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$ способствует низкое содержание воды (низкий уровень гидролиза) и избыток алкоксида титана в реакционной смеси. Формирование цепей приводит к образованию трехмерного полимерного скелета с ближней степенью упорядоченности.

Высокая скорость гидролиза способствует образованию $Ti(OH)_4$, что обрывает развитие скелета из $Ti - O - Ti$. Присутствие большого количества групп $Ti - OH$ и недостаточное развитие трехмерного полимерного скелета приводит к неплотной упаковке частиц [86].

Применение ультразвука в процессе получения наночастиц TiO_2 оказывает значительное влияние на размер получаемых частиц [87]. Сонохимический подход делится на два направления. Первое – это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц. Второе – это диспергирование наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов.

Наноструктурированные покрытия TiO_2 могут быть получены путем окисления металлического титана с использованием различных химических окислителей, например 30% раствор H_2O_2 [108].

Перечисленные выше методы синтеза фотокаталитического TiO_2 преимущественно направлены на синтеза TiO_2 в виде дисперсных порошков. В тоже время, для практического применения наиболее технологичным методом использования TiO_2 является его закрепление на некотором носителе, через который фильтруется очищаемая среда под действием света. С этой целью разработано большое количество методов иммобилизации наночастиц фотокаталитического TiO_2 на поверхности различных материалов: стекло, инертные оксиды, металлические подложки и т.д. В следующем разделе описываются основные подходы к получению таких нанесенных материалов.

1.4.3. Иммобилизация фотокаталитического TiO_2 на различных носителях.

Эффективность работы фотокатализатора зависит от свойств носителя, который не должен деградировать под действием ультрафиолета, быть прочным и способным удерживать частицы фотокатализатора. Существует целый ряд методов по нанесению диоксида титана на инертные носители.

Золь-гель методом получается синтезировать супергидрофильные пленки диоксида титана. Для их получения используют бутаоксид титана (97%), который смешивают с этанолом, уксусной кислотой и водой при комнатной температуре. Затем концентрированный раствор наносят подложку и обжигают при температуре 300 °С – 500 °С [89].

Покрытия, состоящие из массивов ориентированных стержней диоксида титана могут быть получены на поверхности различных подложек посредством их сольвотермальной обработки тетрахлоридом титана в толуоле [90] или гидротермальной обработки в водном растворе трихлорида титана [91].

Фотокаталитический диоксид титана в виде пленок из нанотрубок, может быть получен путем анодного окисления металлического титана во фторсодержащих электролитах. В работе [92] представлен способ синтеза, в котором окисление проводится в электролите, содержащем 0,5 % масс. NH_4F , 3,5% масс. H_2O и 96% масс. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (этиленгликоля). В качестве анода использовали предварительно отполированные пластины диоксида титана, а в качестве катода – платиновую фольгу.

1.4.4. Методы превращения фазы рутила в фазу анатаза.

Сложность получения анатаза заключается в том, что рутил более термодинамически стабильная модификация, и анатаз необратимо переходит в рутил при температуре 600 °С – 1000 °С.

В работе [93] приводится оригинальный метод превращения фазы рутила в фазу анатаза при помощи вспомогательного промежуточного соединения – протонированной формы титаната натрия. Схема трансформации кристаллической решетки протонированной формы титаната натрия в кристаллическую решетку анатаза приведена на рисунке 10.

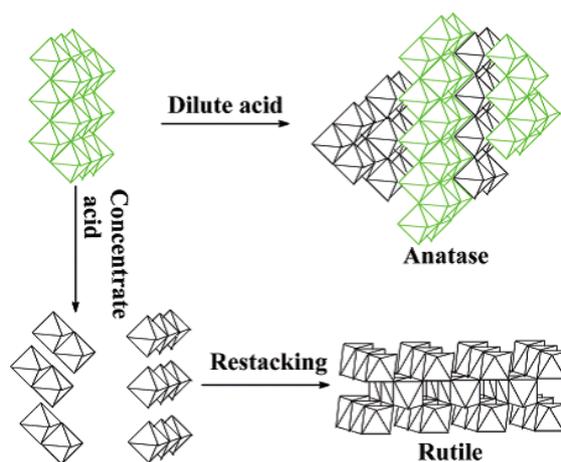


Рисунок 10 – Структурные особенности протонированной формы (слева сверху), анатаза (сверху справа) и рутила (внизу справа), а также фазовые переходы от протонированной формы к анатазу и рутилу, в разбавленных и концентрированных растворах кислот [93].

Титанаты натрия образуются в результате взаимодействия оксида титана (в кристаллической модификации анатаза или рутила) с концентрированными водными растворами NaOH при относительно не высокой температуре.

Схема реакций для превращения рутила в анатаз приведена на рисунке 11. На схеме показано, что для системы рутил – титанат натрия – протонированная форма титаната натрия – анатаз возможны следующие взаимные превращения:

- из анатаза в рутил при повышенной температуре (700 °C – 900 °C);
- из анатаза в титанат натрия (щелочной среде при невысокой температуре 60 °C – 200 °C), затем из титаната натрия в протонированную форму (в кислой среде) и из протонированной формы в рутил (в концентрированной кислоте при температуре 25 °C – 125 °C);
- из рутила в титанат натрия (в щелочной среде при температуре 60 °C – 200 °C), после чего из титаната натрия в протонированную форму (в кислой среде) и из протонированной формы в анатаз (в слабокислой среде при температуре 25 °C-120 °C).

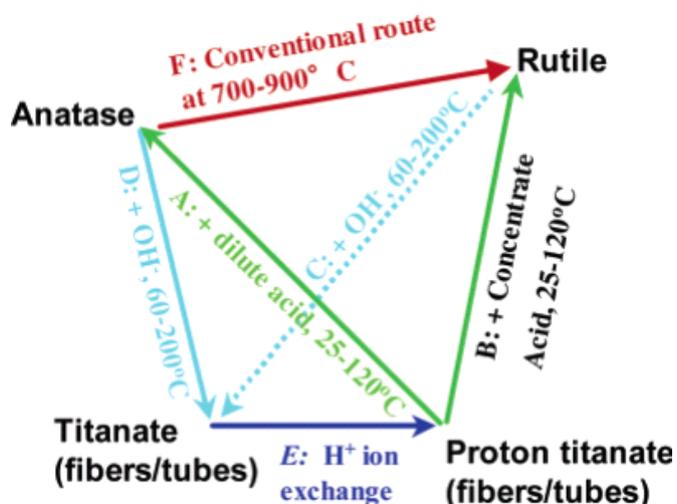


Рисунок 11 – Фазовые переходы между рутилом, анатазом и титанатом натрия [93]

Однако в литературе отсутствуют сведения о возможности проведения данной реакции не с участием наночастиц, а на поверхности массивных рутильных керамических объектов. Таким образом, приведенный литературный обзор свидетельствует, что поиск методов придания фотокаталитической активности материалам, полученным с применением подхода *ОКТК* является актуальной исследовательской задачей.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Окисления титана методом ОК.

2.1.1. Получение рутила из трёхмерных образцов титана.

В качестве исходного сырья в процессе окисления трёхмерных, двумерных и одномерных образцов использовался титан марки ВТ 1-0 и ВТ 1-00. Для большей точности исследования в работе [67] из каждой партии использованных в ходе работы металлов были изготовлены, а затем исследованы образцы на содержание примесей. Содержание примесей находящихся в исходных преформах титана представлено в Таблице 2.

Таблица 2 – Состав примесей, определенный с помощью искровой масс-спектрометрии [67]:

Марка сплава	Содержание примесей, ppm															
	Mg	Al	F	Si	P	S	Cl	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	As	Zr	Sn
BT1-0	3	4000	2	8	4	0.6	5	10	100	400	300	70	10	10	10	8
BT1-00	10	5000	2	4	0.05	0.9	20	7	100	30	400	60	10	7	20	8

Результат справочных данных по примесям сплавов приведен в Примечании 1.

Для получения пластины рутила заданными параметрами на токарно-фрезерных станках исходным преформам титана придавалась нужная форма. Используемые формы имели вид дисков, параметры которых варьировались в интервалах: толщина 10-30 мм, диаметр 30-60 мм (рис. 12).



Рисунок 12 – Вид дискообразных трехмерных титановых преформ.

Образцы подвергались окислению в печах резистивного нагрева (схема установки представлена на рисунке 13). Нагревание образцов до выхода на

заданный уровень осуществляли со скоростью 1 °С/мин, температура контролировалась минитермой 300.31 с использованием платиновой термопары. Ошибка в определении составила ± 1 °С.

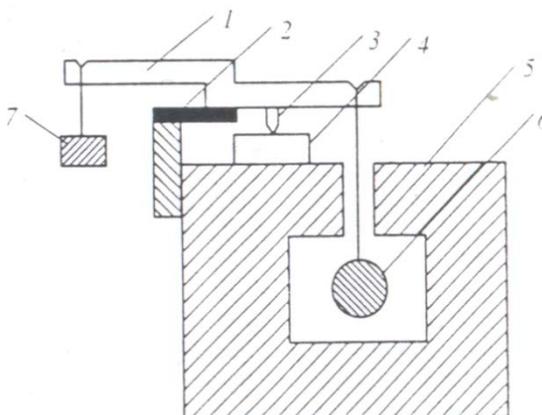


Рисунок 13 – Схема установки для исследования кинетики процесса окисления: 1 – коромысло рычажных весов, 2 – плоская пружина, 3 – шток, 4 – силоизмерительный элемент, 5 – термopечь, 6 – преформа, 7 – противовес.

Применение такой конструкции печи (детальное описание конструкции в работе [59]) и системы контроля веса образца в печи позволили непосредственно в ходе эксперимента следить за кинетикой процесса окисления.

Как было установлено ранее [63] при температурах синтеза ниже 750 °С рост оксидного слоя идет достаточно медленно и за несколько десятков суток окисления формируется лишь толщиной в доли миллиметра. Очевидно, что при этих условиях получение массивных керамических образцов будет занимать длительный период времени. Окисление свыше 1000 °С, наоборот, способствует активному росту керамического слоя, характеризующегося весьма неоднородную по толщине и с высокой дефектностью поверхности керамики. Осуществление синтеза в таких условиях не позволяет получать керамику приемлемого качества.

В качестве объекта для исследования была выбрана керамика, полученная в диапазоне температур от 750 до 1000 °С. Используемый

температурный интервал позволяет осуществлять синтез с высокой скоростью роста, при этом качество образующейся в ходе окисления керамики остается на должном уровне.

Временной интервал в экспериментах по получению керамики на основе рутила составлял от 2 до 210 суток. Контроль за изменением кинетических характеристик процесса окисления титана осуществляли с помощью термогравиметрического метода [65].

Образец помещался в печь и подвешивался к системе весового контроля, что позволяло с необходимым интервалом времени следить за изменением его массы в ходе окислительного процесса. В качестве измерителя использовались весы НВ-600-м. Ошибка при взвешивании не превышала ± 0.1 г. Охлаждение образцов осуществляли со скоростью 2 °С/мин.

В дальнейшем керамика отделялась от остатка металлической преформы, только в случае когда окислялись трехмерные образцы, и подвергалась необходимой обработке, применительно к анализирующему ее методу.

Использование подхода ОК к получению массивных керамических материалов из трёхмерных образцов титана, позволило получить рутильную оксидную керамику толщиной 0.5 до 4 мм, и изучить газовую проницаемость и структуру этой керамики в зависимости от температуры и времени синтеза.

2.1.2. Получение рутила из двухмерных образцов титана.

В качестве объекта окисления была использована фольга титана толщиной 300 мкм. Использованная форма и размер варьировались в зависимости от метода исследования. Методика эксперимента аналогична описанной выше, в пункте 2.1.1. Синтез керамики осуществляли при температуре 875 С, длительность варьировалась от 2 до 144 часов.

В результате окисления двухмерных образцов титана появилась возможность проследить поэтапно процесс изменения микроструктуры

поверхности и скола керамических материалов от незначительных толщин выросшего рутила на поверхности титана до исчезновения металлического остатка.

2.1.3. Получение рутила из одномерных образцов титана.

Образцы подвергались окислению в печах резистивного нагрева описанного выше в пункте 2.1.1. войлок титана с толщиной проволоки 25 мкм прессовали ручным прессом с нагрузкой 1 тонна на 1 см². В результате были получены таблетки прессованного войлока двух размеров диаметром: 20 мм (для изучения структуры и химических свойств при термогидрировании и 48 мм (для изучения фотокаталитических свойств).

Далее в печи образцы дисков из прессованного войлока помещали на корундовую плитку, подкладывали керамические маячки, придавливали второй корундовой плиткой с утяжелением в виде более массивных корундовых плит. Окисление проводили при температуре 875 °С в течении 48 часов. После окисления войлочные керамические диски очищали от мела и асбеста и обдували струей сжатого воздуха.

2.2. Метод рентгенофазового анализа.

В дифракционных методах используют рентгеновские лучи, имеющие длину волны, соизмеримую с межатомными расстояниями в веществе порядка 1 Å для того, чтобы наблюдалась дифракция на атомах вещества, как на дифракционной решетке. Уравнение Вульфа-Бреггов:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta, \quad (2.1)$$

дает условие рассеяния лучей в одной фазе [94].

Рентгенофазовый анализ (*РФА*) представляет собой метод качественного или количественного определения числа и соотношений кристаллических фаз в системах различной сложности. Определение одной фазы или смеси нескольких фаз может быть проведено сравнением полученных интенсивностей и межплоскостных расстояний с данными рентгенометрической картотеки.

Полученные образцы оксида исследовались с помощью дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (Япония) в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано). В качестве катода использовалась трубка $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучения (длина волны $\lambda=1.54183 \text{ \AA}$, никелевый β -фильтр). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 30 кВ, ток трубки 25 мА. Использовались щели на первичном пучке – 2 мм, на отраженном – 0.25 мм, щели Соллера с расходимостью 2.5° на первичном и отраженном пучках. Регистрация велась в непрерывном режиме на интервале углов $2\theta = 15\text{--}60^\circ$ с шагом по 2θ 0.02° при экспозиции в точке 0,6 с. Идентификацию качественного фазового состава выполняли с использованием стандартного программного обеспечения и банка JCPDS (интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов).

Образцы на РФА из монолитного материала готовились следующим образом. Из керамики, полученной на торце преформы, вырезались пластины 1×1 см. Материал исследовался послойно, вдоль оси роста оксида (по толщине). После каждого исследования образец сошлифовывался алмазным диском (с диаметром зерна 20 мкм) на определенную толщину ($\sim 240\text{--}250$ мкм), обработанная поверхность подвергалась очистке спиртовым раствором (96% раствор этилового спирта в воде), дистиллированной водой, с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 3 часов.

Расположение поверхности образца по отношению к рентгеновскому пучку в ходе исследований контролировалось.

Порошкообразные образцы для исследования готовились измельчением монолитного материала в агатовой ступке.

Расчет параметров тетрагональной элементарной кристаллической ячейки рутила производили по формуле

$$1/d^2 = (h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2, \quad (2.2)$$

где d – межплоскостное расстояние; h, k, l – индексы; a, c – параметры элементарной ячейки.

2.3. Метод газовой хроматографии.

2.3.1. Сущность метода и его назначение.

Метод проницаемости основан на изучении диффузии одного или нескольких газов сквозь твердое тело. В качестве образцов обычно используют тонкие мембраны из исследуемого вещества и измеряют такие параметры, как поток газа через материал, количество продиффундировавшего газа, распределение концентрации зонда по толщине мембраны и изменение этих параметров во времени. Метод позволяет в одном эксперименте определить коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости [95].

К недостаткам метода относят его высокую чувствительность к макродефектам: проницаемость иногда осуществляется одновременно по нескольким механизмам, таким как объемная диффузия по матрице мембраны и фазовая проницаемость (при наличии в мембране макродефектов возможно возникновение молекулярного потока Кнудсена или ламинарного потока Пуазейля) [95].

Для проведения эксперимента применяется ячейка, разделенная мембраной из исследуемого образца на две камеры: резервуар и приемник. Согласно классической схеме, в начальный момент времени в резервуар запускается газ и изучается процесс его перехода в приемник. На первой стадии перенос через образец представляет собой нестационарный процесс, и лишь спустя некоторое время достигается стационарное состояние потока [95].

2.3.2. Экспериментальный аппарат газопроницаемости.

Образцы для исследования диаметром 18 мм вырезали из пластин рутила с помощью алмазного диска. В пробоподготовку образцов входила обработка торцевой стороны и края пластины на шлифовальном диске (зернистость 80/63, массой алмазного порошка 100 ст и органической связкой В2-01). Верхние и нижние стороны пластины не обрабатывались.

Подготовленную пластину заключали в маску на основе клейкого алюминиевого скотча и место стыка герметизировали эпоксидной смолой (рис. 14).

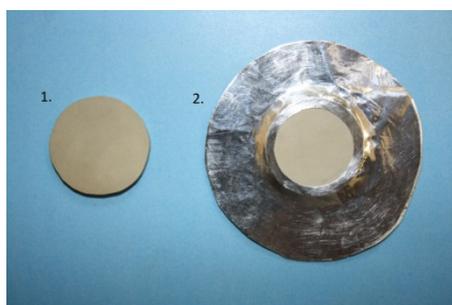


Рисунок 14 Образцы рутила подготовленные для исследования на газопроницаемость, где 1-подготовленный образец рутила для эксперимента, 2- образец рутила в алюминиевой маске.

Установка для изучения газовой проницаемости состоит из системы напуска исследуемого газа, сменной диффузионной ячейки и электрометрической системы регистрации концентрации компонентов, прошедших через мембрану (газовый хроматограф) (рис. 15).

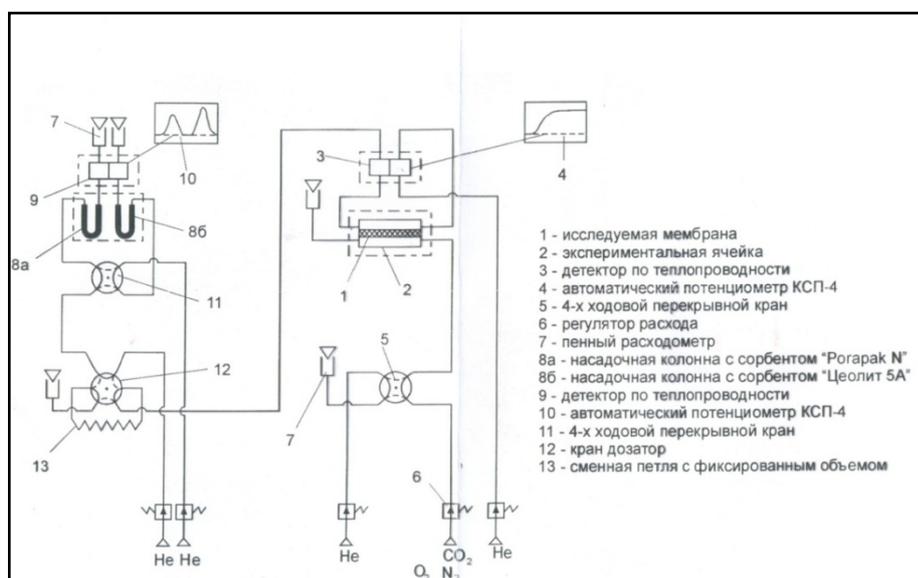


Рисунок 15 Установка для изучения газопроницаемости образцов рутильной керамики с газохроматографичным окончанием «Кристалюкс 4000М».

Исследуемые образцы помещали в экспериментальную ячейку. Основным требованием к диффузионной ячейке является полная герметичность и отсутствие натекания. Конструкция ячейки обеспечивает

фиксацию образца в центре термостатированного объема, строго определенную площадь мембраны, а также эффективно препятствовать утечке газа вокруг краёв мембраны. Уплотнение достигается за счет специальных латексных уплотнителей. Для предотвращения деформации и разрушения тонких и хрупких образцов разработаны специальные конструкции зажимов с ограничительными болтами.

Данная ячейка дифференциального типа, т.е. приемник непрерывно продувается газом-носителем или поддерживается в условиях динамического вакуума. В одну часть ячейки подавали анализируемый газ (O_2 , N_2 , CO , CO_2 и другие), а в другую, для удаления проникающих компонентов анализируемого газа, подавали газ-носитель He . Получаемую газовую смесь направляли в хроматограф, принципиальная схема которой приведена на рисунке 1, на котором определяли концентрацию проникших компонентов. Одновременно фиксировали расход этой смеси.

При расчёте удельного потока кислорода j_{O_2} [$\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$] через образец рутила учитывали проникновение кислорода через соединительные элементы магистрали. Для этого вместо анализируемого газа пускали гелий и с помощью хроматографа определяли концентрацию компонентов (O_2 , N_2), проникших через неплотности магистрали.

2.3.3. Математический аппарат метода газопроницаемости.

Удельный поток кислорода через образец рассчитывали по формуле,

$$j_{O_2} = \frac{Y - Y^f}{S} \cdot K_{O_2} \cdot \beta \cdot V_M^{-1}, \quad (2.3)$$

где Y и Y^f [$\text{мВ} \cdot \text{мин}$] – сигналы площадей пиков на хроматограмме, характеризующие концентрации кислорода, проникшего через образец и неплотности магистрали, соответственно; $K_{O_2} = 6.36 \cdot 10^{-4}$ [$\text{мВ}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$] – калибровочный коэффициент по кислороду для разделительной колонки 8б (рис.1); S [см^2] – площадь рабочей поверхности образца; β [$\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$] – расход газ-носителя; V_M^{-1} [$\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$] – мольный объём газа при комнатной температуре T [К] и атмосферном давлении P [атм]. Для расчёта удельного

потока азота через образец определяется по той же формуле, только $K_{N_2}=6.06 \cdot 10^{-4} [\text{мВ}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}]$ – калибровочный коэффициент по азоту для разделительной колонки. Коэффициент газовой проницаемости $[\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см.рт.ст}]$ рассчитывали по формуле:

$$\dot{I}_{i_2} = \frac{J_{O_2} \cdot d \cdot 13,33}{\Delta P}, \quad (2.4)$$

где $J_{O_2} [\text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}]$ – удельный поток кислорода через образец; $d [\text{см}]$ – толщина образца; 13,33 – коэффициент перехода давления от [мБар] к [см.рт.ст].

Парциальное давление кислорода P'_{O_2} внутри ячейки рассчитывали по формуле:

$$P'_{O_2} = Y \cdot K_{O_2} \cdot P, \quad (2.5)$$

где $Y [\text{мВ} \cdot \text{мин}]$ – площадь пика кислорода на хроматограмме; $P [\text{мБар}]$ – атмосферное давление.

2.4. Исследование микроструктуры керамики.

2.4.1. Метод растровой электронной микроскопии.

Помимо изучения газовой проницаемости, большой интерес также вызывает исследование микроструктуры рутила, полученного с применением подхода ОК, в зависимости от условий образования керамики. Основным методом анализа в данной области явилась растровая электронная микроскопия (*РЭМ*).

Принцип растровой электронной микроскопии состоит в том, что каждая точка изображения соответствует во времени определённой точке объекта. Увеличение определяется соотношением сторон растров электронного луча в трубке и электронного зонда на объекте. Большая глубина фокуса, простота интерпретации изображений образцов, для наблюдения которых часто почти или совсем не требуется препарирования, наличие детекторов разнообразных сигналов позволяют извлечь богатейшую информацию об объектах в диапазоне увеличений от 10 до 250 000 раз.

Изменение сигнала на изображении от точки к точке (контраст) определяется как:

$$C = \Delta S / S_{\text{cp}}, \quad (2.6)$$

S – изменение сигнала между двумя любыми точками на изображении;

S_{cp} – усреднённый сигнал.

Число отражённых электронов зависит от атомного номера элементов вещества объекта и угла падения первичного пучка. Поэтому интенсивность отражённых электронов является функцией элементного состава и топографии поверхности. Другим результатом взаимодействия зонда с веществом является испускание объектом вторичных электронов. Основное влияние на количество вторичных электронов и их траекторию оказывают топография образца и локальные электрические или магнитные поля, которые существуют на поверхности исследуемого объекта или над ней. Изменение среднего атомного номера по образцу оказывает незначительное влияние на коэффициент вторичной эмиссии, хотя некоторые сложные соединения, такие как диэлектрики, могут обладать очень высоким коэффициентом вторичной эмиссии. Поэтому изображения во вторичных электронах несут информацию о топографии и локальных полях с разрешением, очень близким к размеру сфокусированного электронного пучка [96].

Микрофотографии были получены на растровом электронном микроскопе (*РЭМ*) марки LEO 1420 фирмы Zeiss. Исследования проводили в режиме вторичных электронов, разрешающая способность прибора 3,2 нм (при 20-30 кВ), максимальное увеличение до 30000, ускоряющее напряжение 1...30 кВ. Образующаяся в ходе окислительного процесса керамика обладает ярко выраженными диэлектрическими свойствами, что приводит к накоплению избыточного заряда на исследуемой поверхности при облучении ее анализирующим пучком электронов с высокой энергией. Для устранения этого эффекта на поверхность керамики наносили токопроводящее покрытие. Метод нанесения – катодное распыление; материал покрытия – золото; установка “SC 7640 Polaron”. Перед напылением исследуемые образцы

подвергали очистке в дистиллированной воде с использованием ультразвуковой ванны.

Все исследования *РЭМ* производили на свежих сколах керамики рутила. Образцы керамики были проанализированы по нескольким критериям: среднее содержание пор во всем образце, распределение пор по образцу; анализ толщин слоистости по образцу; анализ граничных слоев всех образцов.

2.4.2. Анализа микрофотографий *РЭМ*.

Образцы рутильной керамики, полученные с трёхмерных образцов, условно был разделен на три области: центральную (*С*); область, граничащая с металлом (*М*) и область, граничащая с воздухом (*А*). Принципиальная схема изображена на рисунке 16.

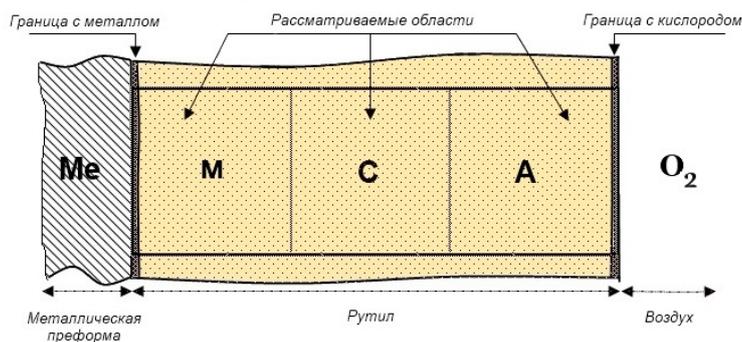


Рисунок 16 – Схема исследования *РЭМ* образца рутила. Где обозначение «*С*»- это центральная область образца, «*М*»- область образца, граничащая с металлом, «*А*»- область образца граничащая с воздухом/кислородом, «*Me*»-титан, «*O₂*»- кислород, реакционный компонент воздуха.

Анализ фотографий *РЭМ* проводили с помощью программы ImageJ. Это общедоступная, написанная на Java программа для анализа и обработки изображений, разработанная в National Institutes of Health [97]. С её помощью мы вычислили площади пор различных выделенных областей интереса на фотографиях *РЭМ* (рис 17). В завершающей стадии обработки фотографии *РЭМ* программа выдавала величину анализируемой площади, процент пор, средний размер пор, общее количество пор, распределение пор по размеру.

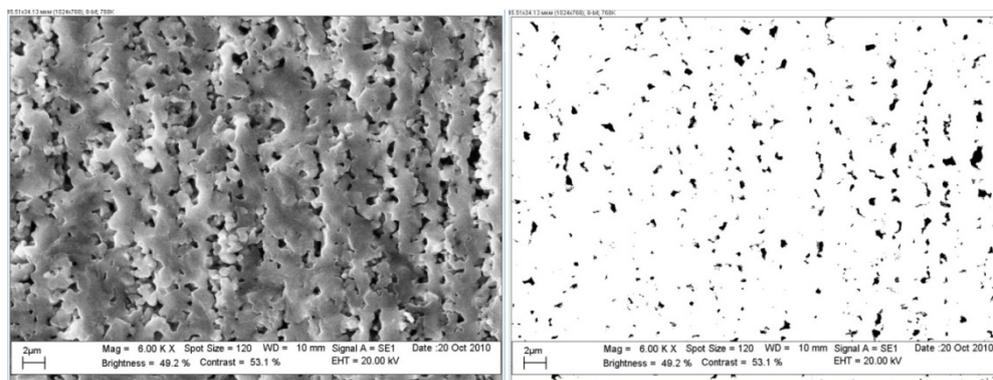


Рисунок 17 – Обработка фотографий РЭМ с помощью программы ImageJ «до» и «после».

2.4.3. Оптическая микроскопия на просвет.

Тонкий прозрачный срез керамического материала толщиной 0.03 – 0.04 мм, подготовленный для микроскопического анализа в проходящем свете, наклеенный на предметное стекло с помощью канадского бальзама.

2.5. Исследования свойств компактного рутила.

2.5.1. Плотность.

Определение плотности. Кажущаяся плотность (плотность, полученная отношением массы образца к его объёму, включающему объём пор) определяли методом гидростатического взвешивания образцов в дистиллированной воде.

2.5.2. Метод определения удельной поверхности.

Метод сорбции и капиллярной конденсации газов позволяет определять важнейшие характеристики твердофазных веществ, такие как удельная площадь поверхности, пористость (микро-, мезопористость), объём пор, распределение пор по размерам. Данные характеристики особо важны при исследовании веществ, обладающих каталитическими, фотокаталитическими, мембранными и адсорбционными свойствами. Данные, получаемые при измерении сорбции газов, могут быть использованы при работе с наноструктурированными пористыми матрицами, керамическими материалами, порошкообразными прекурсорами и другими

часто используемыми веществами. Метод сорбции и капиллярной конденсации удачно дополняет другие методы анализа материалов такие как дифракционные методы анализа и микроскопия и др., позволяя получать более полную информацию об образце. Площадь поверхности может быть вычислена при помощи ряда классических моделей (в том числе BET – метод Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller)) при обработке данных адсорбции газа образцом. Общепринятыми способами описания пористости являются определение общего объема пор и распределение пор по размерам (модель ВЖН – метод Баррета-Джойнера-Халенды (Barret-JoynerHalenda)). Наиболее употребительными адсорбатами для этих целей является аргон и азот. В качестве прибора для измерения сорбции газа азота использовался анализатор NOVA 4200e фирмы Quantachrome. Данный прибор позволяет измерять сорбцию различных газов твердофазными материалами, а программное обеспечение, поставляемое к прибору, может использоваться для комплексной обработки экспериментальных данных. Исследование сорбции проводится при температуре кипения жидкого азота в диапазоне давлений от минимально возможного до давления насыщенных паров при данной температуре [98].

Характеристики прибора Quantachrome NOVA 4200e Температура дегазации: 25-450 °С, ± 5 °С. Точность измерений давления: 0.016 мм.рт.ст, $2 \cdot 10^{-5} P_0$ Измеряемая площадь поверхности (m^2/g): минимальная: 0.01 максимальная: $>2,000$. Диаметр пор: 3.5 – 2,000Å. Минимальный измеряемый объем пор: $2.2 \cdot 10^{-6} cm^3$.

2.5.3. Микротвердость рутила.

Измерение микротвердости проводилось по ГОСТ 9450-76 на твердомере Wolpert 402MVD. Объектами исследования были выбраны образцы рутила, полученного при окислении титаной преформы при температурах синтеза 750 и 875 °С. В качестве индентора использовалась правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136°. В

зависимости от толщины и хрупкости материалов эта пирамида плавно вдавливалась в образец при нагрузке от 0.01 кг и до 0.02 кг.

Число микротвердости H_μ представляет собой частное от деления нагрузки P на условную площадь боковой поверхности полученного отпечатка F :

$$H_\mu = P/F \quad (2.7)$$

Так как для четырехгранной пирамиды с углом между противоположными гранями при вершине 136°

$$F = d^2/2 \sin 68^\circ = d^2 / 1,854 \quad (2.8)$$

то
$$H_\mu = 1,854 P/ d^2, \text{ [кгс/мм}^2\text{]}, \quad (2.9)$$

где d – среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм [99].

По ГОСТ значение микротвердости (кгс/мм²) записывают без единицы измерения с указанием нагрузки в кгс, например, 120 HV 0.01 (120 – число твердости, 0.01 – нагрузка) [100].

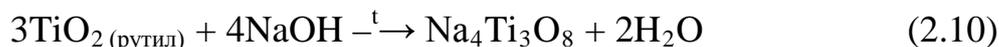
Образцы керамики запечатывались в эпоксидную смолу и после ее застывания заполировывались до ровной поверхности.

2.6. Модификация структуры и поверхности образцов рутила.

2.6.1. Химическая модификация поверхности рутила с помощью гидротермальной обработки.

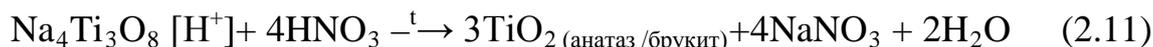
В процессе двух последовательных гидротермальных синтезов верхний слой пластинки рутила переводился в игольчатые кристаллы титанатов натрия, которые затем, через H^+ -форму, превращались в нанотрубки TiO_2 (анатаз и брукит).

Наращивание слоя титаната натрия на поверхности рутильной керамики проводили посредством гидротермальной обработки рутильной пластинки в сильнощелочной среде (15 М NaOH) при $200^\circ C$; время менялось от 8 часов до 48 часов.



Получение слоя Н⁺-формы из слоя титаната натрия проводили посредством ее промывания в 2.5 М растворе HCl.

Синтез фаз анатаза и брукита из Н⁺-формы проводили посредством гидротермальной обработки в слабокислой среде (0.05 М HNO₃) при 120 °С; время гидротермальной обработки изменялось от 12 часов до 48 часов. По окончании реакции пластинку промывали в дистиллированной воде и высушивали.



2.6.2. Нанесение каталитического слоя в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхность рутила.

Из бемита AlOOH·0,18H₂O помолом в шаровой мельнице получали водную суспензию. Использовали водную суспензию (коллоидного раствора) состава: 25% масс. AlOOH (Al₂O₃·H₂O). Суспензию наносили на поверхность рутила слоем в 100 мкм. Далее осуществляли сушку на воздухе. Затем спекание в печи при 800 °С (нагрев и охлаждение 1 °С/мин.) в течение 10 часов с одновременной гидротацией и спеканием водной суспензии в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [101]:



Процесс спекания осуществляется за счёт физического взаимодействия, неровность поверхности, шероховатости. Химическое взаимодействие между Al₂O₃ и TiO₂ отсутствует.

2.6.3. Электрофоретическое осаждение коммерческих порошков анатаза на двухфазные образцы рутила.

Изопропиловый спирт (ИПС) смешивали с нанодисперсным порошком анатаза в пропорции 1000:3 (ИПС/TiO₂) в непрерывно вибрирующей ультразвуковой ванне в течение 3 часов. После охлаждения суспензии до комнатной температуры добавляли Mg(NO₃)₂·6H₂O с различными концентрациями (10⁻³-10⁻⁵М), которые служат электролитами. При этом измеряется Зета-потенциалы комплекса ИПС/TiO₂ и Mg(NO₃)₂·6H₂O.

Когда наночастицы помещаются в раствор, добавление соответствующей концентрации электролита помогает увеличить стабильность суспензии частиц, что является преимущественным для ЭФ. Согласно объему добавляли $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$, стабильность суспензии коллоидов частицы могут быть рассчитаны с помощью уравнения Гемгольца–Смолуховского [102].

Для эксперимента электрофореза используется анод (фольга Cu), а в качестве катода использовалась анализируемая металлокерамическая пластина рутила, которые размещены параллельно в электрофоретической суспензионной жидкости, расстояние между которыми составляет 10 мм. Напряжение ЭФ устанавливалось равным 20-300 V. И с помощью многоциклического электрофореза достигалась толщина слоя фотокатализатора порядка 10-12 мкм. При этом процесс рециркуляции выполнялся для каждой слоя многослойной пленки TiO_2 , которые подвергались термообработке при 400 °C (10 °C/мин). Процессе спекания до температуры 400 °C, образованная многослойная плёнка фотокатализатора TiO_2 с хорошей компактностью может увеличить способность адсорбции органического загрязнителя или иных загрязнителей, в том числе и O_3 , к тонкой пленки и повысить её фотокаталитические возможности под воздействием УФ, благодаря перехода части фазы рутила в анатаз [103].

Структурный анализ, состав плёнки и морфологические характеристики поверхности осажденного фотокатализатора TiO_2 проводился с помощью РФА и РЭМ.

2.6.4. Модификации поверхности рутила с помощью термообработки в вакууме.

Полученные ранее пластины рутила помещали в вакуумную печь. Глубина вакуума 7 атм., скорость нагрева 10 °C в минуту. Время отжига в печи 3 часа при температуре 1400, 1600 °C. Охлаждение свободное.

2.7. Исследование фотокаталитической активности.

Исследование фотокаталитической активности полученных образцов проводили на примере реакции каталитического разложения озона под действием ультрафиолетового излучения.

Исследуемые образцы катализатора помещались в специальный реактор (рис. 18), представляющий собой герметичный цилиндрический сосуд с реакционной камерой. Реактор имеет два вентиля для ввода и вывода газа и кварцевое окно для освещения поверхности образца. Газ поступал в реактор с исследуемым образцом из генератора озона фирмы ОПТЕК ГС-024-25 со средней скоростью 2 л/мин и после взаимодействия с освещаемой поверхностью образца попадал на анализатор ОПТЕК 3,02П-Р, на котором фиксировалась разность концентраций озона до и после реакции фоторазложения. Каждый цикл наблюдения состоял из реакции без УФ-излучения (7 сек) и реакции, протекающей под действием ультрафиолета (7 сек). В качестве источника излучения использовалась *УФ*-лампа (мощность 6 Вт и спектр излучения 254нм UV).

В качестве меры фотокаталитической активности образцов была принята разница в концентрации выходящего потока озона в режимах без и с освещением *УФ* лампой (мг/м^3).

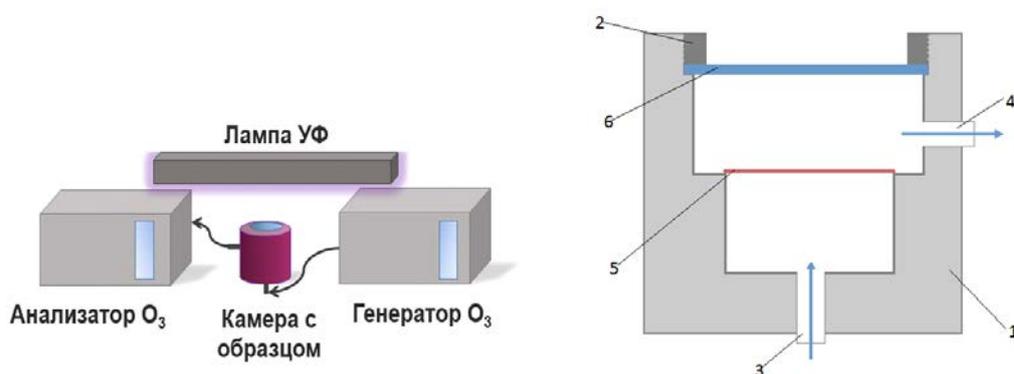


Рисунок 18 – Схема установки (слева). Схема реактора (справа): 1 - металлическая камера; 2-крышка с резьбой; 3-вентиль для ввода газа; 4-вентиль для вывода газа; 5-пластинка фотокатализатора; 6 - кварцевое стекло.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

В третьей главе представлены полученные экспериментальные данные по синтезу фотокаталитически активной керамики, а также их обсуждение.

На первом этапе работа была посвящена установлению условий формирования керамики рутила с заданными параметрами в процессе окисления одно-, двух- и трёхмерных образцов титана и разработке физико-химических основ модифицирования поверхности полученной керамики.

3.1. Окисление трехмерных образцов титана. Кинетика окисления.

Основной объём образцов для исследования структуры и газопроницаемых свойств керамики был получен в результате окислительных экспериментов на дисках сплава титана марки ВТ 1-00.

В работах [104] по окислению кислородом воздуха нами уже было установлено, что титан окисляется по экспоненциальному закону до определенной величины привеса окислителя, после чего происходит смена механизма на линейный рост, который продолжается до полного израсходования металла.

Для определения кинетических закономерностей было проведено окисление образцов титана марки ВТ 1-00 на воздухе при температурах 875 °С и 750 °С. В результате были синтезированы образцы компактного рутила, соответствующие различным временным этапам кинетики окисления.

3.1.1. Кинетика окисления титановых преформ при 875 °С.

Зависимость на рисунке 19 отображают кинетику процесса образования рутила методом Окислительного Конструирования при окислении титана при 875 °С.

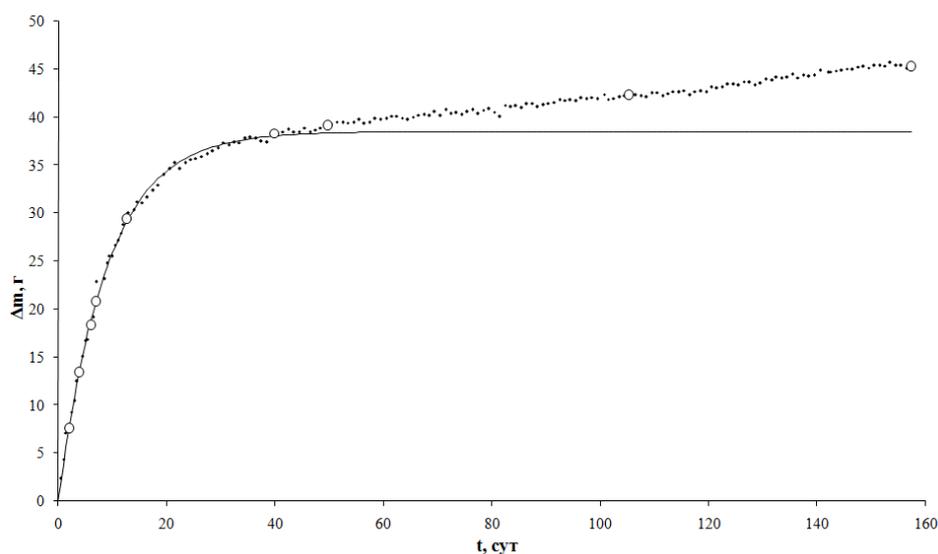
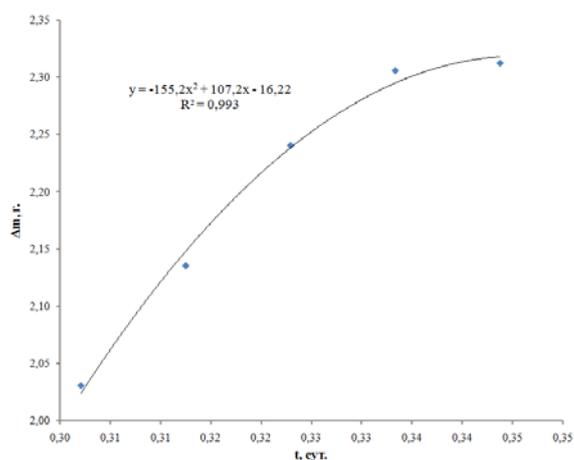
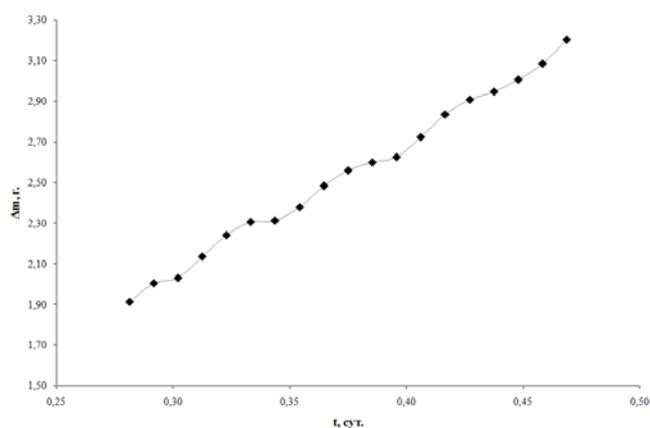


Рисунок 19 – Кинетики окисления титановых дискообразных преформ, диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 875 °С, где обозначения: ○ – указывают на этапы кинетической кривой, при которых производилось извлечение образцов из печи: 2, 4, 6, 7, 13, 40, 50, 105 и 158 суток.

Кинетическая кривая, описывающая процесс окисления образца при 875 °С, характеризуется последовательно экспоненциальной и линейной закономерностями. Экспоненциальная зависимость имеет следующий аналитический вид:

$$X = 38.5 \cdot (1 - e^{-0.112 \cdot t})_1 \quad (3.1)$$



¹ X-привес образца в граммах, t – время синтеза в сутках.

Рисунок 20 – Часть экспоненциального роста кинетики окисления титановых дискообразных преформ, диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 875 °С.

Для экспоненциального этапа кинетической кривой окисления была установлена цикличность в изменении привеса во времени (рис. 20), причём в пределах одного «акта-цикла» кинетика процесса с высокой долей корреляции ($R^2=0.993$) описывается параболической закономерностью:

$$X = -155.22t^2 + 107.29t - 16.22 \quad (3.2)$$

При 38-40 сутках происходит изменение механизма окисления, что приводит к смене экспоненциальной закономерности на линейную, описываемую формулой 3.3:

$$X = 0.059 \cdot t + 36.14 \quad (3.3)$$

3.1.2. Кинетика окисления титановых преформ при 750 °С.

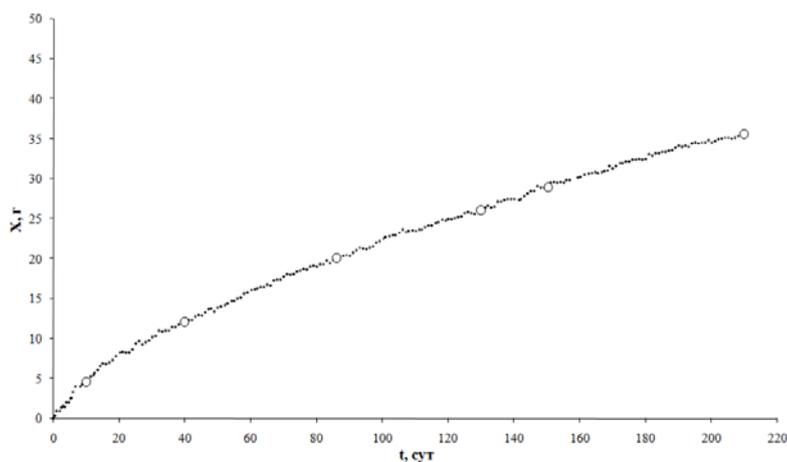


Рисунок 21 – Кинетики окисления титановых дискообразных преформ, диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 750 °С, где обозначения: ○ – указывают на этапы кинетической кривой, при которых производилось извлечение образцов из печи: 10, 40, 86, 130, 150 и 210 суток

Кинетическая зависимость для высокотемпературного окисления титана при температуре 750 °С характеризуется только лишь экспоненциальной зависимостью в связи с медленностью процесса окисления, процесс не достигает линейной зависимости:

$$X = -49.35 \cdot \exp(-t/188.79) + 51.54 \quad (3.4)$$

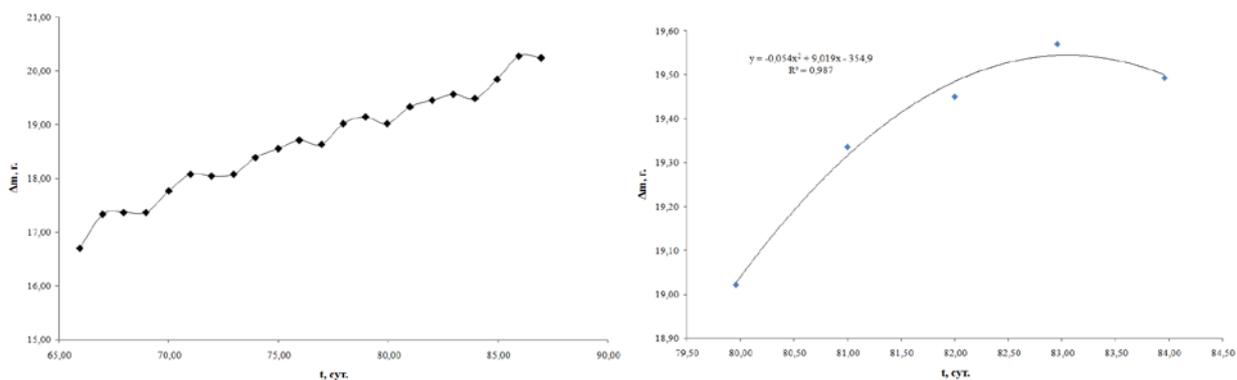


Рисунок 22 – Часть экспоненциального роста и единичный цикл кинетики окисления титановых дискообразных преформ диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 750 °С.

На рисунке 22 наблюдается циклический характер процесса окисления титана на экспоненциальном росте кинетической кривой. При этом с высокой долей корреляции ($R^2=0.987$), в пределах одного «акта-цикла» кинетика процесса окисления титана также описывается параболической зависимостью (рис.22):

$$X = -0,054t^2 + 9,019t - 354,9 \quad (3.5)$$

Небольшое падение привеса массы после 83 суток на кинетической кривой (рис.22) можно объяснить тем, что в системе измерения кинетики привеса образца в процессе окисления, само измерение массы имеет ошибку ($\pm 0,02$ г). В результате в момент времени, когда процесс единичного цикла прироста массы завершается, возникает вероятность незначительной ошибки, в том числе, когда наблюдается ошибочно рост прироста массы, а затем его падение. Это можно интерпретировать как отсутствие изменения привеса массы в этот интервал времени.

В локальном приближении каждый цикл в процессе окисления титановых преформ при 875 и 750 °С характеризуются параболической зависимостью, но в глобальном рассмотрении суперпозиция всех этих единичных циклов складывается в экспоненциальную зависимость. Как уже отмечалось ранее автором [67], образующаяся в результате окисления

наросшая керамика имеет слоистую структуру. И предположительно, циклический характер кинетики окисления титана является причиной формирования слоистой структуры, и единичная цикл кинетики окисления соответствует росту одного слоя в рутильной керамике.. Для температуры 875 °С длительность кинетического процесса одной ступеньки, формирование одного слоя керамики (толщиной ~2.5 мкм и привеса по массе 0.28 г), соответствует ~1 часу. В то время для формирование одного слоя керамики (толщиной ~4.6 мкм и привеса по массе 0.48 г) при температуре 750 °С – 4 суток.

На рисунке 20 и 22 приведены кинетические зависимости для окисления титана при 750 и 875 °С и видно, что скорость роста диоксида титана при температуре реакции 750 °С намного меньше, чем при 875 °С. Так при 40 сутках привес составляет 13 и 38 г., соответственно.

Учитывая, что процессы образования рутила при температуре 750 °С слишком длительны и сложнее для изучения, то предпочтительней для нашего исследования становится керамика, полученная при более высокой температуре – 875 °С. Но при этом и керамика полученная при 750 °С тоже имеет свои микроструктурные и газопроницаемые особенности, и представляет интерес для изучения.

Далее все образцы керамики рутила подверглась исследованию фазового состава и микроструктуры.

3.2. Послойный *РФА* образцов рутила.

3.2.1. Сохранение текстурирования внутри и снаружи оксидной керамики в процессе окисления титана.

Ранее, в монолитном рутиле уже было зафиксировано наличие текстуры роста во внешнем и внутренних слоях оксида [67]. Наличие текстуры на поверхности связывали с преимущественной диффузией ионов титана через слой образовавшегося оксида, а наличие текстуры во

внутреннем слое связывали именно с доставкой кислорода по имеющимся каналам пустот в оксидной керамике.

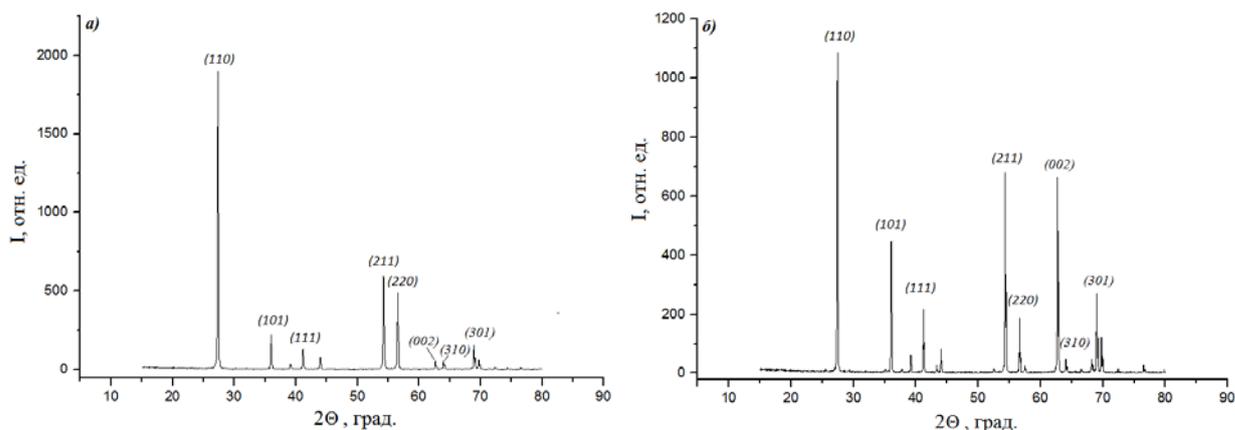


Рисунок 23 – Дифрактограммы поверхности рутила, полученного при 875 °С в течении 50 суток, где: а) – поверхность контакта с воздухом; б) – поверхность контакта с металлом.

На рисунке 23 представлена дифрактограммы поверхности рутила, полученного при 875 °С в течении 50 суток, где от поверхности контакта с металлом (внутренняя граница) к поверхности контакта с воздухом (внешняя граница) соотношение интенсивностей пиков меняется, с увеличением размера зёрен и с изменением направления роста зёрен, что говорит о сохранении ориентации кристаллов во внутренних и наружных слоях.

3.2.2. Изменение параметров кристаллической решетки.

Расчет параметров кристаллической ячейки рутила для образцов рутильной керамики, полученной при 875 °С показал, что закономерного изменения в пределах ошибки ($\pm 0,002$) не происходит. Расчет периодов элементарной кристаллической тетрагональной ячейки рутила осуществляли в области углов (62-65) $2\theta^\circ$. В основном значения параметров во всех образцах колеблются на уровне значений эталона (карточка №89-4920). Исключением является образец, соответствующий времени образования 4 суток. Параметры его кристаллической решётки находятся значительно ниже эталона (карточка №89-4920) (рис.24а). Зависимость изменения параметров кристаллической решетки на всей толщине образца имеет линейный характер. Значительные ошибки, вероятно, связаны с пробоподготовкой.

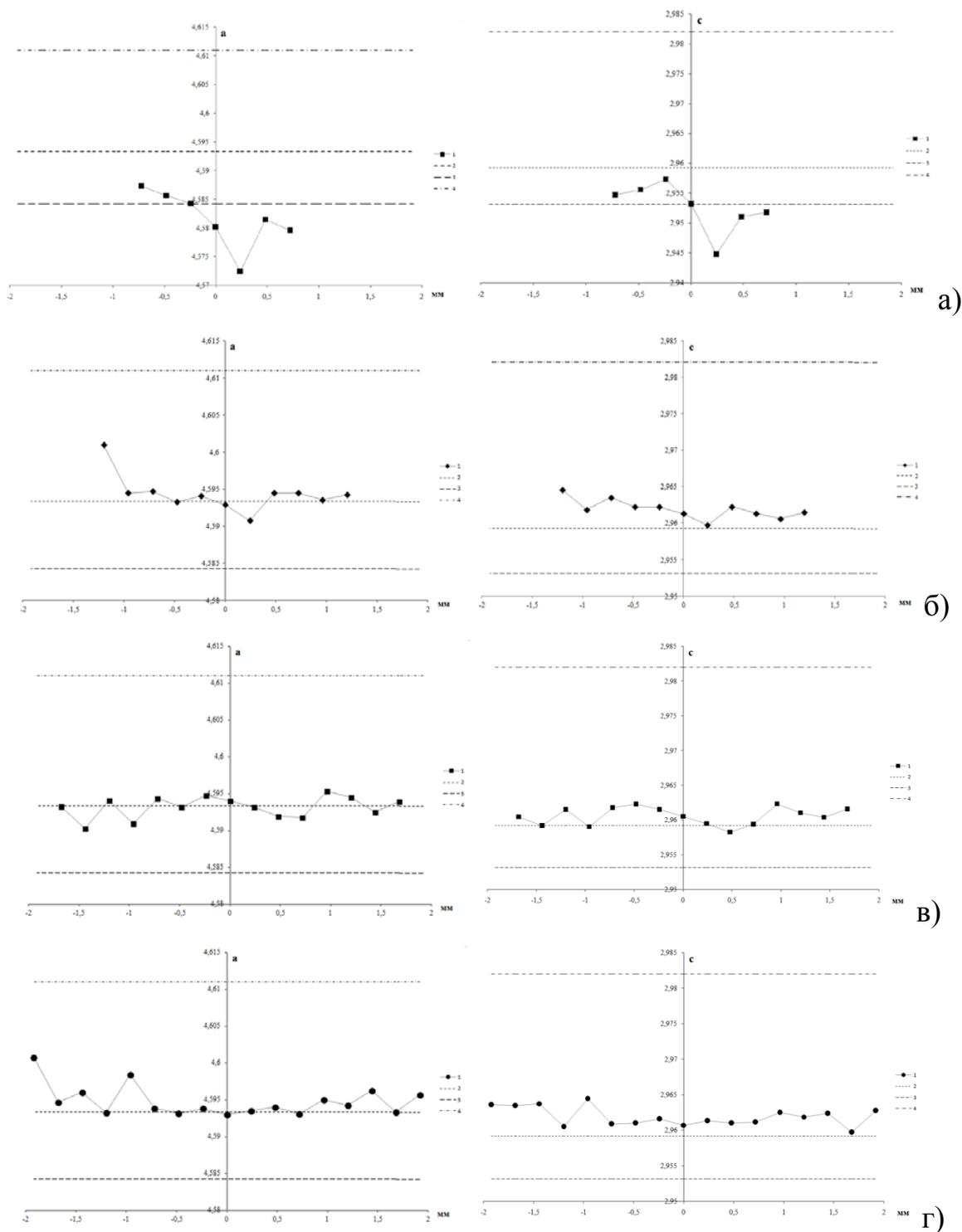


Рисунок 24 – Параметры решётки a и c для образца выдержанного в печи при $875\text{ }^{\circ}\text{C}$, с временем выдержки: a – 4 суток, $б$ – 40 суток, $в$ – 105 суток, $г$ – 158 суток. Пунктирные линии величины эталонных параметров решётки TiO_2 (JCPDS, 2 – №21-1276, 3 – №89-4920, 4 – 89-6975[105]). Построение графика велось по направлению от центра образца рутила к

поверхности. За ноль принят центр образца, справа поверхность контакта с воздухом (кислородом), слева поверхность контакта с металлом

Различия в параметрах кристаллической решетки для образцов, взятых в процессе экспоненциального и линейного роста кинетической кривой, предположительно могут быть связаны с наличием вакансий по кислороду, в случае уменьшения параметров, а увеличение в результате образования более стехеометричной фазы TiO_2 а также наличие атомов внедрения в кристаллическую решетку [106, 107].

В процессе роста слоя рутила по мере его утолщения создается барьер для диффузии одного из компонентов реакции. Так для оксида титана в статье [108] завышенные параметры авторы связали с наличием внутренних напряжений. В связи с этим, уже образованная структура претерпевает изменения, заключающиеся в переориентации кристаллитов, из которых состоит оксид, что приводит к образованию межкристаллитных каналов для транспорта недостающего компонента в зону реакции.

Изменение параметра кристаллической решетки – c зафиксировано в интервале 2.93–2.97 и коррелирует с изменением параметра a .

3.3. Исследование микроструктуры.

3.3.1. Исследование продольного сечения рутила с помощью оптической микроскопии на просвет.

Материал характеризуется структурной неоднородностью, проявляющейся в наличии кристаллов рутила двух генераций: 1-ый тип генерации включает кристаллы рутила вытянутой формы и округлой формы с преобладающим размером 0.5 мкм. Сюда же следует отнести и более крупные кристаллы рутила размером до 1-2 мкм, находящихся в подчиненном количестве. Кристаллы данной генерации образуют хорошо спечённые конгломераты, практически беспористые, прозрачные в проходящем свете в поле зрения микроскопа.

В отдельных конгломератах встречаются крупные кристаллы рутила правильной идиоморфной формы размером до 5-7 мкм.

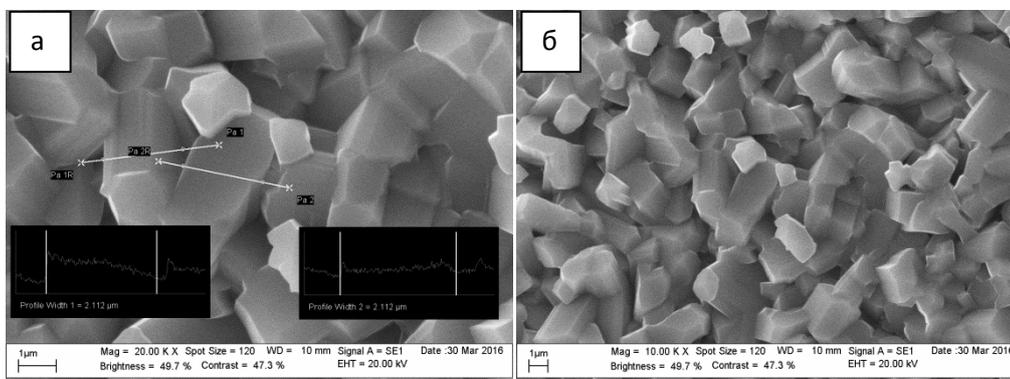
Никакие особенности микроструктуры данного типа генерации, в том числе и в виде текстур оптически ориентированных в одном кристаллографическом направлении кристаллов, слагающих материал, не выявлены.

Из кристаллов рутила, относящихся ко 2-му типу, образуются конгломераты керамики пелитоморфного строения. Составляющие их кристаллы, как правило, плохо оформлены кристаллографически с размером кристаллов на уровне десятых долей микрона. Участки керамики пелитоморфного строения в основном пронизаны порами, распределяющимися в материале неравномерно с образованием скоплений. Поры в основном характеризуются размером 1-2 мкм и менее, отдельные достигают размеров 3-4 мкм.

3.3.2. Исследование продольной поверхности рутила с помощью РЭМ.

Для подтверждения данных по исследованию микроструктуры продольного среза с помощью оптической микроскопии на просвет, была исследована внешняя и внутренняя поверхность пластины рутила, полученной при окислении титановой преформы в течение 10 суток при 750 °С.

На рисунке 25 изображен поперечный скол крайнего внешнего слоя, где слева крупные кристаллы правильной идиоморфной формы 1-го типа.



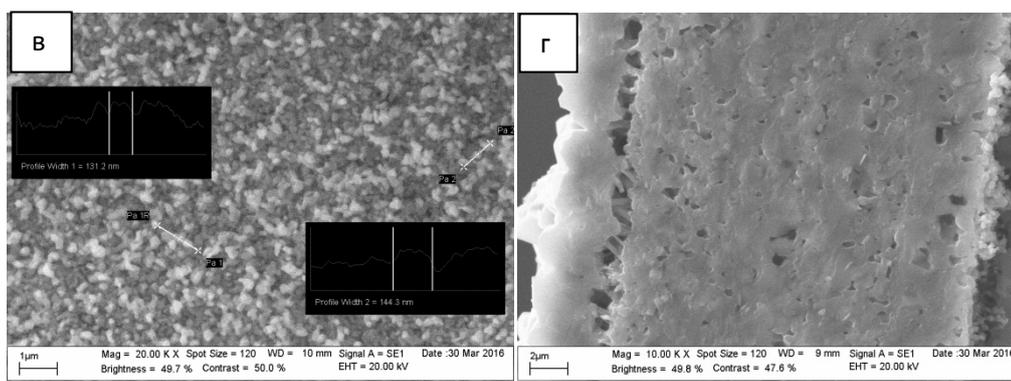


Рисунок 25 – Изображения РЭМ продольной поверхности рутила, полученного в течение 10 суток при 750 °С, где: а – внешняя поверхность керамики с увеличением 20000х; б – внешняя поверхность керамики с увеличением 10000х; в – внутренняя поверхность керамики с увеличением 10000х; г – поперечный скол внешнего единичного слоя с увеличением 10000х.

Между слоями, так как и на внутренней стороне пластины, контактирующей с металлическим титановым остатком, фиксируются мелкие кристаллы, плохо оформленные кристаллографически с размером кристаллов на уровне десятых долей микрона.

3.3.3. Исследование поперечного сечения рутила с помощью оптической микроскопии на просвет.

Поперечное сечение образца керамики отличается от продольного оригинальностью микроструктуры, для которой характерно последовательное закономерное чередование слоёв материала, состоящих исключительно из кристаллов одной или другой генерации, т.е. образующих либо пелитоморфную структуру керамики, либо условно «крупнокристаллическую» с преобладающим размером кристаллов 0,5-1 мкм. За счёт того, что участки материала, состоящие из частиц «крупнокристаллической» генерации, являются прозрачными в проходящем свете, а, характеризующиеся пелитоморфной структурой – непрозрачны, то в поле зрения оптического микроскопа наблюдается картина, представляющая собой чередование светлых и темных полос волнообразной формы (рис. 26).

При этом, наблюдаемые слои в основном параллельны друг другу. Толщина слоёв на различных участках шлифа колеблется от 2 до 3 мкм.

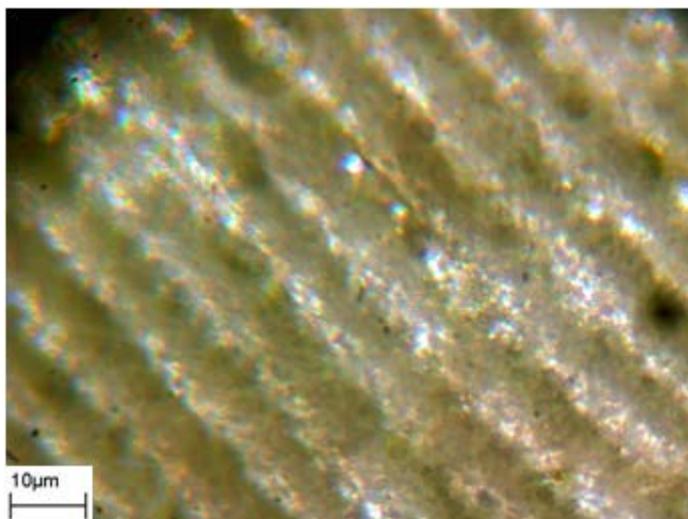


Рисунок 26 – Микрофотография поперечной поверхности рутила, полученная с помощью оптической микроскопии на просвет.

Слои пелитоморфной структуры пронизаны порами, скопления которых на отдельных участках достигают значительных размеров, что потенциально может отрицательно влиять на механические свойства материала в целом. Размер пор составляет от менее 1 до 1 мкм, отдельные каверны продолговатой и овальной формы размером 2-4 мкм. На отдельных участках скопления пор образуют цепочки и удлиненные дефекты в виде трещин размером до 7 мкм в длину при ширине 1- 1,5 мкм, сосредоточенные в основном на границе слоев. В слоях из кристаллов 1-ой генерации также отмечается некоторое количество пор, но их значительно меньше.

Следует отметить, что на отдельных участках прозрачного шлифа наблюдаемое закономерное чередование слоев из кристаллов каждого вида генераций нарушается. Такие участки материала характеризуются структурной неоднородностью, проявляющейся в поле зрения микроскопа в виде пятнистости, т.е. неравномерно распределённых в объеме материала участков пелитоморфного и «крупнокристаллического» строения.

В прозрачном шлифе поперечного сечения отмечаются также грубые крупные трещины в направлении к поверхности образца, т.е.

перпендикулярно наблюдаемым слоям. В центральной области поперечного сечения образца отмечается нарушение чередования светлых и темных полос в следствие образования крупного дефекта в виде полости, продолговатой формы, расположенной параллельно, а также под углом к поверхности образца.

3.3.4. Исследование поперечного скола рутила с помощью РЭМ.

Ранее уже отмечалось, что образующаяся в результате окисления нарощая керамика имеет слоистую структуру неоднородную по толщине. Так как рост оксида происходит в обоих направлениях, относительно первоначальной границы титан/кислород. Условно керамику рутила можно разделить на две части: внутреннюю и внешнюю. Первая, по-видимому, росла внутрь образца, относительно первоначальной границы металлической преформы, в результате диффузии кислорода внутрь, вторая наружу, в результате диффузии металла наружу (рис. 8).

Следовательно, такой двусторонний рост, в свою очередь, должен приводить к соответствующим изменениям в структуре образующегося оксида в зависимости от температуры образования, времени выдержки и его толщины.

3.3.4.1. Рутил, полученный при температуре 875 °С.

В результате эксперимента по окислению преформ титана марки ВТ1-00 на воздухе при температуре 875 °С была получена серия образцов, с различными временами выдержки в печи (2, 4, 6, 7, 13, 40, 50, 105, 158 суток). Образцы рутильной керамики условно был разделен на три области: центральную (*C*); область, граничащая с металлом (*M*) и область, граничащая с воздухом (*A*). Принципиальная схема изображена на рисунке 16.

Результат оценки пористости материала по микрофотографиям РЭМ представлены на рисунке 27 в виде диаграммы процентного содержания пор в различных областях каждого образца.

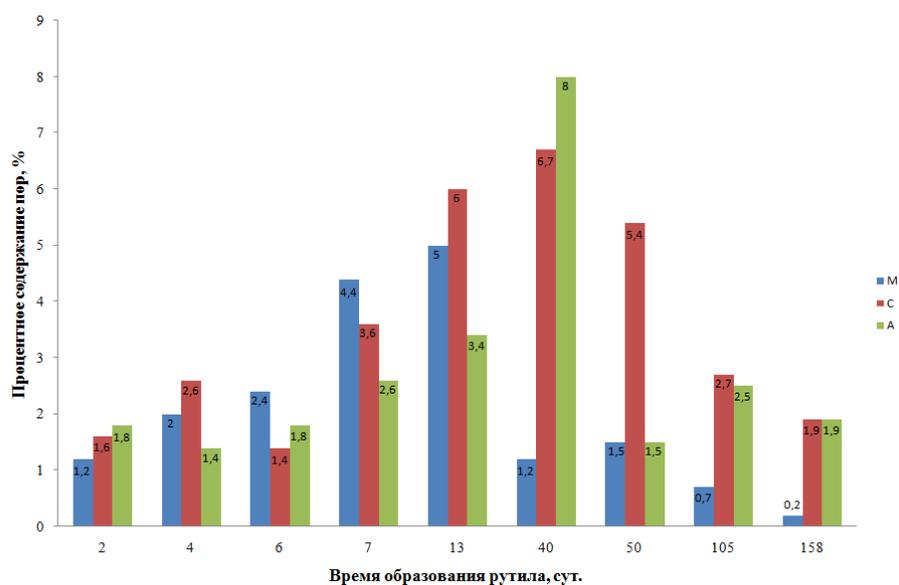


Рисунок 27 – Процентное содержание пор в образцах рутила, полученных при 875 °С. Где обозначение «С»- это центральная область образца, «М»- область образца, граничащая с металлом, «А»- область образца граничащая с воздухом/кислородом.

Как было показано ранее автором [67], при окислении титана до 38-40 суток, описывающейся экспоненциальной закономерностью, рост оксидной керамики идёт в двух направлениях: как на границе с воздухом, так и на границе металл/оксид. Исходя из оценки микрофотографий образцов, полученных в рассматриваемом временном интервале, значения пористости керамики для всех областей увеличивается. При достижении времени окисления равного 40 суткам, когда происходит смена процесса образования керамики с экспоненциальной зависимости кинетики на линейную зависимость, рост керамики идёт преимущественно на границе металл/оксид, что коррелирует с изменениями микроструктуры материала. В области, граничной с металлом, наблюдается уменьшение пористости. На рисунке 28 видно, что на этапе кинетической кривой окисления, описывающейся экспоненциальной закономерностью, происходит рост среднего размера пор (от 0,18 до 0,42 мкм). Максимальные значения достигаются в интервале 40 – 50 суток. После смены механизма синтеза, в случае, когда процесс окисления описывается линейной кинетической зависимостью, образуется керамика,

количество пор в которой, как и их средний размер, уменьшается (рис. 27 и 28).

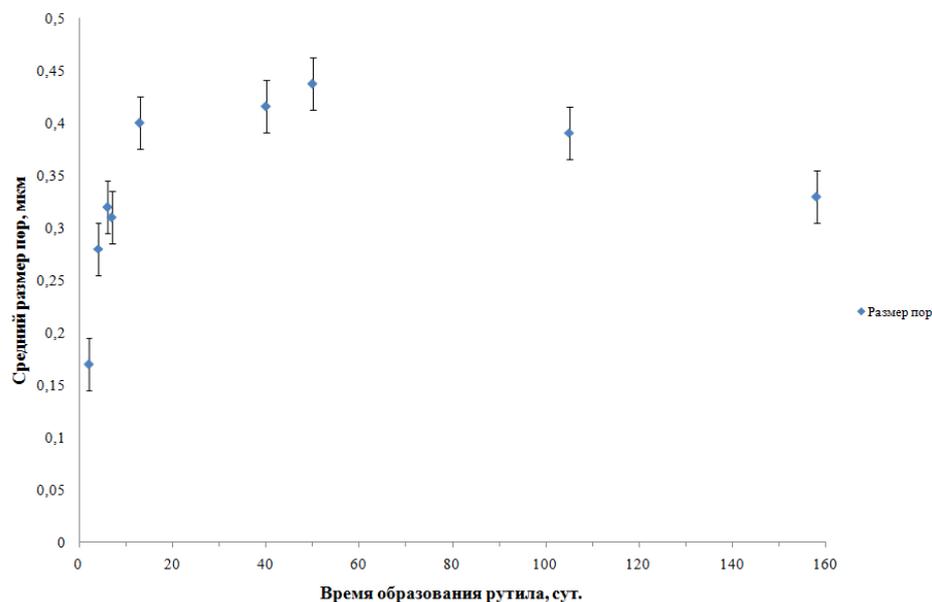


Рисунок 28 – Средний размер пор в образцах рутила, полученных при 875 °С.

Согласно анализу микрофотографий полученная керамика обладает четко выраженной слоистой структурой (Рис. 29).

Из рисунка 29 видно, что рост керамики идёт неравномерно и с разной скоростью.

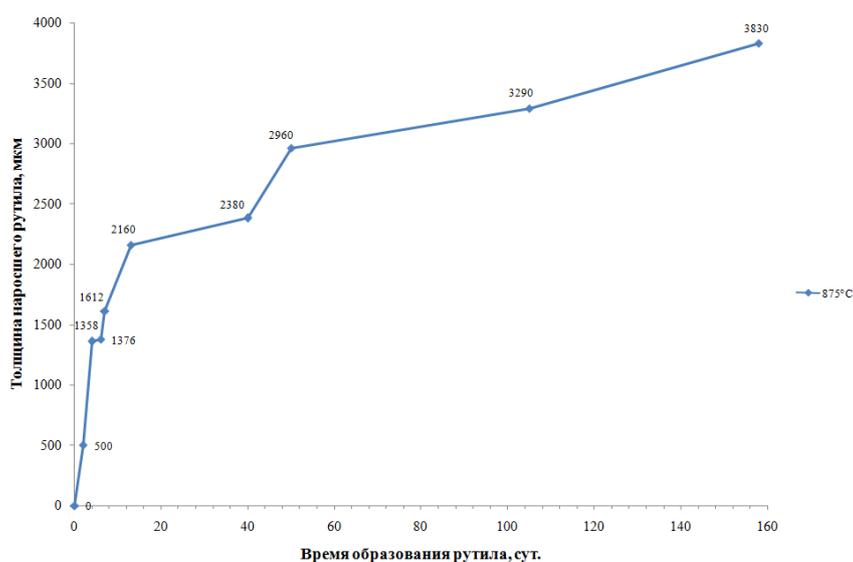


Рисунок 29 – Изменение толщины выросшего рутила на титановой преформе за время её окисления в печи при 875 °С.

Более подробный анализ морфологии образующейся рутильной керамики при 875 °С выглядит следующим образом:

За время окисления 2 суток на стандартном образце титана образовалась керамика рутила порядка 500 мкм. По всей толщине всего образца наблюдали хорошо различимые одинаковые слои толщиной ~2,5 мкм.

За время окисления 4 суток на титане образовалась керамика рутила порядка 1358 мкм. В области ближе к границе с металлом на протяжении порядка 700 мкм наблюдались четкие слои 4,4 мкм, в центральной области присутствуют не только слои 4,4 мкм, но и также более тонкие слои с толщиной 2,4 мкм. Далее вплоть до области граничной с кислородом, порядка 400 мкм наблюдались только слои размером в 2 мкм.

За время окисления 6 суток на титане образовалась керамика рутила толщиной 1376 мкм. В области ближе к границе с металлом, порядка 300 мкм, наблюдали крупные слои толщиной ~10,2 мкм (рис. 30а).

А в центральной области и у границы с воздухом слои порядка ~2,7 мкм (рис. 30б).

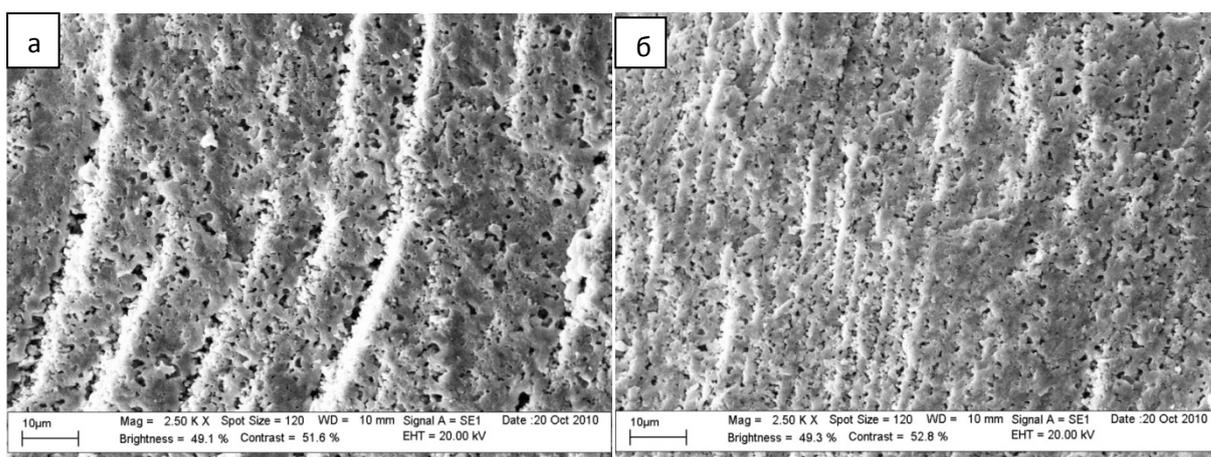


Рисунок 30 – Изображения РЭМ образца рутила, полученного в течение 6 суток при 875 °С, где: а – область образца «М»; б – область образца «С».

За время окисления 7 суток на титане вырос оксид толщиной 1612 мкм. В области ближе к границе с металлом на протяжении 330 мкм наблюдали крупные слои толщиной $\sim 9,6$ мкм. Далее наблюдалась небольшая область порядка 150 мкм со слоями $\sim 4,2$ мкм. Далее на протяжении вплоть до границы с кислородом наблюдались четкие слои $\sim 2,7$ мкм.

За время окисления 13 суток на титане вырос оксид толщиной 2160 мкм. Структура в этом образце более разнообразная (рис. 31а).

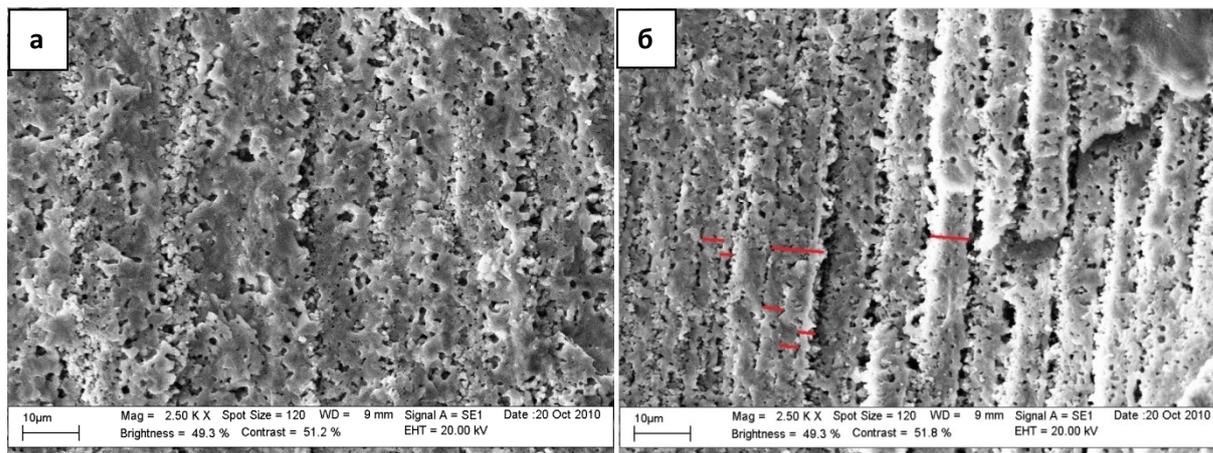


Рисунок 31 – Изображения РЭМ рутильной керамики центральной области «С», полученной в течение 13 суток при 875 °С, где: а – область образца «М»; б – область образца «С».

В области граничной с металлом, порядка 450 мкм, наблюдались зерна-кристаллы ~ 1 мкм. Далее идет область порядка 400-430 мкм с крупными $\sim 11,9 \pm 0,7$ мкм слои. Границы слоев не четкие, межслойное пространство увеличилось до 2-3 мкм и состояло из зерна меньшего размера. В центральной области наблюдались четкие слои $\sim 6,0$ мкм. Особенность этих слоев в том, что большие слои состоят из более мелких порядка $\sim 2,5$ мкм.

Становится понятна природа образования крупных слоев. Далее в область от центра к границе с кислородом наблюдались небольшие одинаковые слои порядка $2,2 \pm 0,4$ мкм.

За время окисления 40 суток на стандартном образце титана вырос оксид толщиной 2380 мкм. Наблюдалась схожая картина с образцом предыдущего времени образования. В области граничной к металлу также

видимые слои отсутствуют и наблюдаются зерна-кристаллы от 2 до 4 мкм. Далее следует область с большими нечеткими слоями ~9,1 мкм, границы слоев не четкие, межслойное пространство увеличилось до ~4-5 мкм и состояло из зерен меньшего размера. В центральной области наблюдались слои ~5,3 мкм с нечеткими границами, но при этом межслойное пространство небольшое ~2 мкм и состояло из зерен меньшего размера. Далее область вплоть до границы с кислородом идет со смешанными слоями ~2,3 и ~5,3 мкм.

За время окисления 50 суток вырос оксид титана толщиной 2960 мкм. На протяжении от области граничной с металлом около 1500 мкм наблюдается отсутствие слоев, плотная керамика с отсутствием зерен-кристаллов (рис. 32).

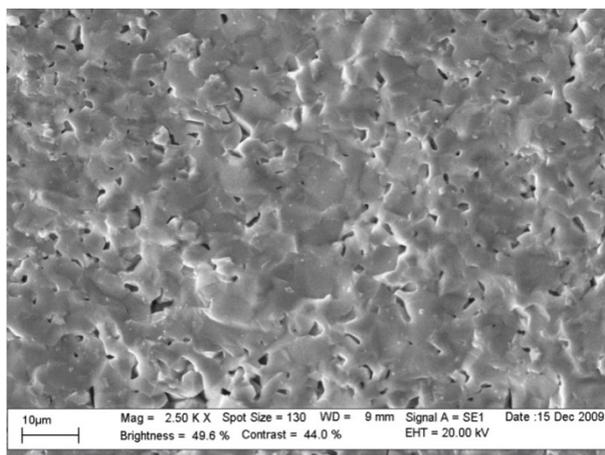


Рисунок 32 – Изображение РЭМ образца рутила области «М», полученного в течение 50 суток при 875 °С.

Что говорит о сильном срастании зерен, границы между зернами отсутствуют. В центральной области ~700 мкм наблюдаются четкие слои ~8,5 мкм. Далее вплоть до граничного слоя с кислородом наблюдается плотная спеченная керамика с едва различимыми небольшими слоями.

За время окисления 105 суток вырос оксид титана толщиной 3290 мкм. Также как и в образце с временем образования 50 суток, граничная область к металлу в образце рутила порядка 1250-1300 мкм без слоев с зернами-кристаллами с четкими гранями размером от 4 до 8 мкм (рис. 33а).

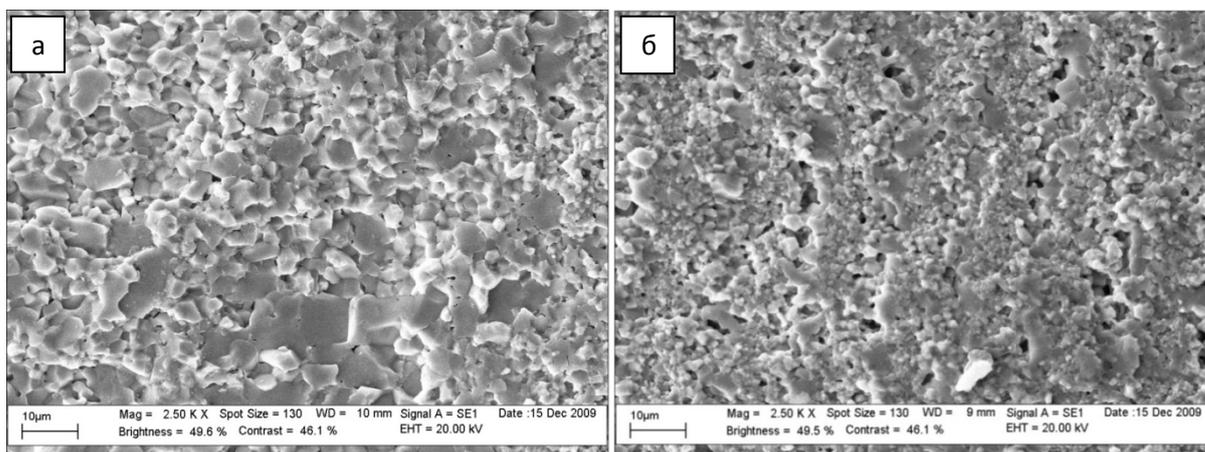


Рисунок 33 – Изображения РЭМ образца рутила, полученного в течение 105 суток при 875 °С, где: а – область образца «М»; б – область образца «С».

В центральной области на протяжении 1000 мкм наблюдались крупные слои с не чёткими границами ~ 16,9 мкм. Межграничное пространство слоев ~4 мкм состояло их мелкоструктурных зерен (рис. 33б).

Далее наблюдалась область со слоями ~ 4,7 мкм. Отличительной особенностью этой области от предыдущего образца рутила со временем образования 50 суток является сохранение спеченной структуры материала, но при этом слоистость хорошо просматривается.

За время окисления 158 суток вырос оксид титана толщиной 3830 мкм. Область граничная к металлу порядка 1500-1600 мкм без слоев, с зернами-кристаллами с четкими гранями размером от 2 до 5 мкм. Центральная область состоит из слоев размером ~ 10,1 мкм с плохо различимыми границами. Далее около 950 мкм вплоть до граничной области с кислородом наблюдается смесь слоев из 6,7 и 2,1 мкм с размытыми границами, где слои в ~2,1 мкм явно образовались в результате расслоения больших слоев.

Исходя из проведенного анализа, была построена диаграмма распределения толщин слоев образцов керамики в зависимости от времени их образования (рис. 34).

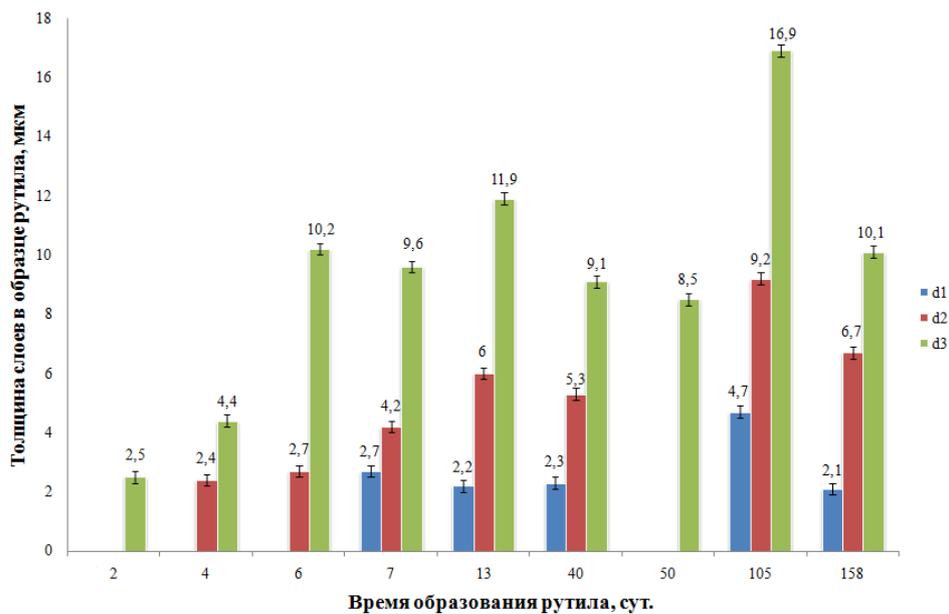


Рисунок 34 – Распределение толщин слоев в образце рутила, полученного при 875 °С, где d_1, d_2, d_3 – разнообразные по толщине слои.

Из рисунка 35 видно, что на экспоненциальном участке кинетической кривой происходит формирование слоистой керамики с толщиной каждого слоя ~ 2.5 мкм. С течением синтеза происходит объединение слоев в более крупные. Этот процесс подтверждается тем, что толщина крупных слоев кратна 2.5 мкм.

Предположительно, процесс объединения небольших слоев (~ 2.5 мкм) в более крупные связан с диффузией атомов титана через образующийся оксид титана.

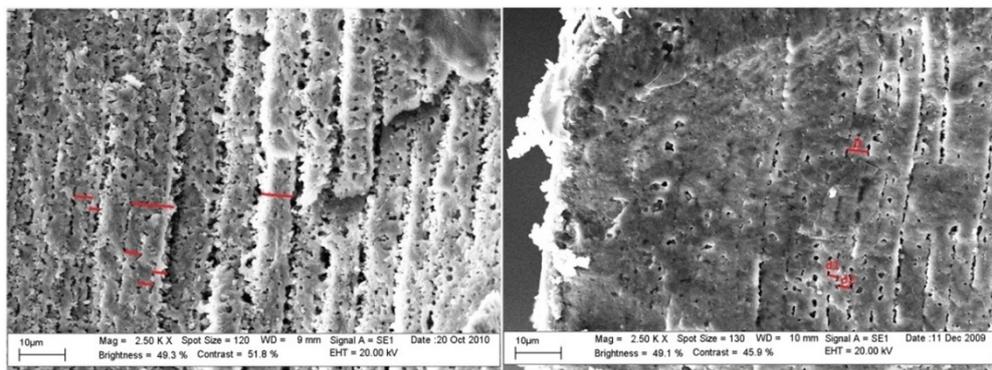


Рисунок 35 – Изображения РЭМ образцов рутила. Пример укрупнения слоев за счет их объединения.

На линейном участке кинетической кривой в области, где оксидный слой образца граничит с титаном, формируются слои до 15 мкм. В то же

время, на границе рутил/кислород присутствуют преимущественно слои до 5 мкм. Это говорит о том, что процесс массопереноса и формирования новых слоёв на линейном этапе кинетической кривой происходит преимущественно в области, граничащей с титаном, в то время когда в области рутил-кислород оксидная керамика не претерпевает значительных изменений.

3.3.4.2. Рутил, полученный при температуре 750 °С.

В результате эксперимента по окислению преформ титана марки ВТ1-00 на воздухе при температуре 750 °С была получена серия образцов, с различными временами выдержки в печи (10, 40, 86, 130 и 210 суток). Каждый образец рутила исследовался аналогичным образом, что и образцы, полученные при окислении титана при 875 °С. На рисунке 36 представлены микрофотографии изменения центральной части керамики в зависимости от времени синтеза. Керамика имеет слоистую, пористую структуру, которая видоизменяется по всему массиву образца в процессе синтеза. Наиболее показательными являются изменения, происходящие в центральной её части. К 130 суткам наблюдается повышение пористости межслойного пространства и увеличение количества пор (рис. 36в). В керамике, соответствующей 150 и 210 суткам синтеза, наблюдается укрупнение слоёв за счёт их объединения, а также уплотнение керамики с объединением мелких пор в более крупные.

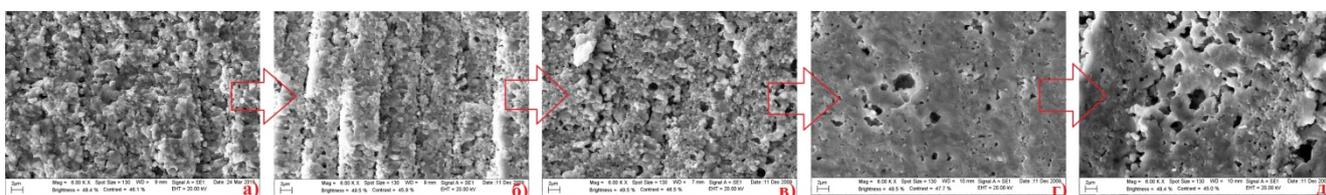


Рисунок 36 – Временное изменение микроструктуры центральной области (С) в керамике, полученной при 750 °С, где а) 40 сут., б) 86 сут., в) 130 сут., г) 150 сут., д) 210 сут.

На рисунках 37 и 38 представлены результаты анализа процентного содержания и среднего размера пор в образцах в зависимости от времени окисления.

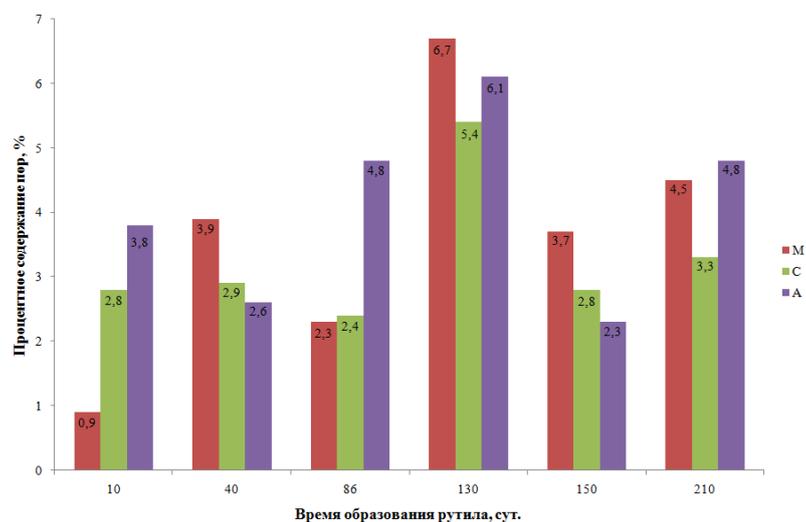


Рисунок 37 – Процентное содержание пор в образцах рутила, полученных при 750 °С. Где обозначение «С»- это центральная область образца, «М»- область образца, граничащая с металлом, «А»- область образца, граничащая с воздухом/кислородом.

Исходя из данных, представленных на рисунках 38 и 39, наблюдается корреляция значений среднего размера пор с процентным содержанием пор по образцу. Рост количества пор совпадает с увеличением их размера, и наоборот.

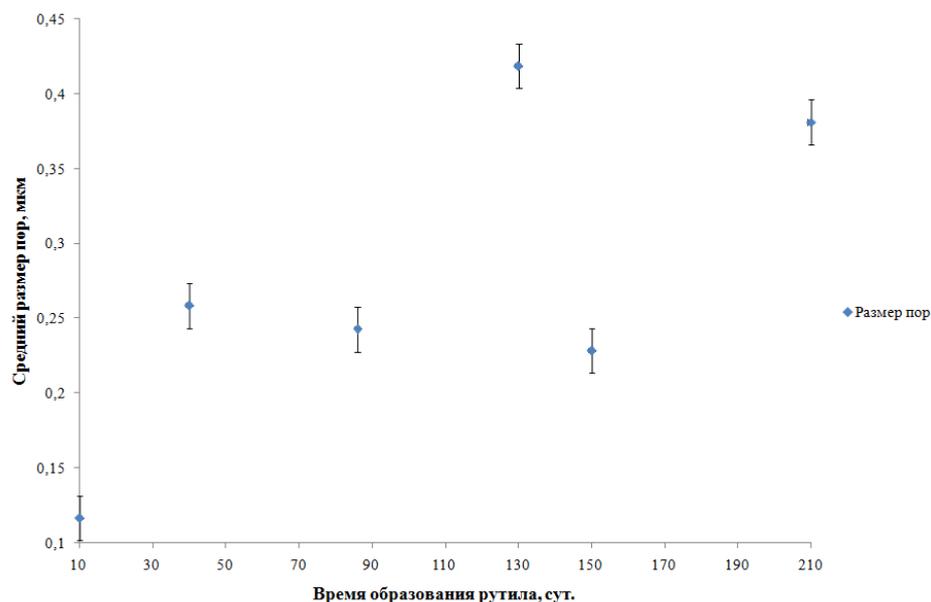


Рисунок 38 – Средний размер пор в образцах рутила, полученных при 750 °С.

Из рисунка 39 видно, что рост керамики идёт преимущественно равномерно.

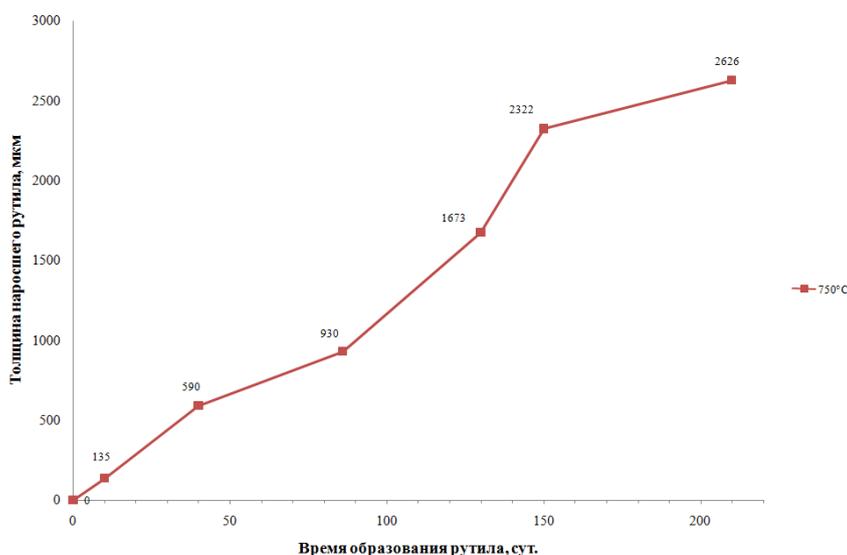


Рисунок 39 – Изменение толщины нарощеного рутила на титановой преформе за время её окисления в печи при 750 °С.

Исходя из проведенного анализа, была построена диаграмма распределения толщин слоев в образцах компактного оксида в зависимости от времени их образования при температуре 750 °С (рис. 40).

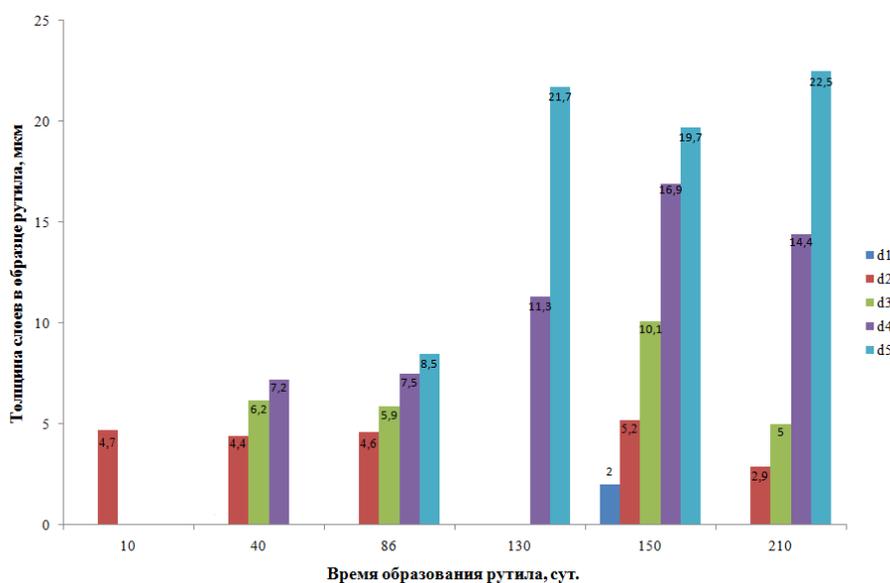


Рисунок 40 – Распределение толщин слоев в образце рутила, полученного при 750 °С, где d_1, d_2, \dots, d_5 – разнообразные по толщине слои.

Образцы, полученные при 750 °С, как и в случае с образцами, полученными при 875 °С, имеют слоистую структуру, для которой

наблюдается кратность толщин при переходе от слоя к слою (рис. 34). Минимальная толщина слоя находится в интервале 2-2.5 мкм, характерная для внешних областей, граничных с кислородом, керамики рутила с большим сроком окисления соответствующему излёту экспоненциальной кривой процесса окисления (150, 210 суток). В то время как на начальном этапе окисления в образцах керамики минимальные толщины 4.5-5 мкм равномерно, распределенные по образцу, что соответствует единичному циклу образования одного слоя для данной температуры.

Таким образом, согласно проведенным исследованиям керамика, синтезированная при 750 и 875 °С имеет схожую структуру. На экспоненциальном участке кинетической кривой при высокотемпературном окислении титана на воздухе для рассмотренных температур формирование компактной керамики вначале процесса сопровождается образованием тонких слоев (~4.5 мкм и ~2.5 мкм, соответственно), разделенных областью керамики с избыточной пористостью, которые со временем объединяются в более крупные слои. Направление роста новых слоев компактного оксида происходит как в сторону границы с металлом, так и в сторону границы кислородом. На этапе окисления, характеризуемом линейной зависимостью, в керамике, в области «М» формируются слои до 15 мкм, тогда как в области «А» наблюдаются только небольшие слои толщиной 2.5-5 мкм. Что говорит о том, что скорость диффузии кислорода к границе металл/оксид выше скорости диффузии металла на поверхность, в образцах, взятых на линейном участке кинетической кривой, рост керамики в большей степени идёт к границе металл/оксид с образованием слоев большей толщины и меньшей пористостью.

3.4. Газовая проницаемость образцов рутила.

Анализируя геометрические особенности рутильных блоков реакторов сотовой конструкции нельзя исключать, помимо прямо проходящего потока через каналы, и потока, который может проходить через стенки каналов

(рис. 41). Поэтому специально, чтоб оценить влияние стенки необходимо изучить газовую проницаемость и её изменения в зависимости от времени и температуры процесса *ОК*.

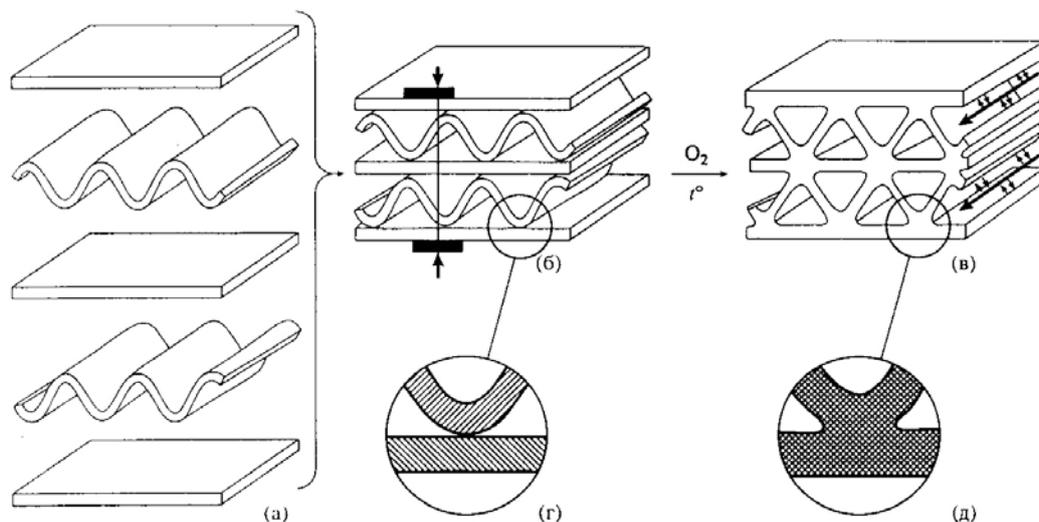


Рисунок 41 – Схема получения оксидного монолита при высокотемпературном окислении металлической преформы: а – сборка металлической преформы; б – фиксация преформы креплением; в – приток кислорода по сквозным каналам; г – разъемное соединение металлических деталей; д – спеченный компактный оксид титана [62].

3.4.1. Газовая проницаемость различных газов.

В качестве исследуемого материала был получен компактный рутил из трёхмерного образца титана толщиной 1376 мкм, полученный в печи с доступом воздуха при 875 °С в течение 6 суток. Анализ газовой проницаемости проводили на газовом хроматографе при нормальных условиях. В качестве анализируемых газов взяты наиболее часто используемые газы, позволяющие исследовать целевые свойства мембраны. Анализируемые газы: O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂ (таблица 3).

Таблица 3 – Газовая проницаемость различных газов

Анализируемый газ	Коэффициент газовой проницаемости, $\Pi \cdot 10^{13}$,	Газокинетический диаметр молекул, нм [109]

	моль·м/м ² ·с·Па	
Кислород – O ₂	6,48	0,356
Азот – N ₂	7,32	0,364
Угарный газ – CO	0,48	0,454
Метан – CH ₄	27,82	0,444
Углекислый газ – CO ₂	30,34	0,330

3.4.2. Кудсеновская диффузия.

Дополнительно для изучения диффузии массы переноса окислителя через образующийся оксид на поверхности титана была исследована рутильная оксидная керамика, образовавшийся в результате окисления титановой преформы (диаметр 60 мм, толщиной 12 мм) марки ВТ 1-00 при температуре 875 °С на воздухе за 36 суток.

В результате эксперимента по оценки пор были получены данные по коэффициентам газовой проницаемости относительно азота (N₂) он составляет $\Pi=3,44 \times 10^{-13}$ моль·м/м²·с·Па и кислорода (O₂) $\Pi=2,97 \times 10^{-13}$ моль·м/м²·с·Па.

При относительно малых давлениях газа или размеров пор (r_0), когда частота столкновений молекул газа со стенками пор превышает частоту взаимных столкновений молекул, т.е. средняя длина их свободного пробега $l \gg r_0$ (для нормального давления при $r_0 < 10^{-7}$ м) наблюдается кудсеновская диффузия. При этом газовый поток через пористую перегородку пропорционален средней скорости молекул и константа газопроницаемости определяется из уравнения

$$\Pi = 8 \cdot r_0 \cdot N_s \cdot \pi \cdot (2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T)^{-1/2} / 3 \cdot N_A, \quad (3.7)$$

Где N_s – поверхностная плотность пор в перегородке. Поскольку средняя скорость молекул обратно пропорциональна квадратному корню из их масс ($\Pi \sim 1/m^{1/2}$), компоненты разделяемой газовой смеси проникают через поры мембраны с различными скоростями. [110]

$$\alpha = J_{N_2} / J_{O_2} = \Pi_{N_2} / \Pi_{O_2} \sim (m_{O_2} / m_{N_2})^{1/2} = 1.07 \quad (3.8)$$

В наших экспериментах

$\alpha=1.16$ (с учётом экспериментальных ошибок).

В нашем случае можно предположить, что образовавшийся слой оксида является компактным материалом, без механических дефектов, размер пор образца находится в интервале от 5 до 30 нм и через них идёт молекулярный кислород по кнудсеновскому диффузионному механизму. Полученные экспериментальные данные о размере пор хорошо согласуются с теоретической математической моделью, предложенной в работах [66, 104].

3.4.3. Газовая проницаемость рутила в зависимости от времени и температуры образования.

3.4.3.1. Газовая проницаемость рутила основного размера, полученного при температуре 750 и 875 °С.

Время синтеза образцов выбирали таким образом, чтобы на основании данных, полученных с кинетических кривых (рис. 20 и 22), изучить свойства оксидной керамики в ее наиболее важных точках. Условием минимальных толщин рутильных образцов являлись также их механические свойства.

В таблице 4 представлены усредненные результаты экспериментальных данных исследования газовой проницаемости модельных пластин рутила относительно кислорода, полученных при 875 и 750 °С (относительная погрешность измерений 5-6%). Для каждой отмеченной точки на кинетической кривой синтезировали по 3 образца.

Таблица 4 – Газовая проницаемость образцов рутила в зависимости от времени и температуры образования.

Температура синтеза, $T_{\text{синт.}}, ^\circ\text{C}$	Время окисления титана, $t_{\text{Окисл.}}, \text{сут.}$	Коэффициент газовой проницаемости $P \cdot 10^{13}, \text{ моль} \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$	Толщина выросшего на титане рутила, мкм
875	2	68,0	500
	4	57,6	1358
	6	6,48	1376
	7	18,3	1612
	13	26,7	2160
	50	2,98	2960

	105	18,2	3290
	158	0,77	3830
750	10	0,1	135
	40	0,3	590
	86	1,1	930
	130	6,15	1673
	150	1,88	2322
	210	4,78	2626

Зависимость значений коэффициентов газовой проницаемости образцов рутила, синтезированных на начальном (экспоненциальном этапе кинетики) окисления титана при 875°C от времени окисления, представляет кривую с минимумом при 6 сутках (рис.42).

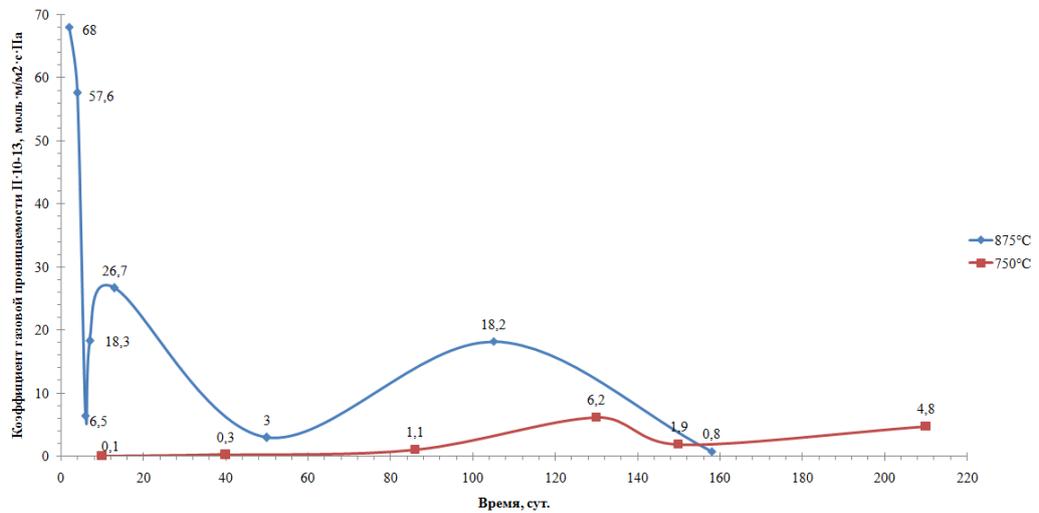


Рисунок 42 – Общие изменения коэффициентов газовой проницаемости образцов рутила, синтезированной при 875 и 750 °С.

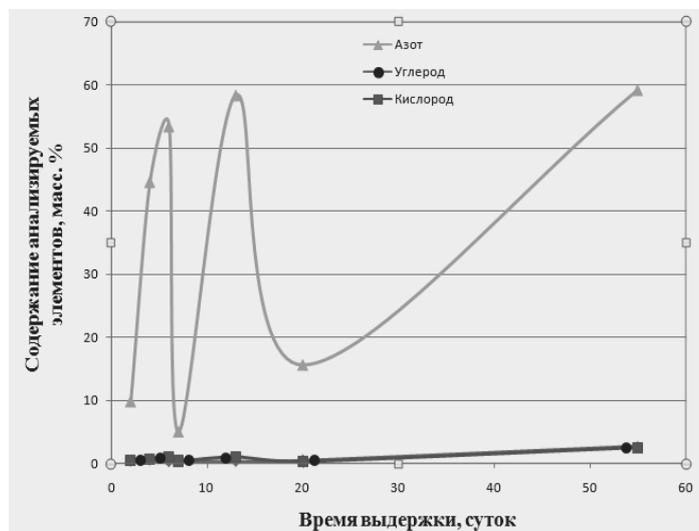


Рисунок 43 – Влияние длительности нагрева на содержание азота, углерода и кислорода в газонасыщенном слое титановой основы окисленных преформ[33].

Ранее в работах по изучению свойств титана, подвергнутого окислению в печи с доступом воздуха с применением подхода окислительного конструирования, автором [33] отмечается факт перепада содержания азота, углерода и кислорода в газонасыщенном слое окисленных титановых преформ (рис. 43). В большей степени отмечается перепад азота, причём в момент высоких содержаний его соответствует моменту времени когда в керамике наблюдается резкое падение коэффициента газовой проницаемости. И наоборот, в момент низких значений азота в газонасыщенном слое титановой основы, в керамике наблюдается рост значений коэффициента газовой проницаемости. Обратная пропорциональность этих эффектов говорит о зависимости процессов, которые проходят в металле и в керамике в процессе окисления титановых преформ.

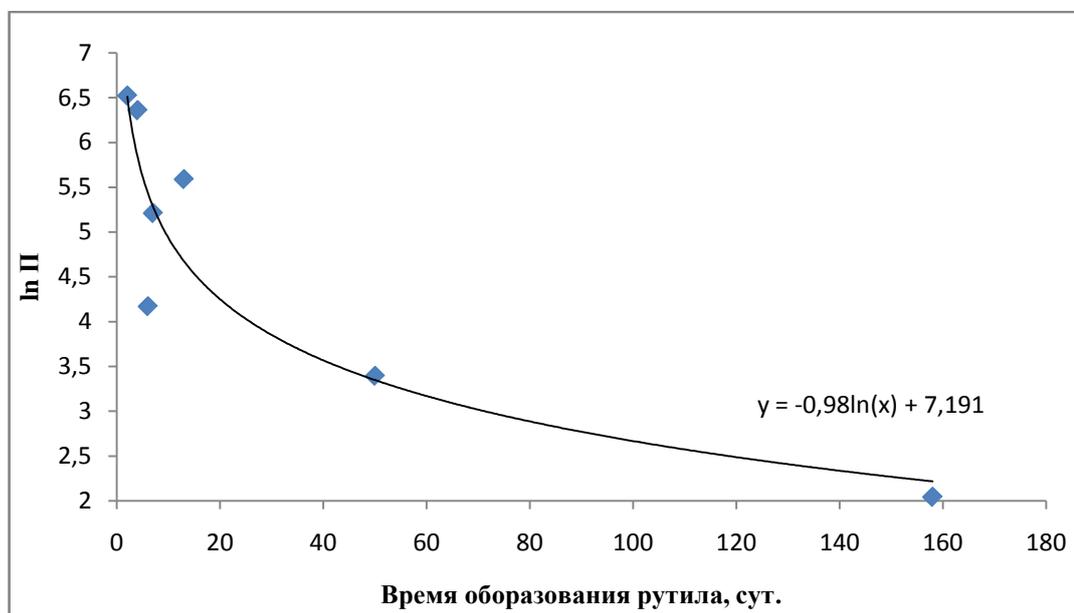


Рисунок 44 – Функция логарифма коэффициента газовой проницаемости от времени образования рутила для температуры 875 °С.

Из приведенных данных видно, что значения коэффициентов газовой проницаемости образовавшегося слоя рутила изменяются с течением

времени. Изменение коэффициентов газовой проницаемости носит нелинейный характер. Плотный слой рутила, обладающий достаточной прочностью для того, чтобы использовать его как модельную пластину, сформировывался на вторые сутки окисления титанового диска. С ростом толщины слоя оксида вплоть до шестых суток, ее газовая проницаемость непрерывно уменьшалась и на шестые сутки окисления диска достигла своего минимального значения (рис.42). В это же время произошла остановка прироста толщины рутила с одновременным возрастанием газовой проницаемости образовавшегося керамического слоя практически в три раза от минимального значения. Сопоставление толщины образовавшегося слоя керамики со значениями его газовой проницаемости показывает, что наименьшую проницаемость имели образцы, синтезированные за 6 суток. Из диаграммы (рис. 30) видно, что этому времени синтеза соответствует остановка роста толщины керамического оксидного слоя. Время остановки прироста толщины составляло приблизительно 24 часа. Затем, в течение следующих 24 часов, толщина слоя выросла на 17%, одновременно выросла и газовая проницаемость образца. Газовая проницаемость керамики возрастала до некоторого предельного значения, после чего вновь начинала уменьшаться. Прирост массы титановой преформы за счет поглощенного кислорода происходил непрерывно. С понижением температуры окисления титановых преформ до 750 °С так же наблюдали чередование снижения и роста значений коэффициентов газовой проницаемости. Всего в интервале 210 суток таких чередований наблюдали три. Так как при более низких температурах синтеза образовывалась более плотная керамика, значения коэффициентов газовой проницаемости для нее были ниже чем для керамических пластин, полученных при 875 °С.

Изучение газовой проницаемости образцов рутила выявило нелинейную закономерность ее изменения относительно кислорода в зависимости от времени окисления титана.

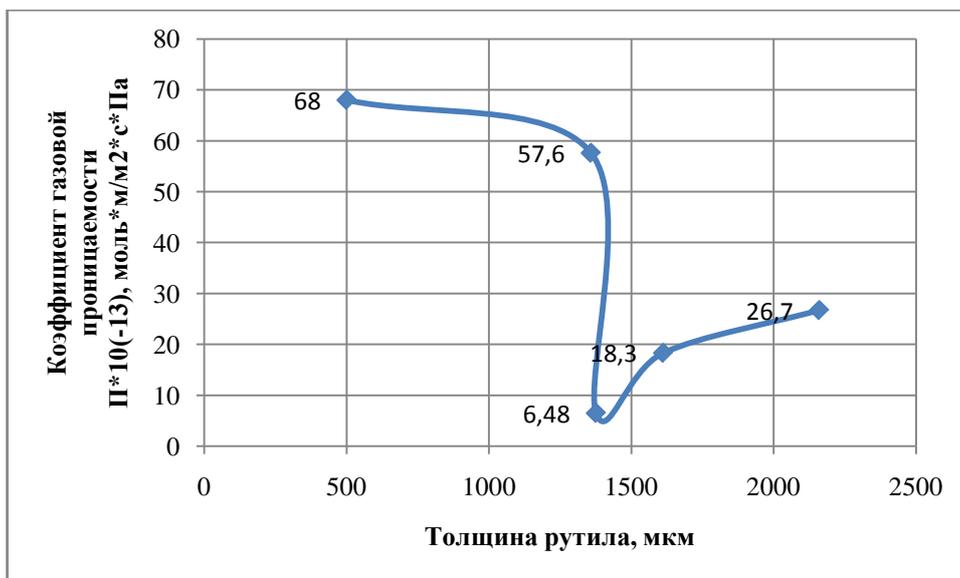


Рисунок 46 – Диаграмма зависимости газовой проницаемости от толщины нарощеного рутила ОК при 875°С на экспоненте кинетической кривой.

3.4.3.2. Исследование влияния размера исходных трехмерных преформ на изменения характера газовой проницаемости от времени.

Для исследования выявления влияния исходной геометрии титана на изменение газовой проницаемости рутила была синтезирована при температуре 875 °С серия образцов рутильной керамики из трёхмерных дискообразных преформ титана, диаметром 40 мм и толщиной 20 мм. На рисунке 47 представлена кинетика образования образцов рутила с временами выдержки: 2, 3, 4, 5, 9, 13, 17, 21, 39 суток.

В результате синтеза керамики из дискообразных преформ меньшего размера характер зависимости газовой проницаемости от времени существенно не изменился (рис. 48).

В результате синтеза керамики из дискообразных преформ меньшего размера характер зависимости газовой проницаемости от времени существенно не изменился (рис. 48).

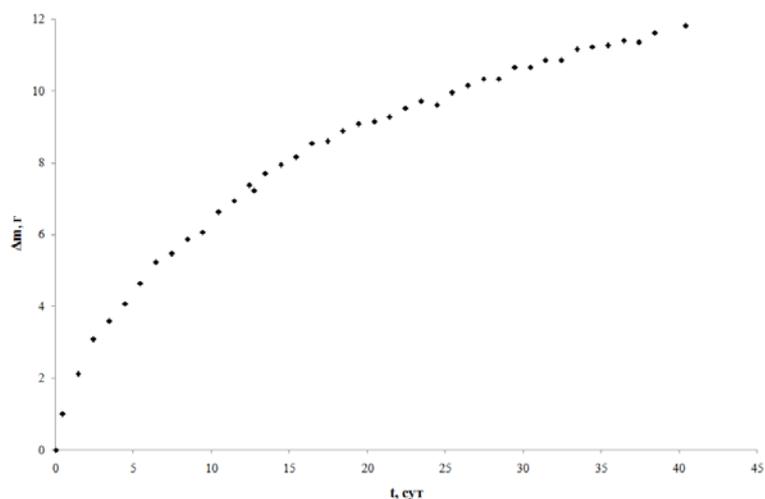


Рисунок 47 – Кинетика окисления титановых дискообразных преформ, диаметром 40 мм и толщиной 20 мм, на воздухе при температуре 875 °С.

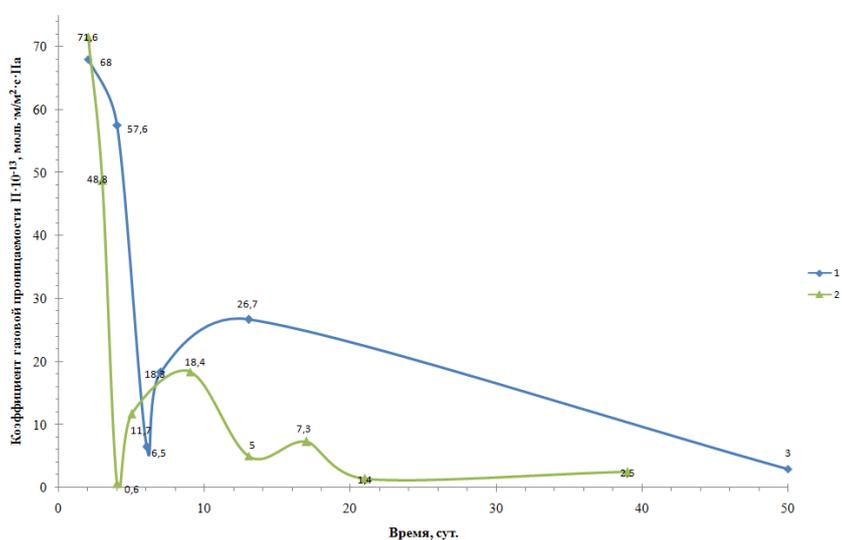


Рисунок 48 – Изменение коэффициентов газовой проницаемости образцов рутила, синтезированной при 875 °С из дискообразных преформ: 1– 60×30 мм (большая); 2– 30×20 мм (малая).

* относительная погрешность измерений 5-6%.

Также наблюдается нелинейный периодичный характер изменения газовой проницаемости. В виду отличной геометрии от диска титана большей формы, на меньшем диске формируется керамика с низкими характеристиками по газовой проницаемости немного раньше, к 4 суткам. Предварительно можно сделать предположение, что до этого момента происходит только формирования керамики с запирающими свойствами.



Рисунок 49 – Изменение толщины наросшего рутила на титановой преформе 30×20 мм за время её окисления в печи при 875 °С.

Ранее отмечалось, что исходные размеры титановой преформы влияют на толщину образующейся керамики (рис. 48), но при этом исследования при окислении трехмерных титановых преформ меньших размеров существенных отличий не выявило. Изменение газовой проницаемости образцов рутила меньших размеров также имеет нелинейный характер (рис. 50).

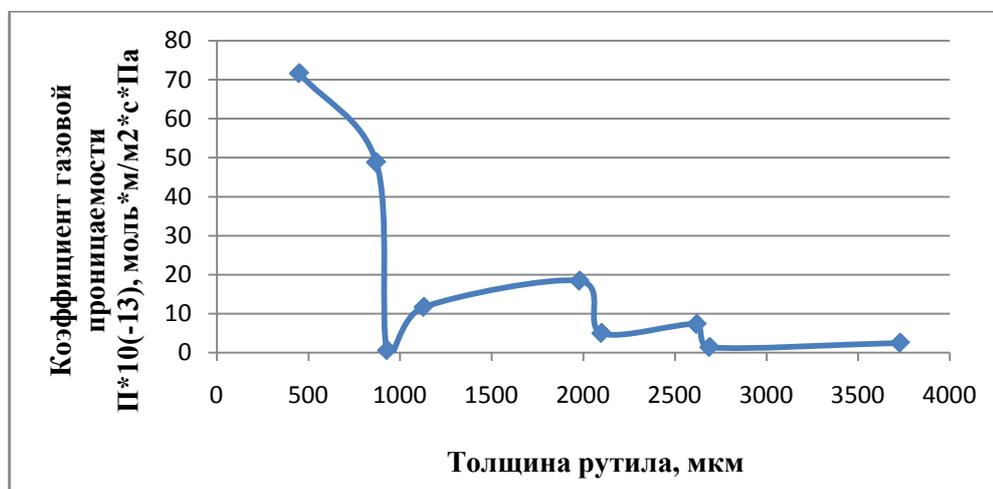


Рисунок 50 – Диаграмма зависимости газовой проницаемости от толщины наросшего рутила ОК при 875 °С на дискообразной преформе титана 30×20 мм.

3.4.4. Газовая проницаемость лимитирующего слоя рутила.

В данном пункте рассмотрена попытка выявить влияние лимитирующего слоя рутила на общую газовую проницаемость всей керамики.

В результате первого этапа абразивной обработке с шлифовыванием ~200 мкм керамического материала с поверхности керамики, которая в результате образования прилегла к поверхности металлического остатка, газовая проницаемость увеличилась на 226%. На следующем этапе обработки наблюдается ещё небольшое (17%) увеличение значений газовой проницаемости. В дальнейшем наблюдается небольшое падение значений в связи с эффектом намола керамического материала и в результате частичным закупориванием исследуемой оксидной керамики.



Рисунок 51 – Изменение газовой проницаемости образца рутила (синтез 7 суток, 875 °С, толщина $d_{исх}=1618$ мкм), который подвергался поэтапной шлифовке по ~200 мкм вглубь образца со стороны прилегания керамики к металлу.

3.5. Плотность рутила.

Измерение плотности проводили на разнице массы материала на воздухе и в среде керосина. Массу рутила в жидкости определяли после 3 часов кипячения в керосине. А на воздухе-после кипячения в керосине,

сушке в сушильном шкафу при 100 °С и выдержки в эксикаторе над адсорбентом.

Теоретическая плотность рутила составляет 4.235 г/см³. В наших образцах она от 3.56 до 3.80 г/см³. В среднем 3.71 г/см³.

При температуре синтеза 875 °С зависимость распределения имеет нелинейный характер с максимальной плотностью в образцах рутила соответствующих 6 и 7 суткам образования рутила. Для температуры синтеза 750 °С плотность рутила линейно снижается, а затем также линейно повышается в точке перегиба, соответствующей 130 суткам. Процент открытых пор от теоретической составляет от 10 до 15%.

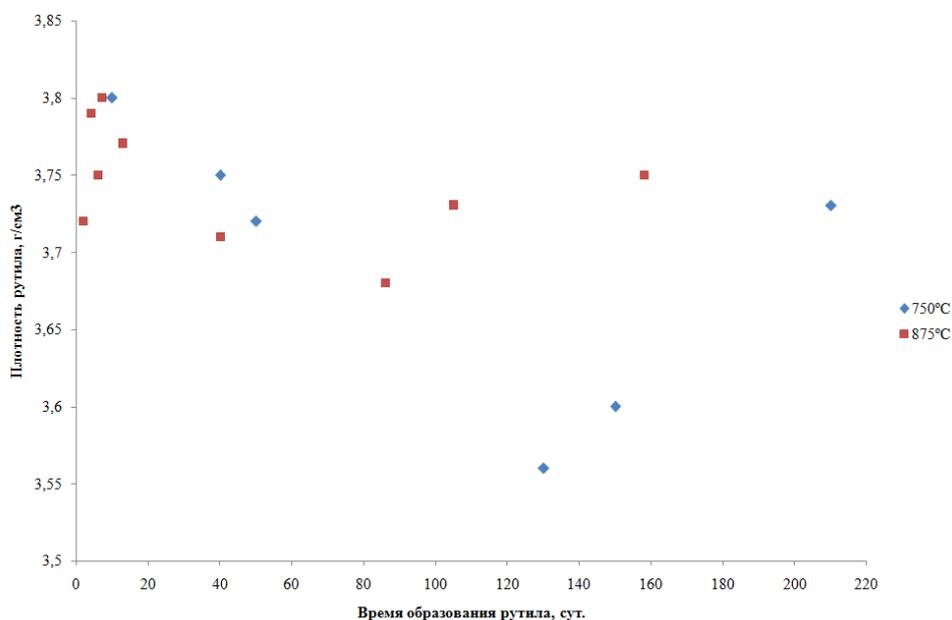


Рисунок 52 – Изменение плотности образцов рутила от условий образования.

Падение плотности рутильной керамики, полученной при 750 °С к 130 суткам и последующий рост хорошо согласуется с значениями по газовой проницаемости, подтверждая их. С чем связано линейное падение до 130 суток плотности керамики, синтезированной при этой температуре, и за тем линейный рост плотности, в рамках этой работы, не удалось выяснить.

3.6. Удельная поверхность.

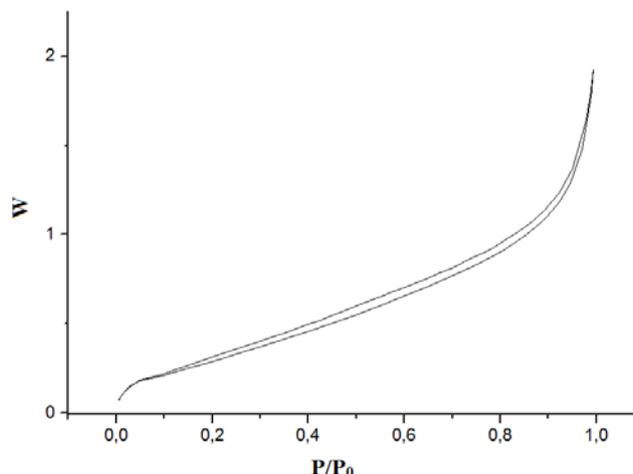


Рисунок 53 – Изотерма сорбции газа азота рутила полученного методом окислительного конструирования.

Такая изотерма присуща непористым или макропористым адсорбентам (рис. 53). Этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Но выше было установлен кнудсеновский тип диффузии молекулярного кислорода через керамику, для которой размер пор находится в интервале от 5 до 30 нм. Поэтому не представляется возможным оценить пористость оксидной керамики, полученной ОК, используя анализаторы удельной поверхности с адсорбирующим газом N_2 , что предположительно характеризует о том, что приборные возможности находятся выше размера пор либо поры имеют извилистые каналы.

3.7. Микротвердость рутила.

В связи с неоднородностью структуры и прочностных характеристик по толщине образца было проведено исследование образцов рутила на микротвердость поперечного среза.

На рисунке 54 представлен график распределения микротвердости по толщине образца рутила (синтез 7 суток, 875 °С, толщина $d_{исх}=1618 \mu\text{м}$), который ранее подвергался поэтапной шлифовке по $\sim 200 \mu\text{м}$ вглубь образца со стороны прилегания оксидной керамики к металлу для изучения изменения газовой проницаемости.

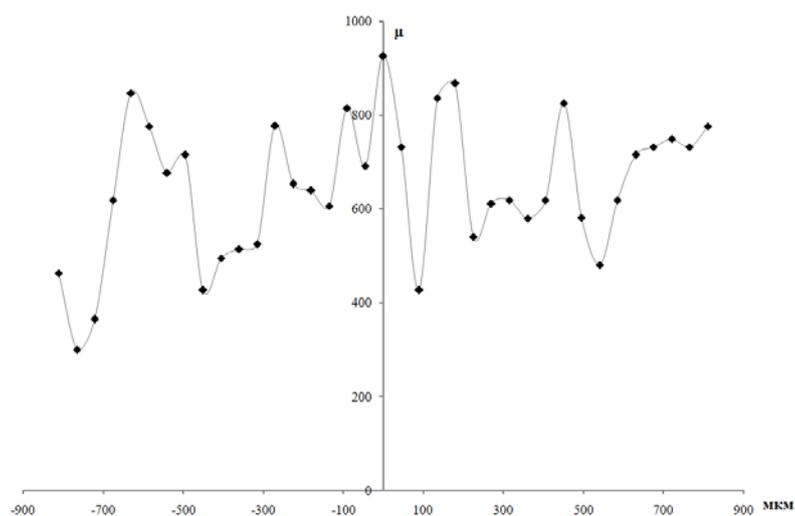


Рисунок 54– Микротвердость образца рутила, полученного за 7 суток при 875 °С. Построение графика велось по направлению от центра образца рутила к поверхности. За ноль принят центр образца, слева поверхность контакта с металлом, справа поверхность контакта с воздухом (кислородом).

Анализ рисунка подтвердил неоднородности структуры и твердости оксидной керамики внутри образца, что говорит о повышенной пластичности материала или дефектности материала из-за повышенной пористости.

Далее аналогичным образом было проведено исследование микротвердость образцов рутила, полученных на линейном участке кинетической кривой окисления титана при 875 °С (рис. 55) и на экспоненциальном участке окисления при 750 °С (рис. 56).

На рисунке 55 представлен график распределения микротвердости по толщине образца рутила, полученного за 105 суток при 875 °С.

Установлено с помощью РЭМ, что в области граничной с металлом, наблюдается очень плотная бездефектная (безпористая) керамика (рис. 34а), свойственная для керамики, полученной на линейном участке кинетической кривой окисления. Исследование микротвердости подтверждает эту особенность. Причем для образца рутила (синтез 105 суток при 875 °С) плотная оксидная керамика начинается с середины образца и значения микротвердости высоки.

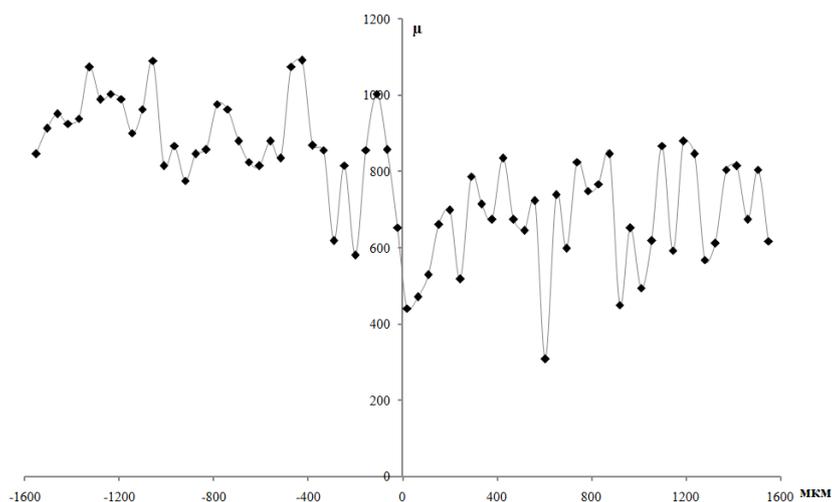


Рисунок 55 – Микротвердость образца рутила, полученного за 105 суток при 875 °С. Построение графика велось по направлению от центра образца рутила к поверхности. За ноль принят центр образца, слева поверхность контакта с металлом, справа поверхность контакта с воздухом (кислородом).

На рисунке 56 представлен график распределения микротвердости по толщине образца рутила, полученного за 210 суток при 750 °С. Такое распределение значений микротвердости свойственно для образцов рутила, полученных на экспонентном участке кинетической кривой окисления.

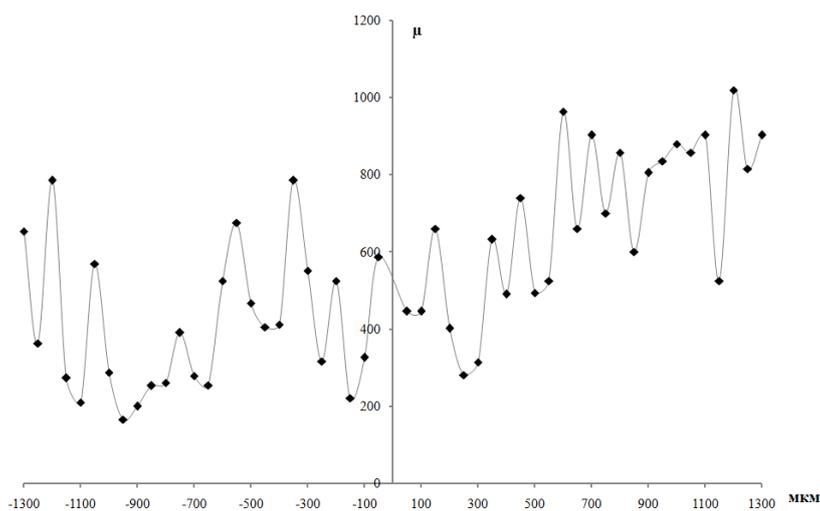


Рисунок 56– Микротвердость образца рутила, полученного за 210 суток при 750 °С. Построение графика велось по направлению от центра образца керамики к поверхности. За ноль принят центр образца, справа

поверхность контакта с воздухом (кислородом), слева поверхность контакта с металлом.

В области граничной с металлом наблюдается слоистая керамика с трехмерными дефектами в виде щелей (рис.57), что не может не сказаться на прочностных характеристиках керамики в этой области. Для образца рутильной керамики (синтез 7 суток, 875 °С) эта область составляет всего 150 мкм, когда для образца рутильной керамики (синтез 210 суток при 750 °С) область низких значений микротвердости продолжительностью ~2000 мкм.

Это можно объяснить тем, что на этапе окисления, описывающийся экспоненциальной зависимостью, со временем на титане образуется массивный слой керамики, который начинает препятствовать полноценному доступу кислорода к границе TiO_2/Ti . В результате недостатка кислорода в зоне реакции, в области керамики граничной с металлическим остатком, образуется слоистая керамика с трехмерными дефектами в виде полостей.

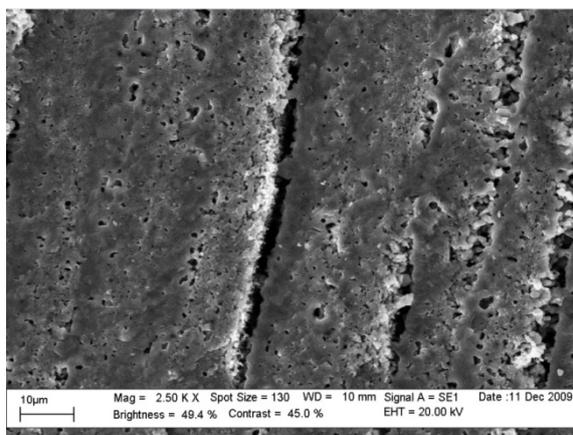


Рисунок 57 – РЭМ-изображение образца рутила, полученного в течение 210 суток при 750 °С.

Это происходит из-за преобладания диффузии атомов титана на поверхность рутила. Данные РЭМ и исследования на микротвердость подтверждают выше сказанное.

В тоже время в оксидной керамике, взятой на этапе окисления титана, соответствующему линейной зависимости, рост оксида идёт преимущественно на границе металл/оксид, что коррелирует с изменениями

микроструктуры материала. В этой области образца наблюдается уменьшение пористости и механические свойства, соответственно, отличаются высокими значениями 900-1000 МПа.

3.8. Дефектность в области контакта с металлическим остатком и особенности её формирования.

В эксперименте с ограниченным количеством окислителя, в области граничной с металлом наблюдается полость в виде щели, частично заполненная мелкокристаллической структурой С-слоя (рис. 58). Ранее в похожих работах [69] объяснялся механизм образования щели, который связан с недостатком кислорода в области границы с металлом в результате чего, диффузия атомов титана преобладала над диффузией кислорода внутрь. Данный эксперимент обосновывает наличие щелей между слоями при окислении трёхмерных образцов на излёте экспоненциальной кривой кинетики окисления из-за образования массивного керамического слоя, который является естественным барьером для свободного продвижения окислителя к границе металл/оксид.

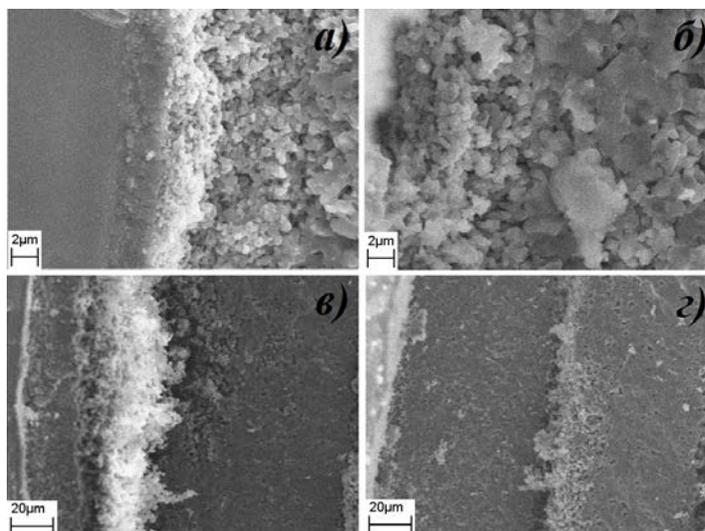


Рисунок 58 – РЭМ-изображения поперечного скола образцов с контактом рутильной керамики и титана, полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение 48 часов: а и в – с ограничением доступа воздуха; б и г – со свободным доступом воздуха.

На стадии завершения экспоненциального роста в процессе окисления титана формирование дефектной структуры в керамике, в виде щели в области контакта керамики и металлического остатка, происходит в результате недостатка кислорода в зоне реакции в этот момент и преобладания диффузии атомов титана на поверхность керамики. Т.е. в результате преобладания диффузии металла на поверхность рутила в результате отсутствия или ограничения конкурирующего процесса, диффузии кислорода внутрь к границе керамики с металлическим остатком.

3.9. Получение одно- и двухфазных двухмерных образцов.

Целью данного этапа исследования было получение одно- и двухфазовых образцов рутила с применением подхода *ОК*. Исследование влияния времени окисления титана на формирование поверхности рутила с соответствующими, подходящими для дальнейших работ по фотокатализу, параметрами, исследование механизма формирования рутила, изучения фазовой границы Ti/TiO_2 и зарождения нового слоя в процессе окисления титана.

Для исследования закономерностей изменения структуры и фазового состава образующего рутила были получены однофазные и двухфазные рутильные керамические изделия на основе в результате окисления двухмерных титановых преформ размером 10×10 мм из фольги толщиной 300 мкм марки ВТ1-0. Образцы титана нагревали в печи с доступом воздуха при $875^\circ C$ в течение 2, 3.5, 7, 12, 24, 36, 48, 72, 144 часа.

3.9.1. Характеризация двухмерных образцов рутила с помощью РЭМ и РФА.

3.9.1.1. Микроструктура внешней поверхности рутила.

В процесс образования рутила при $875^\circ C$ внешняя поверхность рутила представлена кристаллитами, размер и форма которых изменяется с развитием процесса окисления, который подчиняется циклическому характеру. Образование каждого нового внешнего слоя оксида начинается через

зародышеобразование кристаллитов на свободной поверхности рутила (рис. 59).

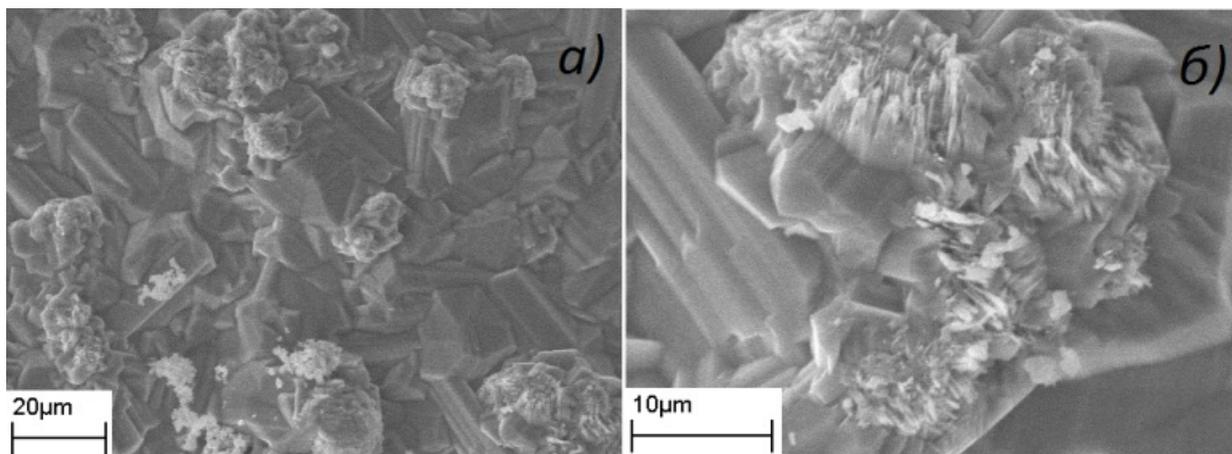


Рисунок 59 – Формирование кристаллитов на свободной поверхности рутила.

Далее в процессе окисления происходит укрупнением кристаллов, рост идёт преимущественно перпендикулярно плоскости роста, т.е. по ходу выхода титана на поверхность (рис. 10). Процесс образования нового слоя оксида на поверхности завершается периодом релаксации.

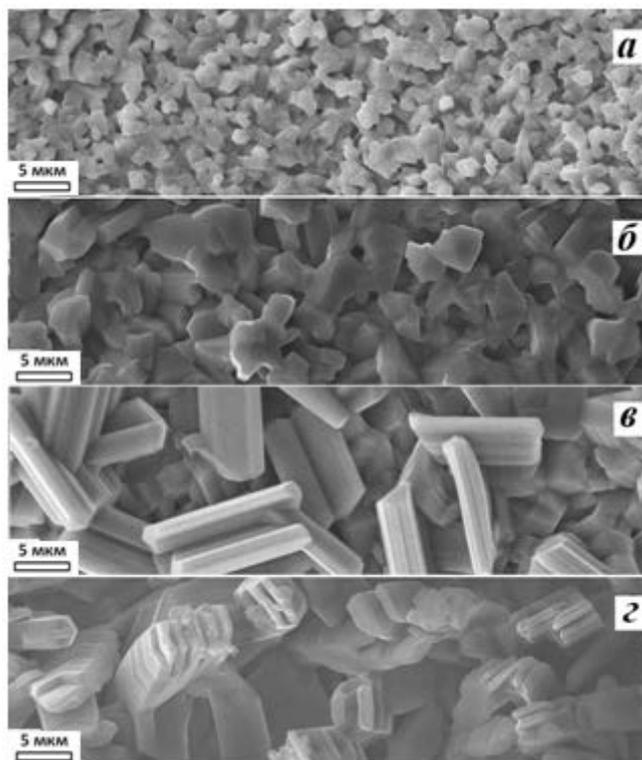


Рисунок 60 – Изображения РЭМ внешней поверхности рутила, полученной в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С: а, б –

укрупнения кристаллитов в процессе образования слоя оксида, в – образование кристаллов в процессе образования слоя оксида, г – деструкция кристаллов.

Анализ изображений РЭМ позволил установить, что со временем, когда интенсивность потока атомов металла через компактный рутил уменьшается, из-за исчезновения металлического остатка, процессы кристаллообразования на внешней поверхности рутила тоже прекращаются. В результате наблюдается деструкция структуры кристаллов на поверхности к 144 часам (рис. 10г) Предположительно, к деструкции приводит помимо отсутствия диффузии атомов металла к свободной поверхности, высокая температура синтеза, приводящая к миграции атомов вещества.

3.9.1.2. Микроструктура внутренней поверхности рутила.

На внутренней поверхности пластины рутила, в месте контакта рутила с металлическим остатком, для образцов с временем 2-48 часов окисления и в центральной части образца, для образца с временем окисления 144 часов, фиксируются мелкие кристаллы, плохо оформленные кристаллографически с размером кристаллов на уровне десятых долей микрона (рис. 61). Направление рост кристаллов хаотичный. И с 2 часов до 12 часов наблюдается укрупнение кристаллов.

В дальнейшем в образцах с присутствием в пластине металлического остатка, включая образец соответствующий времени окисления 48 часов, размеры кристаллов внутренней поверхности рутила остаются неизменными. В образце со временем выдержки в печи 144 часа, металлического остатка нет, и внутренняя структура состоит из кристаллов размера до 1-2 мкм.

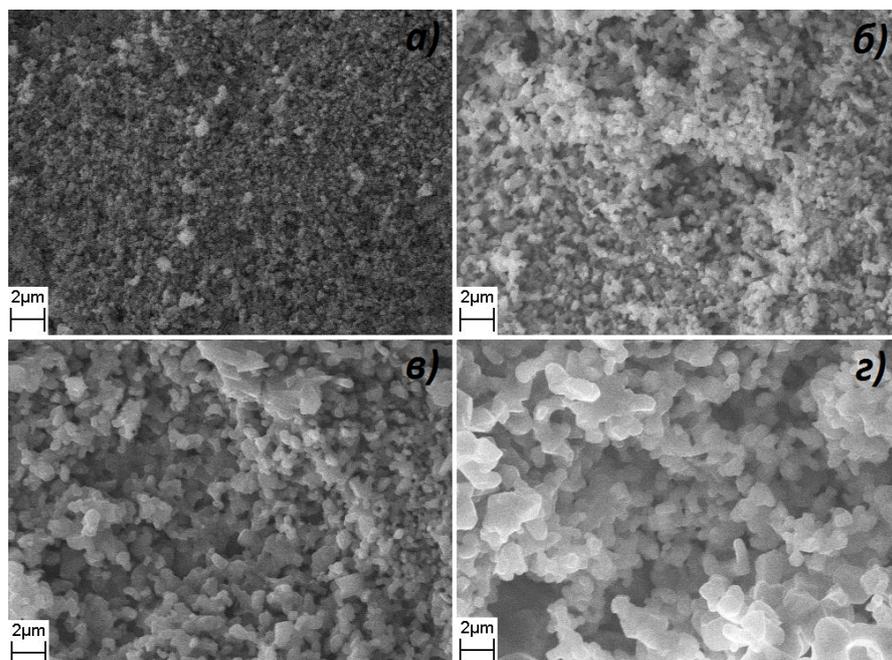


Рисунок 61 – Изображения РЭМ, внутренняя поверхность рутила, полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение: а – 2ч.; б – 7ч.; в – 12ч.; з – 144ч.

3.9.1.3. Микроструктура поперечного скола двумерных образцов рутила.

На рисунке 62 представлены микрофотографии образцов рутила, полученных за 2 и 3.5 часа. Толщины рутила наросшего с каждой стороны на титановой фольге составляет 34 и 60 мкм, соответственно.

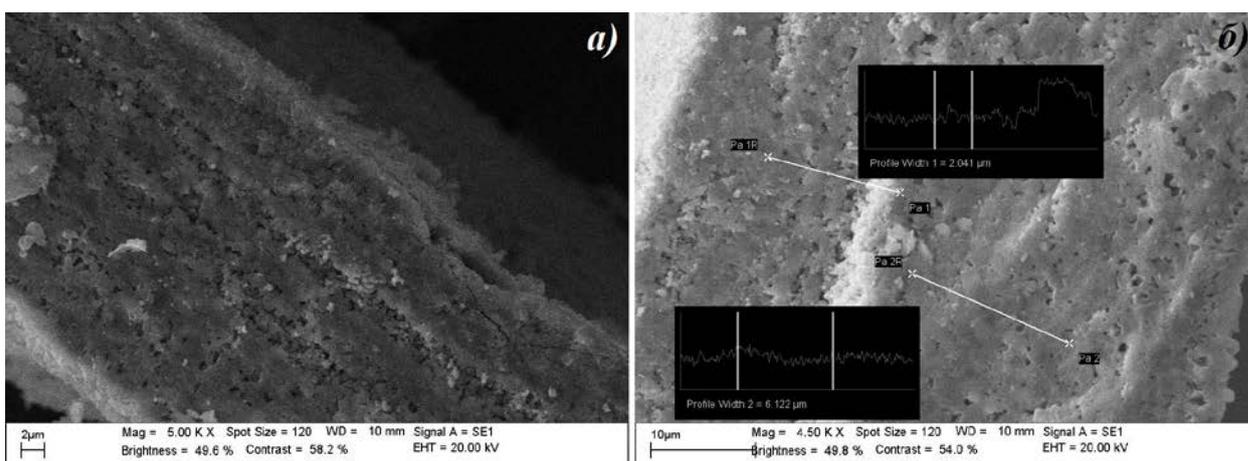


Рисунок 62 – Изображения РЭМ поперечного скола рутила, полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение: а – 2ч.; б – 3,5ч.

Микроструктура слоистая, но в отличие от окисления трехмерных образцов титана, оксидная керамика при этом довольно плотная, слои плохо идентифицируются. На данных сроках более мелкие слои в ~ 2 мкм объединяются в толстые слои до ~ 6 мкм (Рис. 63б).

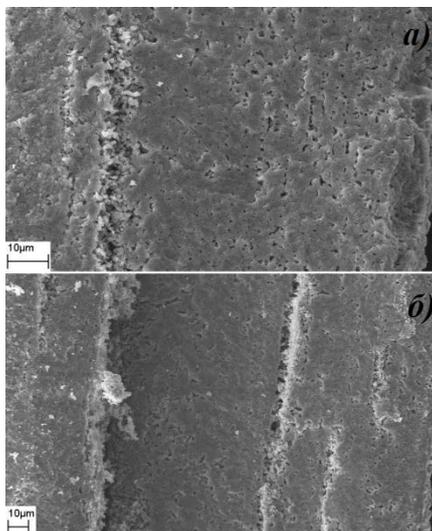


Рисунок 63 – Изображения РЭМ поперечного скола образцов рутила, полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение: а – 12ч.; б – 36ч.

После 24 часов наблюдается результат процесса объединения слоёв. Слои объединены в ещё **большие** по толщине образования (рис. 63 и 64) и к 36-48 суткам во всем массиве керамики можно выделить 3-4 больших слоя по 70-80 мкм.

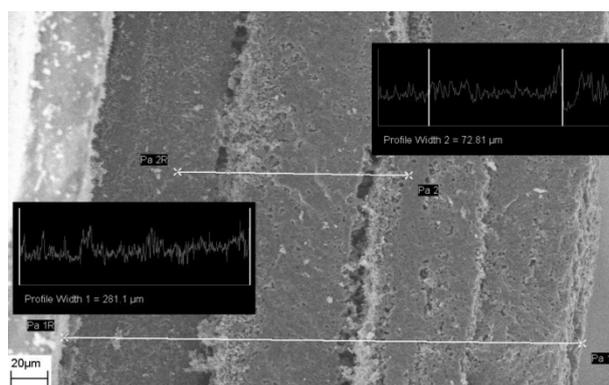


Рисунок 64 – Изображение РЭМ поперечного скола образца рутила, полученного в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение 48 часов.

3.9.1.4. Микроструктура области контакта титана и рутила.

В процессе окисления металлического образцов в виде фольги 300 мкм металлический остаток фиксируется вплоть до 48 суток, включительно. Анализируя микрофотографии рисунка 65, область места контакта рутила и металла, можно отметить наличие газорастворимого *K*- слоя на поверхности металла, толщина которого увеличивается во времени.

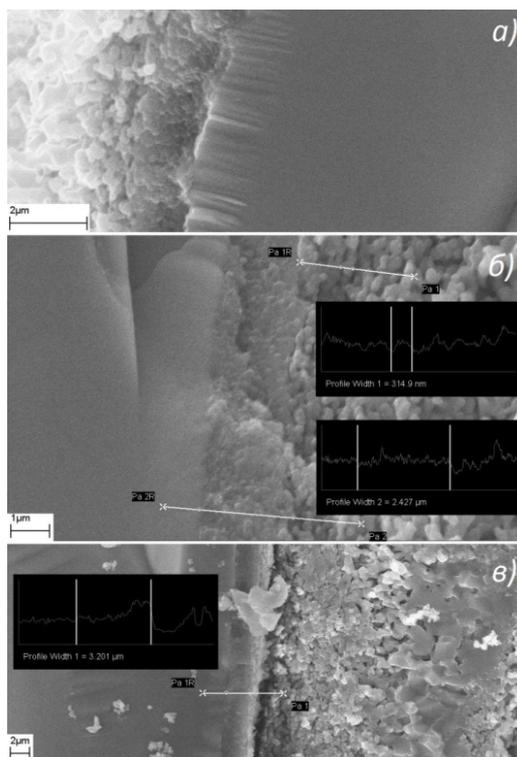


Рисунок 65 Изображения РЭМ поперечного скола образцов с контактом оксидной керамики и титана, полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение: а – 12ч.; б – 24ч.; в – 36ч.

На рисунке 66 видно, что к 72 часам процесса окисления весь металлический остаток перешёл в оксидную фазу, в центре образца фиксируется область встречи двух фронтов роста керамики внутрь. К 144 часам отжига рутильной керамики при 875 °С существенных изменений в керамике не выявлено.

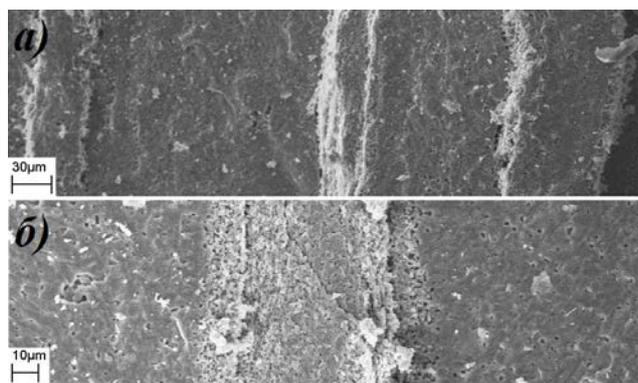


Рисунок 66 – Изображения РЭМ поперечного скола рутила, полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение: а – 72ч.; б – 144ч.

3.9.2. Механические свойства рутила применительно к дальнейшим работам по модификации поверхности.

Из анализа поперечных шлифов образцов рутила после двух часов на поверхности титана вырос рутил ~15-20 мкм с хорошей адгезией к поверхности титана (рис. 67а). Уже к 3.5 часам толщина рутила достигла ~50-60 мкм, но в результате подготовки шлифа к анализу под механическим воздействием наблюдается образование щели между титаном и рутилом (рис. 67б), но при этом целостность композита сохраняется. Этот факт говорит о том, что в дальнейшем вероятность возможного отслаивания рутила от титана возрастает, в результате термоциклирования при гидротермальной обработке.

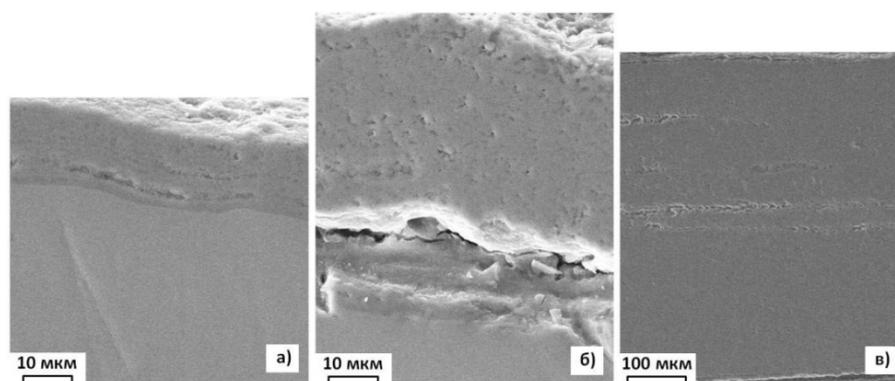


Рисунок 67 – Изображения РЭМ шлифа поперечного среза двухфазной и однофазной рутильной керамики, полученной в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение: а – 2ч.; б – 3,5ч.; в – 72ч.

Образцы с временем окисления 7 и 12 часов показали самые плохие механические свойства, потому что керамика легко отслаивалась от металлического остатка в результате небольших механических воздействий. К 24 часам в центре образца наблюдается порядка 40 мкм металлического остатка, между титаном и рутилом наблюдаются небольшие щели. Но они уже не влияют на механические свойства образцов рутила, в виду малого количества металлического остатка, в отличие от образцов с временем окисления 7 и 12 часов. После 24 часов окисления титановой пластины образуется крепкий двухфазный образец, с хорошими механическими свойствами, пригодный для дальнейших работ по модифицированию поверхности оксидной керамики. В тоже время, на полученные двухфазные образцы до 3.5 часов и после 24 часов окисления электрофоретическим методом могут быть нанесены фотокаталитические материалы с подводом напряжения на металлический сердечник.

В результате проведенных экспериментов были подобраны условия частичного поверхностного окисления металлических преформ и методом окислительного конструирования получен двухфазный фотокаталитический носитель, сохранивший металлический сердечник, покрытый рутилом с хорошей адгезией и механическими свойствами. (Время окисления 2 часа при 875 °С, покрытие рутила на титане порядка 15-20 мкм).

Посредством окисления металлических титановых преформ в течение 144 часов при температуре 875 °С были получены образцы однофазной рутильной керамики со структурой поверхности, пригодной для дальнейшего использования в качестве прекурсора для получения фотокаталитически активного материала или носителя фотокатализатора.

3.10. Получение однофазных одномерных образцов.

Из данных РЭМ (рис. 68) одномерные образцы титана в виде проволоки/волокна окисляется аналогично, что и двумерные образцы титана, формирование рутила происходит схожим образом. На поверхности металлического волокна в процессе окисления образуется рутил с

кристаллами идиоморфной формы, размер которых меньше 1 мкм, что в несколько раз меньше кристаллов на поверхности образцов рутила, полученных при окислении двухмерных образцов титана.

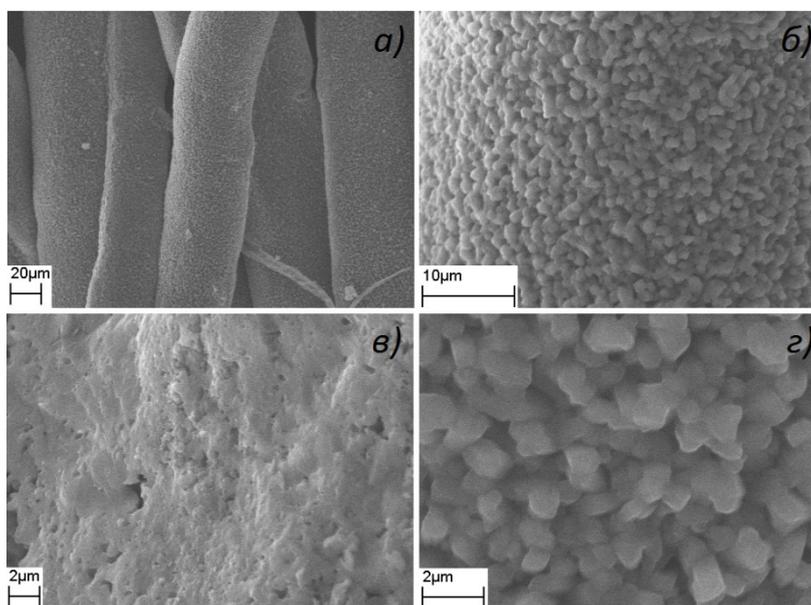


Рисунок 68 – Изображения РЭМ поверхности и поперечного скола одномерных образцов рутила, полученных в результате окисления прессованного войлока титана при 875 °С, в течении 48 часов:

а – поверхность с увеличением $\times 500$; б – поверхность с увеличением $\times 3000$; в – поперечный скол увеличение $\times 5000$; з – поверхность с увеличением $\times 10000$.

Анализируя скол волокна оксида (рис. 68в), можно выделить контуры слоёв и большое количество мелких пор. Структура волокна слоисто-кольцевая с уменьшением диаметра к центру. Внешний слой рутила плотный, состоит из крупных кристаллитов с ростом наружу. Внутренняя центральная область рутильного волокна имеет большую пористость по сравнению с остальным объемом, образованная в результате спекания мелкокристаллической фазы, которая образуется в процессе окисления между металлической заготовкой и компактным оксидом.



Рисунок 69 – Оптическая фотография рутильного войлока.

При окислении прессованного металлического титанового войлока в местах контакта одноразмерных нитей происходит их спекание друг другом в механически прочную структуру, сохраняющую исходную форму заготовки. Подход *ОК* позволяет синтезировать высокопористые керамические изделия из рутила с развитой поверхностью (рис. 69). Так высокопористые изделия из рутила, представляют большой интерес для получения функциональных фотокаталитических мембран с помощью дальнейшей химической модификации поверхности гидротермальной обработкой.

3.11. Разработка методов поверхностной модификации однофазных рутильных образцов, полученных *ОК*.

Компактный рутил, полученный с помощью *ОК* из титановых преформ, представляет собой одно-, двух- и трехмерные изделия, за счёт последующей обработки и модификации поверхности которого может быть увеличена газовая проницаемость керамических материалов или использована в качестве фотокаталитически активной керамики или в качестве инертных носителей фотокаталитических материалов. В том числе в виде композитного материала с нанесенным фотокатализатором.

3.11.1. Модифицирование поверхности рутила $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.11.1.1. Нанесение на поверхность рутила слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхности образца рутила не имеет сплошное покрытие, в результате сушки слой покрылся трещинами (рис. 70а), через который наблюдается неизменившаяся в результате нанесения слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ поверхность рутила (рис. 70б).

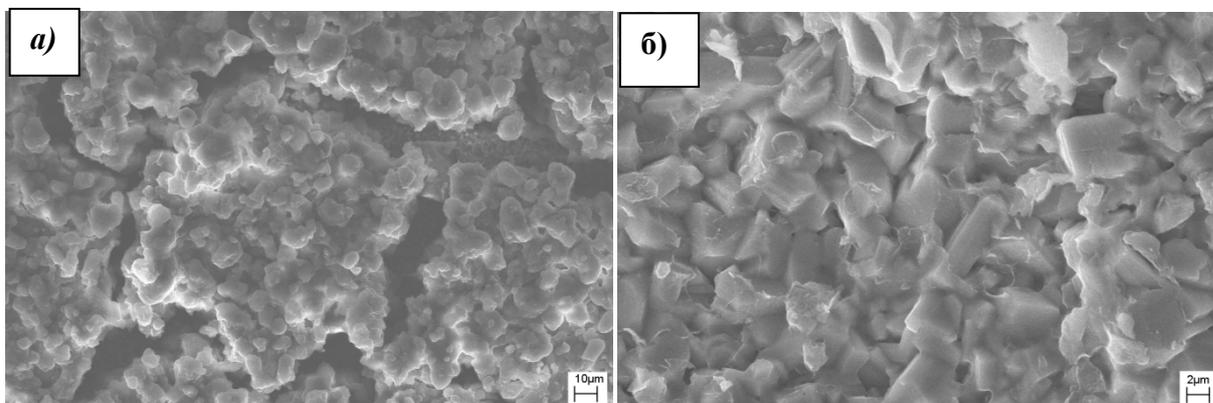


Рисунок 70 – Микрофотографии РЭМ поверхности рутила: а) – с нанесенным слоем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; б) – без слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.11.1.2. Газовая проницаемость $\text{TiO}_2+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На пластину рутила с исходной газовой проницаемостью $\Pi_{\text{исх TiO}_2} = 3.46 \cdot 10^{-12}$ моль·м/м²·с·Па, полученной за 5 суток при 875 °С, был нанесен слой катализатора в виде $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Измерение газовой проницаемости, полученной системы пластины рутила и слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, выявило увеличение показателя коэффициента газовой проницаемости на 18,5% – $\Pi_{\text{TiO}_2+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} = 4.10 \cdot 10^{-12}$ моль·м/м²·с·Па.

Так как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является гидрофильным адсорбентом с сильно развитой пористой структурой и большой удельной поверхностью, адсорбционные свойства которого по отношению к парам воды близки к свойствам мелкопористого силикагеля [101], то справедливо сделать вывод, что нанеся на образец рутила $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит адсорбционная сушка образца от паров воды. Что подтверждает исследование влияния паров воды в образце рутила на газовую проницаемость.

Образец рутила (5 суток, 875 °С) с известной газовой проницаемостью ($\Pi_{\text{исх TiO}_2} = 1.17 \cdot 10^{-12}$ моль·м/м²·с·Па) отжигали при 170 °С в печи в течении суток с целью удалить пары воды из образца и практически мгновенно,

насколько это возможно, помещали после отжига в измерительную ячейку для измерения газовой проницаемости, так как со временем образец адсорбирует на себе пары воды из воздуха. Значение коэффициента газовой проницаемости возрос до $P_{\text{TiO}_2+\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}=1.37 \cdot 10^{-12}$ моль·м/м²·с·Па.

Нанесение на поверхность рутила слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяет удалить адсорбированные пары воды в порах образца рутила, увеличив показатели газовой проницаемости на 17,1% и сохранив их во времени.

3.11.2. Модифицирование структуры рутила с помощью термической обработки образцов в вакууме.

Модификацию поверхности рутила для внесения поверхностных кислородных дефектов осуществляли посредством выдерживания керамических изделий в атмосфере обедненной кислородом или вакууме при повышенной температуре.

Полностью окисленные образцы были подвергнуты термической обработке в вакууме при температуре 1400-1600 °С и давлении $10^{-5} - 10^{-7}$ бар для исследования возможности получения фотокаталитически активного «черного TiO_2 » из тонкостенной рутильной керамики, полученной методом ОК. Согласно литературным данным [111], порошки черного диоксида титана, полученные восстановительной термической обработкой анатаза, обладают повышенной фотокаталитической активностью по сравнению с чистой фазой анатаза.

Кроме того в результате отжига рутила в вакууме появляется электрическая проводимость керамики, на которую в дальнейшем, с помощью электрофореза, можно нанести фотокаталитические материалы.

3.11.2.1. Модифицирование структуры рутила в вакууме при 1400 °С в течении 3 часов.

Из анализа дифрактограммы (рис. 71) видно, что основная фаза представлена в виде дефектного по кислороду $\text{Ti}_x\text{O}_{2x-1}$, который представлен преимущественно оксидами Ti_7O_{13} и Ti_8O_{15} .

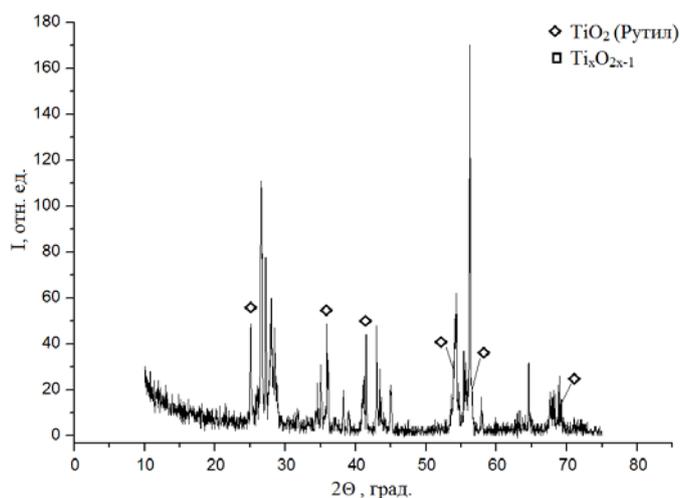


Рисунок 71 – Дифрактограмма образца рутила после отжига в вакууме при 1400 °С в течении 3 часов, соотношение рутила к фазе Ti_xO_{2x-1} 30/70, где $x=9,8,7,6$.

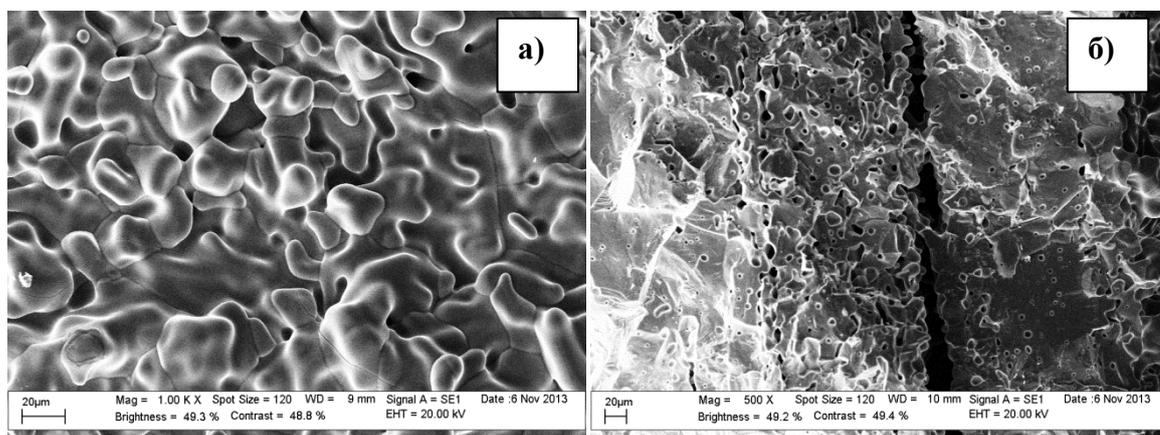


Рисунок 72 – Изображение РЭМ образца рутила, полученного после отжига в вакууме при 1400 °С в течении 3 часов, где а – поверхность образца, б – поперечный скол образца.

На приведенных микрофотографиях РЭМ видно, что на поверхности пластинки кристаллы потеряли свою форму (рис. 72а). Микроструктура поперечного скола представлена тремя слоями, двумя внешними и одним внутренним. Исходная слоистость внутри каждого из трёх слоёв после отжига в вакууме отсутствует. Внутренний слой имеет существенно больше пор. И в отличие от исходной керамики (рис. 6бб), размер их увеличился.

3.11.2.2. Газовая проницаемость рутила, подвергшегося отжигу в вакууме при 1400 °С в течении 3 часов.

Ухудшение показателей газовой проницаемости на 77.7% наблюдается для образца рутила (синтез 13 сут., 875 °С), подвергшейся длительному отжигу в вакууме при 1400 °С в течении 3 часов.

До отжига в вакууме газовая проницаемость образца составляла:

$$P_{\text{TiO}_2} = 2.67 \cdot 10^{-12} \text{ моль} \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}.$$

После отжига в вакууме газовая проницаемость составила:

$$P_{\text{TiO}_2 (\text{вакуум})} = 5.95 \cdot 10^{-13} \text{ моль} \cdot \text{м} / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}.$$

3.11.2.3. Модифицирование структуры рутила с помощью отжига в вакууме при 1600 °С в течении 3 часов.

Из анализа дифрактограмм (рис. 73) видно, что в образце вакуумированного образца при 1600 °С в течении 3 часов образуются фазы TiO и Ti₂O₃. Причём фаза TiO образуется исключительно на поверхности образца.

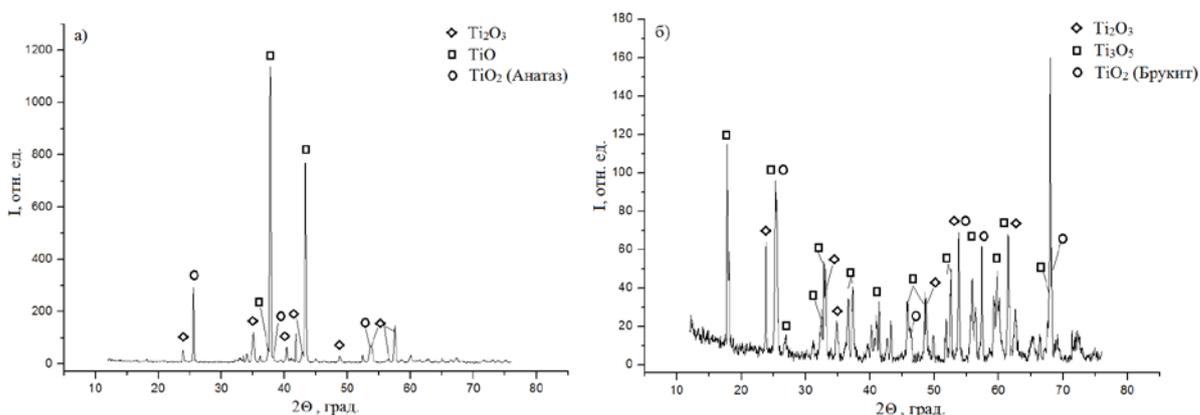


Рисунок 73 – Дифрактограммы образца рутила, вакуумированного при 1600 °С в течении 2 часов, где: а – с поверхности, б – с объёма.

На рисунке 74 представлена микроструктура вакуумированного образца при 1600 °С в течении 3 часов, который в результате обжига в вакууме изменил исходную форму, стал сильно дефектным.

На поверхности отсутствуют исходные кристаллы, наблюдается большое количество трещин, и встречаются крупные поры размером ~ от 10 до 50 мкм (рис. 74а). Микроструктура поперечного скола представлена безслойной структурой с крупными ~50 мкм порами по всему массиву образца.

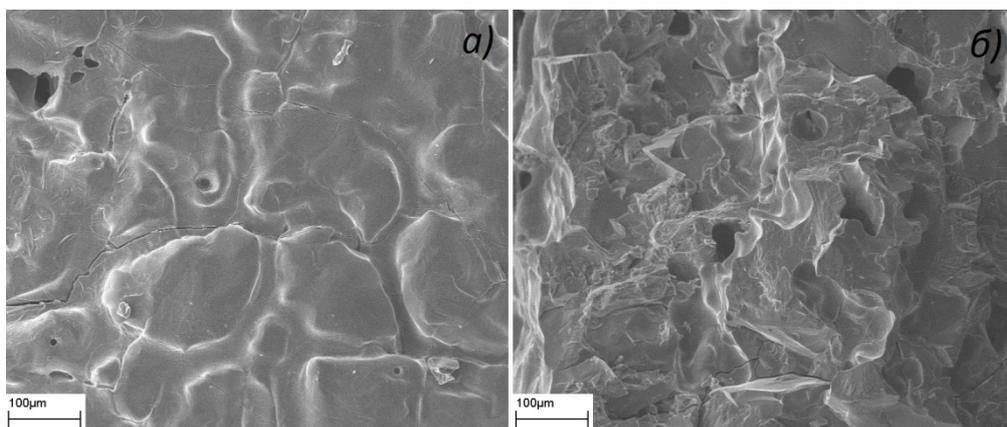


Рисунок 74 – Изображение РЭМ образца, полученные после отжига в вакууме при 1600 °С в течении 2 часов, где а – поверхность образца, б – поперечный скол образца.

3.11.2.4. Газовая проницаемость рутила, подвергшегося отжигу в вакууме при 1600 °С в течении 3 часов.

Образец характеризуется плохой механической прочностью, имеет очень хрупкую структуру и сильно дефектную поверхность, покрытую множеством трещинок. Поэтому провести исследование на газовую проницаемость вакуумированного образца при данной температуре не представляется возможным.

3.11.3. Химическое модифицирование поверхности рутила с помощью гидротермальной обработки.

Методом *ОК* сложно получить развитую поверхность фазы рутила, поэтому он малоактивен в УФ в отличие от фазы анатаза. Решением этой проблемы может быть модификация поверхности рутильной керамики методом гидротермальной обработки, нарастив фазу анатаза с высокой площадью поверхности.

После первой гидротермальной обработки в 15 М растворе NaOH образец пластинки керамики изменил цвет, он стал более светлым. С образцов, прошедших гидротермальную обработку в течение менее 24 часов не удавалось механически собрать какой-либо нарост на их поверхности материал. На поверхности образцов подвергнутых гидротермальной

обработке более 24 часов образовывался легко отделяемый шпателем белый налет. Для проведения фазового анализа образовавшегося на поверхности образцов материала, он был собран и проанализирован методом РФА.

На рисунке 75 приведены рентгенограммы материала, выросшего на поверхности пластинок рутила после гидротермальной обработки в щелочи в течение различного времени. Как видно из приведенного графика, после 36 ч гидротермальной обработки отчетливо видна фаза титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ (карточка 38-730 базы данных PDF).

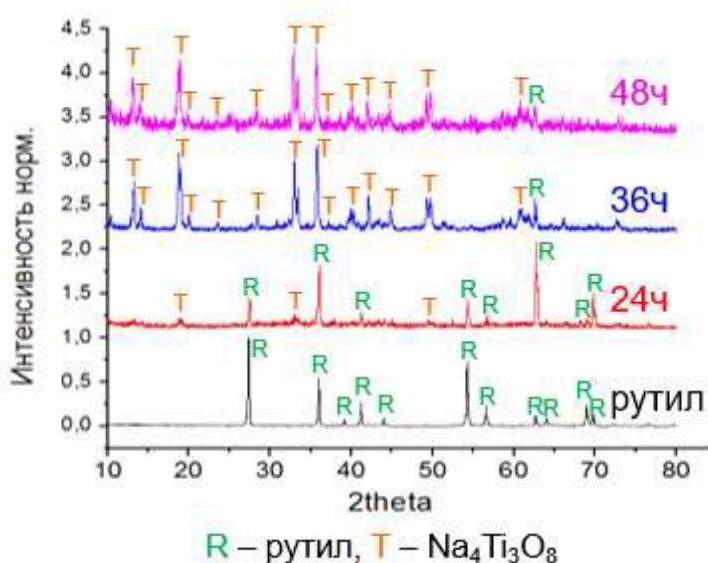


Рисунок 75 – Дифрактограммы образцов после первого гидротермального синтеза и исходной рутильной керамики.

На рисунке 76 приведены данные РЭМ пластины рутила после гидротермальной обработки в щелочи. На приведенной микрофотографии видно, что на поверхности керамической пластинки образовались игольчатые кристаллы, расположенные под наклоном в различном направлении и равномерно ее покрывающие.

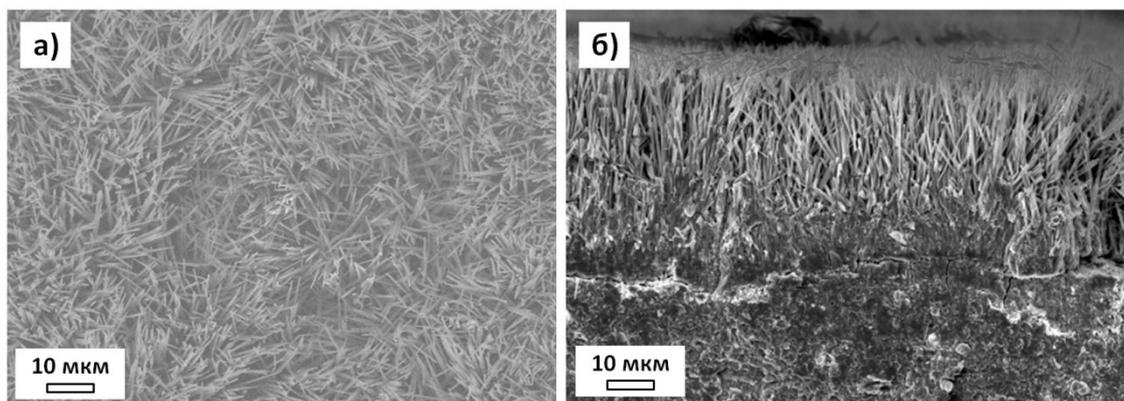


Рисунок 76 – Растровая электронная микроскопия образца рутильной пластины после первой гидротермальной обработки в растворе щелочи в течение 36 часов: а) общий вид поверхности; б) вид скола

Исследование образцов из рутила сложной формы показало, что поверхностная модификация происходит по всей поверхности образца, включая участки со сложной морфологией (рис. 77), что показывает возможность такой модификации не только для плоских пластин, но и для изделий сложной формы (трехмерные фильтры, пористые системы и т.д.).

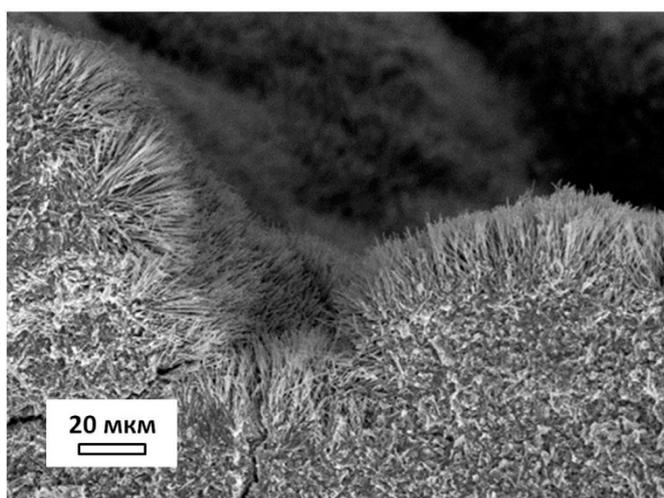


Рисунок 77 – Образование игольчатых кристаллов на поверхности рутильной керамики сложной формы

Гидротермальная обработка двухфазных образцов, содержащих металлический сердечник, показала, что в ее процессе не происходит разрушения оксидного слоя или потери контакта между фазами оксида и металлического титана.

На рисунке 78 приведены РЭМ микрофотографии поверхности пластинок рутила при большем увеличении, после их гидротермальной обработки в щелочи в течение различного времени. На поверхности образцов, полученных за 12 часов гидротермальной обработке нарастают редкие бесформенные нити, которые уже после 16 часов синтеза начинают оформляться в остроконечные стержни. При дальнейшем увеличении времени гидротермальной обработки до 20 часов морфология образовавшихся стержней изменяется с остроконечных стержней на более правильно кристаллически оформленные, напоминающие гистограммы. Начиная с 24 часов синтеза, на поверхности нарастают нитевидные кристаллы квадратного сечения. Принимая во внимание данные РФА, можно сделать вывод, что в процессе гидротермальной обработки пластины рутила в ходе первых 24 часов происходит рост и кристаллизация фазы титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, после чего фазовые превращения, в рассматриваемой системе, останавливаются и увеличивается лишь общее количество образовавшейся фазы.

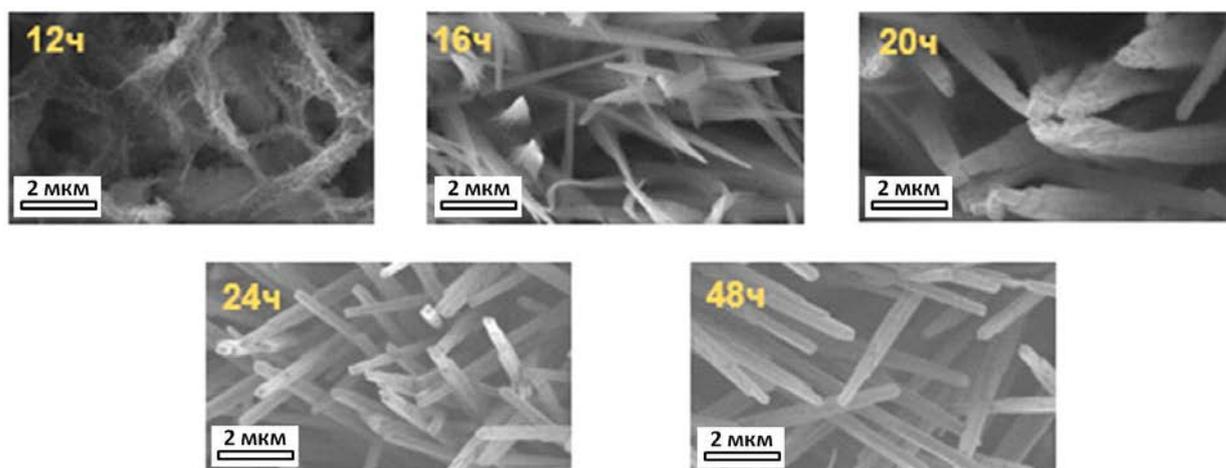


Рисунок 78 – Кристаллы титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ после гидротермального синтеза в концентрированном растворе NaOH .

На основании полученных данных был сделан вывод, что для дальнейшего образования на поверхности рутила фазы анатаза достаточно проводить гидротермальную обработку образцов рутила в течение 24 часов.

Наросшие на пластинки рутила нитевидные кристаллы титана натрия переводили в протонированную форму (Н-форма) промыванием в водном растворе соляной кислоты.

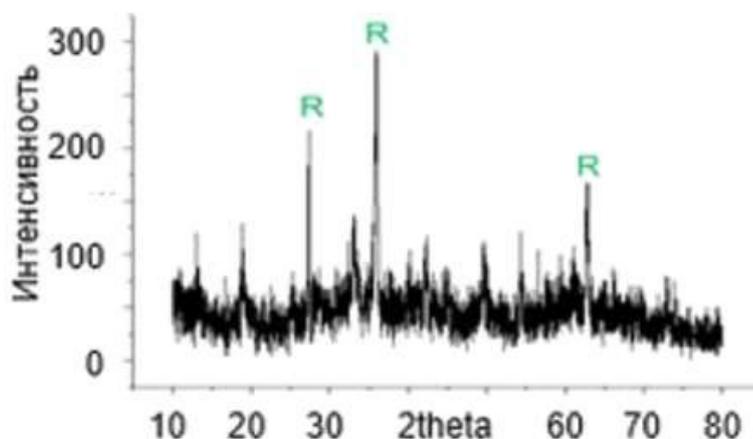


Рисунок 79 – Дифрактограмма протонированной формы титаната.

На дифрактограмме полученной Н-формы (рис. 82) наблюдаются рефлексы соответствующие фазе рутила и шум, свидетельствующий о том, что в процессе замены ионов натрия на ионы водорода происходит разупорядочение кристаллической решетки титаната натрия и образование рентгеноаморфной Н-фазы.

На рисунке 80 приведены дифрактограммы материала, образовавшегося в ходе второго гидротермального синтеза в 0.05M растворе HNO_3 в течение различного времени.

Как видно из приведенных графиков, после 24 ч гидротермальной обработки отчетливо видна только фаза рутила и небольшой сильно уширенный пик в области 26° , который может принадлежать фазам анатаза или брукита. В то же время, на рентгенограмме образца, выдерживаемого в течение 48 часов, заметно преобладают фазы анатаза и брукита.

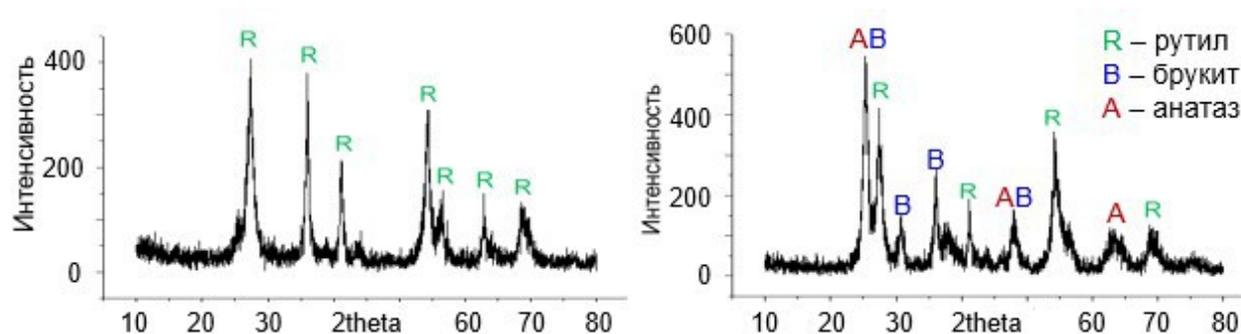


Рисунок 80 – Рентгенограммы образцов после второго гидротермального синтеза, проводимого 24 часа (слева) и 48 часов (справа).

На рисунке 81 приведены данные растровой электронной микроскопии поверхности пластинок рутила после гидротермальной обработки в кислоте в течение 24 часов и 48 часов. Из нитевидных кристаллов, образованных после первого гидротермального синтеза, в процессе второго гидротермального синтеза в течение 24 часов, начинают образовываться полые нитевидные кристаллы прямоугольного сечения. Увеличив время второй гидротермальной обработки до 48 часов уже можно получить не только хорошо оформленные полые кристаллы диоксида титана, но и мелкие нитевидные, нарощенные друг на друга кристаллы. Принимая во внимание данные РФА, можно сделать вывод, что превращение Н-формы титаната натрия, выращенного на керамической пластинке рутила, в процессе гидротермальной обработки происходит медленно и заметное количество фаз анатаза и брукита образовывается только после 48 часов.

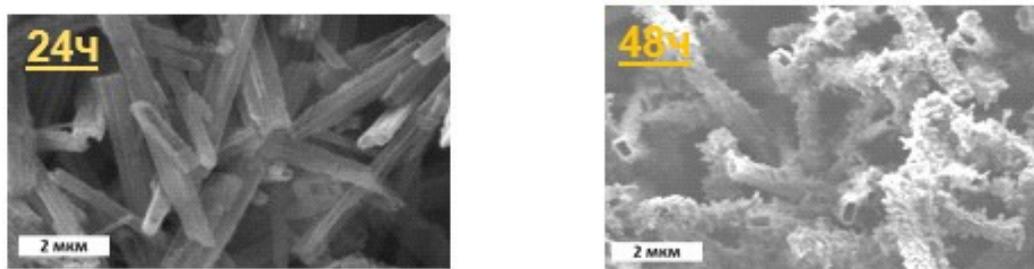


Рисунок 81 – Микроструктура модифицированного слоя анатаза/брукита на пластинах рутила после второго гидротермирования.

Методом капиллярной конденсации азота при 77 К была измерена удельная площадь поверхности наноструктур анатаза и брукита,

выращенных на поверхности образцов рутила. Для этого полученные структуры были счищены с образца, синтезированного двумя последовательными гидротермальными обработками в течение 48 часов каждая.

Результаты расчета удельной площади поверхности по однотоочечному и многоточечному методу *БЭТ* дают хорошо согласующиеся величины $S_{уд} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, что намного больше удельной поверхности исходного образца рутила ($1-3 \text{ м}^2/\text{г}$). Появление у обработанных предложенным методом образцов большой удельной поверхности также должно положительно сказываться на их фотокаталитической активности.

Аналогичным образом исследовалась возможность гидротермальной модификации поверхности высокопористых керамических рутильных мембран, полученных окислением металлического титанового войлока.

Как и в случае с двумерными образцами, в результате первой гидротермальной обработки на поверхности отдельных нитей рутила сформировались игольчатые кристаллы фазы титаната натрия (рис. 82а,б), конвертируемые затем без разрушения в смешенные фазы анатаза и брукита.

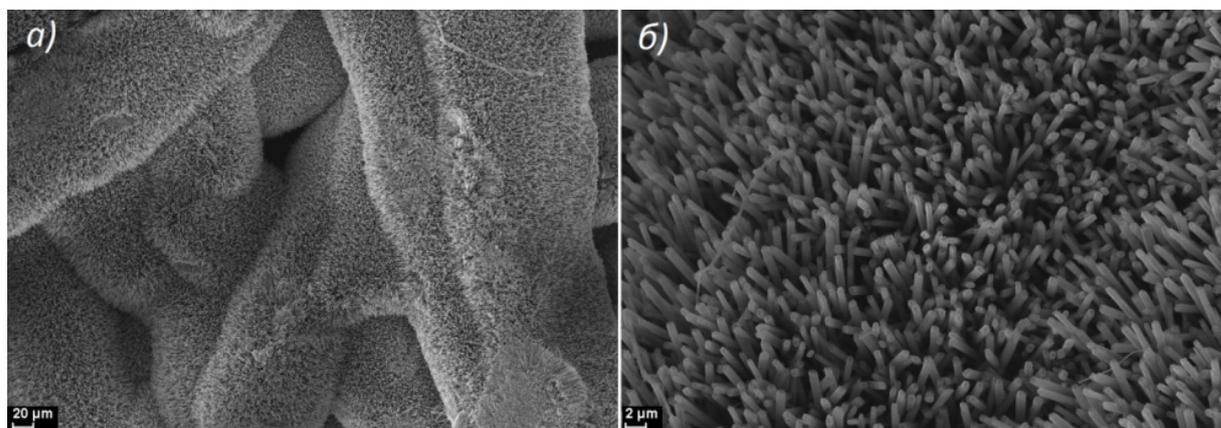


Рисунок 82 – Микроструктура модифицированного слоя анатаза/брукита на войлоке из рутильной керамики, где: а – поверхность с увеличением $\times 500$; б – с увеличением $\times 5000$.

Полученные материалы могут быть использованы в качестве высокопористых механически прочных фотокаталитических мембран с развитой поверхностью (удельной площадью поверхности до $50 \text{ м}^2/\text{г}$).

3.11.3.1. Газовая проницаемость рутила после МГТ.

Модифицирование поверхности рутила методом гидротермальной обработки до образования на её поверхности фазы анатаза и брукита на значения газовой проницаемости керамики не влияет.

3.11.4. Электрофоретическое осаждение порошков коммерческого анатаза на двухфазные пластины рутила.

При окислении двумерных пластин титана толщиной 300 мкм в печи с доступом воздуха при 875 °С было установлено, что оптимальный слой рутила, обладающий необходимыми физико-механическими свойствами, подходящий по условиям для экспериментам по ЭФ образуется в течении 2 часов (рис. 83а). Дальнейшее окисление металлической пластины приводит к образованию слоя рутила с плохой адгезией к поверхности металлического остатка, либо приводит к образованию достаточно толстых слоев рутила, требующих больших мощностей тока для подбора пробивного напряжения.

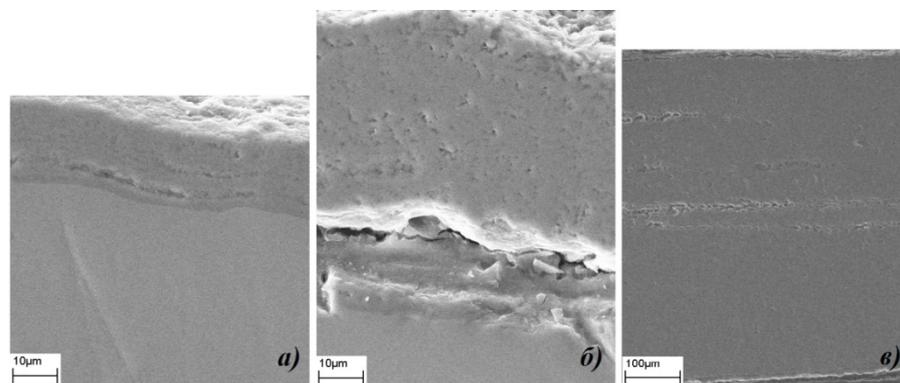


Рисунок 83 – Микрофотографии РЭМ шлифа поперечного среза двухфазных и однофазных образцов рутила, полученных в результате окисления фольги 300 мкм при 875 °С в течение: а – 2ч.; б – 3,5ч.; в – 72ч.

Так как токопроводящую сердцевину металлокерамического композита покрывает рутил, обладающий диэлектрическими свойствами, то необходимо было рассчитать и экспериментально подобрать пробивное напряжение, достаточное для образования разности потенциалов на аноде (медный электрод и катод (анализируемая двухфазная пластина)).

Для эксперимента ЭФ напряжение варьировалось в интервале 20-300 V. И с помощью многоциклического электрофореза достигалась толщина слоя фотокатализатора порядка 10-12 мкм. При этом электрический ток, напряжение и количество циклов осаждения контролируется для получения однородной плёнки толщиной 3-4 мкм.

Связь между заданным напряжением и качеством компактности плёнки фотокатализатора на поверхности рутила очевидна. Когда напряжение ниже 150 V, для образца с толщиной слоя рутила 20 мкм, шероховатость осажденного ЭФ фотокатализатора явно ниже. Когда напряжение выше 150 V, образование тонкой пленки может быть завершена при более высокой скорости осаждения. Но чрезмерно высокая напряженность электрического поля при ЭФ приводит к чрезмерно высокой скорости осаждения частиц фотокатализатора. При этом частицы не могли быть осаждены в выгодных положениях, что приводило к плохой однородности толщин и не компактности плёнки. Наоборот, если использовалось низкое напряжение, оно либо не создавало достаточное пробивное напряжение достаточное для данной толщины рутила, либо экспериментальная эффективность метода ЭФ резко уменьшалась. Экспериментально было установлено, что тонкая плёнка порошка анатаза при напряжении 150 V обеспечивает хорошую однородность толщины плёнки на поверхности рутила и её компактность.

Таблица 5. Зета-потенциалы коллоидного раствора частиц TiO_2 с электролитами, добавленными с различными концентрациями.

Концентрация $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$, М	Зета-потенциалы, мV
10^{-2}	4.793
10^{-3}	16.581
10^{-4}	33.184
10^{-5}	24.732

В процессе исследования влияния концентрации электролита в электрофоретической суспензии было установлено (табл. 5), когда концентрация электролита $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ достигает 10^{-4} М, то Зета-потенциал достигает максимального значения, 33,2 мV. Следовательно при

концентрации 10^{-4} М электролита $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ коллоидные наночастицы (TiO_2) поддерживаются в стабильной взвеси.

В процессе одного цикла ЭФ осаждения порошков фотокаталитического анатаза на поверхность пластины двухфазной металлокерамической пластины рутила на поверхности тонкой пленки TiO_2 образуется множество трещин (рис. 84б). Как было установлено, образование трещин на поверхности пленки вызвано до спекания, и не могут быть улучшены во время спекание. Возможная причина образования трещин является то, что выбранная электрофоретическая суспензионная жидкость-носитель представляет собой изопропиловый спирт (*ИПА*), который имеет высокую скорость испарения. Когда образец вынимали из ячейки для электрофореза, термостресс на нижнем слое, вызванном быстрым выпариванием *ИПА*, приводит к образованию трещины во всём слое фотокатализатора. Эта проблема решалась с помощью многоцикличности процесса электрофореза с отдельными испарениями *ИПА* и отжигом при $400\text{ }^\circ\text{C}$ для каждого слоя.

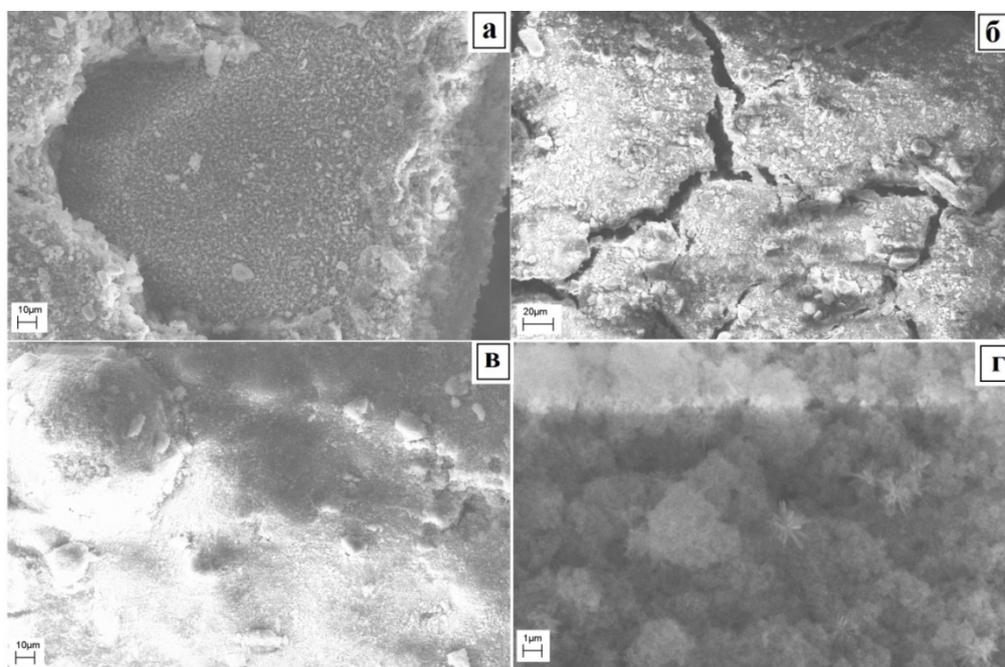


Рисунок 84 – РЭМ изображение поперечной и поверхностной морфологии тонкой пленки: а – поперечное сечение тонкой пленки осажденного фотокатализатора на поверхности рутила; б – морфология

тонкой пленки, после одного цикла ЭФ; в – морфология тонкой пленки, после трёх циклов ЭФ; г – образование игольчатых кристаллов после ЭФ, с увеличением $\times 10\ 000$.

На рисунке 84 представлены микрофотографии РЭМ, осажденного фотокаталитического порошка на пластине рутила, показывающие поперечное сечение (рис.84а) и морфологию поверхности одного (рис. 84б) и трёх (рис. 84в) слоев тонкой пленки, соответственно. На рисунке 84б видны очевидные трещины, когда как на многослойной плёнке такие трещины практически отсутствуют. Благодаря увеличению числа циклов ЭФ, поверхность тонкой плёнки порошка анатаза улучшается. После трёх циклов ЭФ проблема образования трещин на тонкой поверхности плёнки анатаза устранена.

Кроме этого после ЭФ на поверхности пленки анатаза зафиксированы игольчатые кристаллические образования растущие от общего центра.

Рентгенограммы осажденных ЭФ коммерческих порошков анатаза демонстрируют пики несовершенной формы, анатаз имеет дефектную структуру, предположительно обедненный по кислороду (рис. 85).

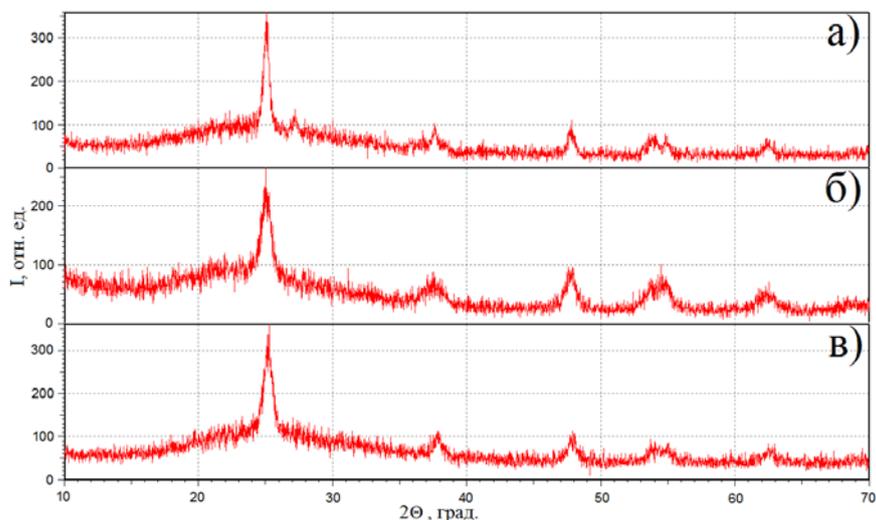


Рисунок 85 – Рентгенограммы образцов коммерческого анатаза после ЭФ осаждения на пластину рутила: а – TiO_2 марки P-25 («Degussa»); б – TiO_2 марки «Тиокрафт»; в – TiO_2 -f

3.12. Фотокаталитическая активность материалов на основе рутила, полученных ОК.

3.12.1. Фотокаталитическое разложение озона.

Фотокаталитическая активность полученных материалов была оценена разложением молекулы озона (O_3) в процессе облучения УФ лампой ($\lambda=312\text{нм}$).

Для определения влияния режима образования фазы анатаза и брукита на фотоактивность конечного изделия была проведена предварительная оценка фотокаталитической активности полученных образцов (рис. 86).

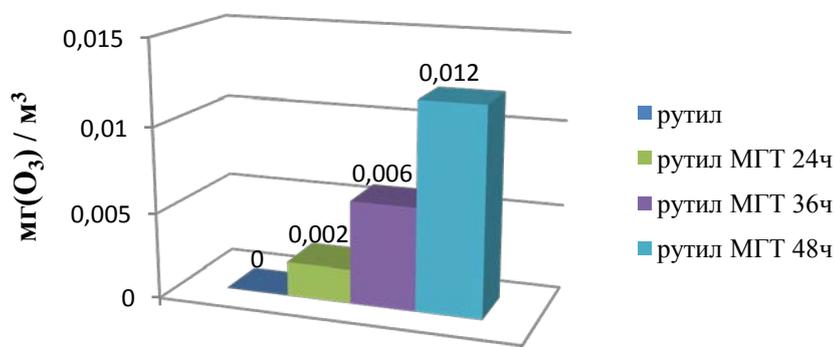


Рисунок 86 – Фотокаталитическая активность модифицированных материалов на основе рутила способом гидротермальной обработки.

Установлено, что фотоактивность возрастает по мере увеличения длительности второй гидротермальной обработки, что связано с увеличением количества образующихся на поверхности образцов фаз анатаза и брукита. В результате для получения достаточного количества фазы фотокаталитически активного материала на поверхности рутила достаточно проведения второй гидротермальной обработки образцов в течение 24-48 часов.

Из диаграммы рисунка 87 следует, что рутил в виде пластины и его модификация после отжига в вакууме фотоактивности не проявляет в спектре УФ излучения. Рутил в виде войлока имеет собственную фотоактивность. Модифицированные пластины рутила методом гидротермирования показали фотокаталитическую активность на уровне

коммерческих порошков анатаза (ТИОКРАФТ, P-25 «Degussa»).

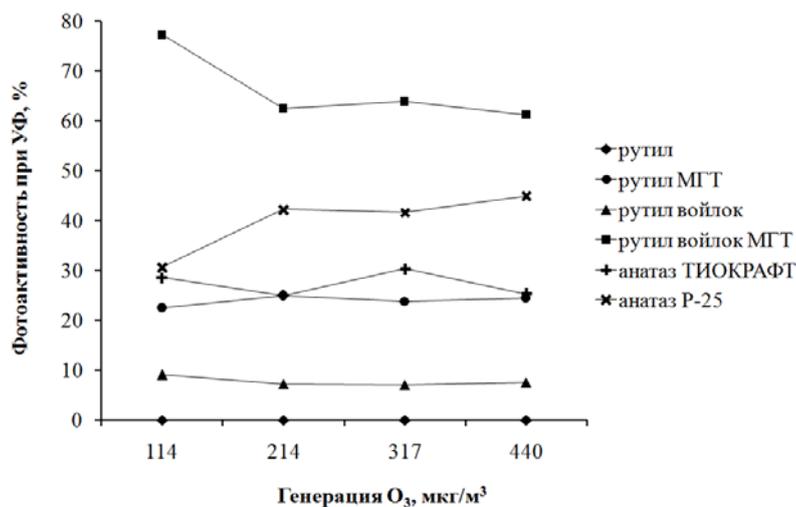


Рисунок 87 – Фотокаталитическая активность модифицированных материалов на основе рутила.

В результате исследования образцов рутила модифицированных ЭФ осаждением коммерческих порошков на фотоактивность разложения O_3 и в сравнении фотоактивности этих исходных порошков нанесенных на ПКС было установлено, что фотоактивность исходных порошков возрастает после ЭФ (рис.88).

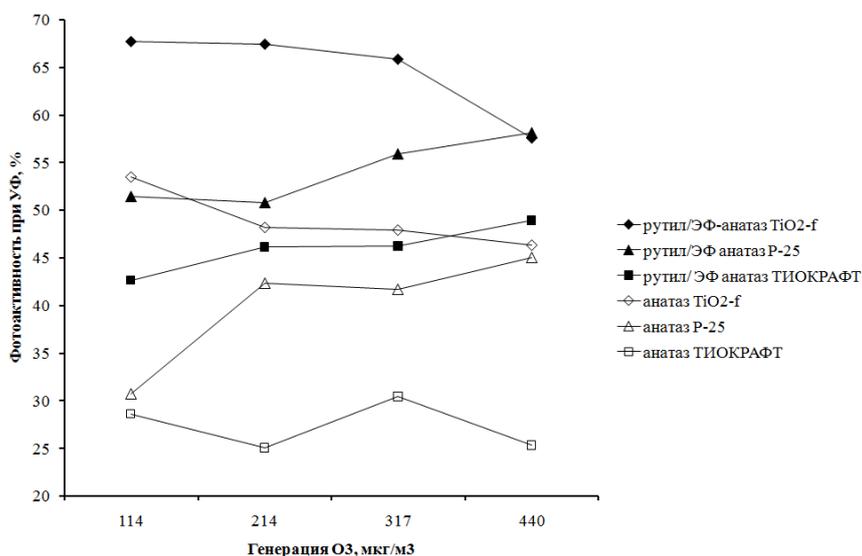


Рисунок 88 – Фотокаталитическая активность модифицированных ЭФ осаждением порошков коммерческого анатаза двухфазных пластин рутила.

ГЛАВА 4. ВЫВОДЫ

1) Показано, что экспоненциальная зависимость, которой описывается кинетика окисления титана, является суперпозицией множества параболических зависимостей, отвечающих элементарным актам образования слоёв рутила.

2) Доказано, что образующийся рутил имеет пористую слоистую структуру. Диффузия газов через компактный оксид происходит в молекулярном виде и подчиняется кнудсеновскому механизму, Установлены оптимальные условия образования рутила с максимальной и минимальной газовой проницаемостью.

3) Впервые предложен и осуществлен способ модификации поверхности компактной керамики из рутила, полученного на основе подхода окислительного конструирования, фотокаталитически активными фазами анатаза и брукита посредством двухстадийной реакции гидротермальной обработки;

4) Для первой стадии гидротермальной обработки изучена динамика образования на поверхности рутила фазы титаната натрия. Для второй стадии реакции определены время и условия, необходимые для перехода протонированной формы титаната натрия в фазы анатаза и брукита; установлено, что оптимальные фотокаталитические характеристики достигаются после двухстадийной гидротермальной обработки: первой стадии в диапазоне времени от 40 до 48 и второй 48 часов.

5) Гидротермальной обработкой поверхности получены фотокаталитически активные керамические изделия. Для волокнистых рутильных блоков фотокаталитическая активность достигает 78%, тогда как показатели в лучших коммерческих западных образцах не превышают 50%.

6) Показана возможность электрофоретического нанесения фотокаталитически активных пленок с высокой адгезией из порошков коммерческих марок анатаза на металлокерамические пластины. Фотоактивность этих структур в реакции разложения O_3 оказалась выше

собственных показателей фотоактивности коммерческих порошков на 15 - 20%;

ПРИМЕЧАНИЯ

Примечание 1

Таблица 6 – Содержание примесей в сплавах титана, справочные данные [112]

Марка Сплава	Содержание примеси, %						
	Si	Fe	O	H	N	C	Общее*
BT1-0	0,10	0,25	0,20	0,010	0,04	0,07	0,97
BT1-00	0,08	0,15	0,10	0,008	0,04	0,05	0,53

* - для BT1-0 и BT1-00 значения приведены с учётом других примесей, не указанных в таблице.

Примечание 2

Таблица 7 – Адсорбция O₃ в системе без УФ.

Материал	Количество O ₃ в системе без УФ, мг/м ³			
	1	2	3	4
Пусто (отсутствие ячейки)	144	214	317	440
Ячейка	65	133	212	266
ПКС	49	94	150	245
ПКС/анатаз P25	26	71	108	169
ПКС/анатаз ТИОКРАФТ	43	85	142	229
ПКС/анатаз TiO ₂ -f	33	79	132	201
Рутил	37	76	115	182
Рутил вакуум 1400 °С	41	103	160	242
Рутил вакуум 1600 °С	31	77	120	184
Рутил МГТ	22	45	76	114
Рутил войлок	22	55	84	131
Рутил войлок МГТ	22	48	97	155
ЭФ рутил/анатаз P25	27	59	99	162
ЭФ рутил/анатаз ТИОКРАФТ	47	102	132	225

ЭФ рутил/анатаз TiO ₂ -f	33	79	132	201
ЭФ рутил вакуум/анатаз P25	29	58	115	172

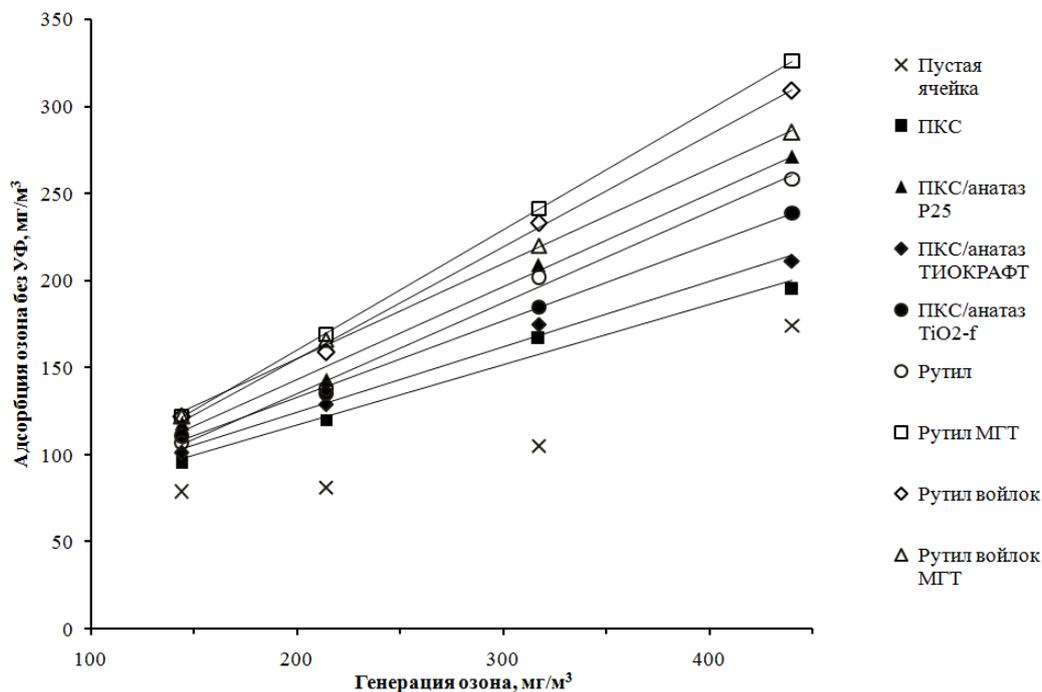


Рисунок 92 – Количество адсорбирующего озона на материале в зависимости от его концентрации в смеси.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. М.: Машгиз. 1962.
2. Pilling N.B., Badworth R.E. The oxidation of metals at high temperatures. Journal of the institute of metals. 1923. V. 29. P. 529-591.
3. Glasston S., Laidler K.J., Eyring H. «Theory of Rate Processes.» McGraw Hill., 1941, N.Y.
4. Hurlen T. Oxidation of Metals. The General Oxidation Equation. Acta Chemica Scandinavica, 1959, v.13, №4, p. 695.
5. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М.: ИЛ, т. 1, 1961, с. 412, т. 2, 1963, с. 276.
6. Чуфаров Г.И., Воронцов Е.С. Известия вузов. Чёрная металлургия. №9. С.5. 1969.

7. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Ю.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1972. 128 с.
8. Wagner G. Journal of Physical Chemistry B. 1933.V.21. P.25.
9. Wagner G. Angewandte Chemie. 1936.V.49. P. 737.
10. Mott N.F. The theory of the formation of protective oxide films on metals. Transactions of the Faraday Society, 1939, V.35. P.1175-1177.
11. Cabrera N., Mott N., Theory of the oxidation of metals. Reports on Progress in Physics, 1949. V.12. P.163.
12. Hauffe K., Ilshner B. Z. Electrochem journal. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1954. V.58. P.467.
13. Engell H.J., Hauffe K., Z. Electrochem journal. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1954. V.58. P.478 .
14. Hauffe K., Ilshner B. Z. Elektrochem journal. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1954. V.58. P.382.
15. Мержанов А.Г., Нересеян М.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных материалов. Журн.Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1990. Т. 35, № 6. с. 700-707.
16. Munir Z.A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods. American Ceramic Society Bulletin. 1988. V. 67, № 2. P. 342-349.
17. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Издательство иностранной литературы. 1963. 275 с.
18. К. Дж . Смитлз. Металлы. Справочник. М.: Металлургия. 1980. 446 с.
19. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир. 1969. - 392 с
20. Ж. Бернар. Окисление металлов. Т.1. М.: Металлургия. 1968. -499 с.

21. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев: Гостехиздат. 1952.
22. Wagner G. Diffusion and High-Temp. Oxidation of Metals in Atom Movements. Cleveland. 1951.
23. Aleksander W.A., Pidgeon L.M. Kinetics of the oxidation of titanium. Canadian Journal of Research. 1950.V.28b. P.60-72.
24. Waber J.T., Durby Q.E., Wise E.N. The Logarithmic Growth Law for the Oxidation of Titanium. Journal of the American Chemical Society. 1953,V.75, P.2269-2270.
25. Kofstad P., Hauffe K. Werkstoffe a Korrosion . V. 7. №11. P. 642. 1956.
26. Kofstad P., Hauffe K., Kjottedal H. Acta Chemica Scandinavica. 1958.V. 12. P.239-259.
27. Morton P.H., Boldwin W.M. The scaling of titanium in air. Trans. American Society Metals. 1952. V. 44. P.1004.
28. Jenkins A.E. J. Institute of Metals V.82. P. 213. 1953.
29. Evans U.R. Rev. Pure and Applied Chemistry . V.5. 1955.
30. Чернецов В. И. Титан и его сплавы. Л.: Машгиз. 1966.
31. Hurlen T. Journal of Inst Metals. V.89. 1960, P.128.
32. Jenkins A.E. A Further Study of the Oxidation of Titanium and Its Alloys at High Temperatures. Journal of Inst Metals. V.84. №10.c.1, P.1955-1956.
33. Виноградов Д.Н. Структура и свойства массивных композитных изделий на основе титана, полученных с применением подхода окислительного конструирования. Диссертация на соискание кандидата технических наук. 05.16.01. ИМЕТ им. Байкова РАН, Москва, 2012. Стр. 97-100.
34. Stringer J. The Oxidation of Oxygen at High Temperatures. J. Acta Metallurgica. V. 8. 1960, P. 758-766.
35. Stringer J. The effect of pressure on the second stage parabolic rate in the oxidation of titanium, J. Acta Metallurgica., 1960, V8. P810-811.

36. Kofstad P., Andersson P., Krudtaa O. Oxidation of the titanium in temperature range 800-1200 °C // J. Less-Common Metals. 1961. V. 3, No.2. P. 89-97.
37. Gulbransen E.A. Advances in Catalysis V.5. P. 143. 1953.
38. Архаров В.И., Лучкин Г.П. Тр. ИФМ. УФАН. СССР. Вып.16. Изд-во АН СССР. С.101. 1955.
39. G. R. Wallwork , A, E. Jenkins. Oxidation of titanium, zirconium, and hafnium. Electrochemical Society, Journal, v.106, 1959, p.10-14.
40. Архаров В.И., Бланкова Е.Б. Физика металлов и металловедение. 1960.Т.9. 878с.
41. Лайнер Д.И., Цыпин М.И. Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов. Вып. 20. М.: Metallurgizdat. 1961. С.42.
42. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. М.: Metallurgiya. 1970.
43. Маквиллэн А.Д., Маквиллен М.К., Титан. М.: Metallurgizdat. 1958.
44. Эверхарт Дж.Л. Титан и его сплавы. М.: Metallurgizdat. 1956.
45. Лайнер Д.И. , Цыпин М.И. Metallurgiya и топливо. М.: Изд-во АН СССР. ОТН. С. 131. 1959.
46. Аржаный Т.М. Титан и его сплавы. Вып.1. М.: Изд-во АН СССР. С.131. 1958.
47. Архаров В.И., Лучкин Г.П. ДАН СССР. Вып. 83. С.837. 1952.
48. Архаров В.И., Механизм взаимодействия металлов с газами. М.:Наука. С.24. 1964.
49. Kinna W., Knorr W. «Z Metallkunde». V. 47. P. 594.1956.
50. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б., Полин И.В. и др. Титан и его сплавы. Т.1. Технически чистый титан. Л.: Судпромгиз. 1960.
51. Лайнер Д.И., Бай А.С., Цыпин М.И. Кинетика окисления и структура окарины на титане. Заводская лаборатория. №9. С.1093. 1963.
52. Ворожцов А.Б., Жуков А.С., Малиновская Т.Д., Сачков В.И. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. Книга 2. Плазмохимический

метод получения оксидов титана и циркония / отв. ред. Т.Д. Малиновская. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. Стр.5–54.

53. Тарасов А.В. Металлургия титана. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2002. – 328 с.

54. Yury V. et al. Structural, Textural, and Electronic Properties of a Nanosized Mesoporous $Zn_xTi_{1-x}O_{2-x}$ Solid Solution Prepared by a Supercritical Drying Route *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 20303-20309

55. Polona Umek, Chirs Ewels, Pavel Cevc, Adolf Jesih, Bostjan Jancar, Denis Arcon Synthesis, characterisation and adsorption properties of titania based one dimensional nanostructures The 2nd International Conference nanomaterials and nanotechnologies (*NN 2005*) Hersonessos, Crete, Greece June 14 – 18, 2005

56. Лучинский Г.П. Химия титана. М.: Химия, 1971, 472с.

57. Рикошинский А.Е. Мировой рынок пигментного диоксида титана. [Электронный ресурс]. – Режим доступа www.snab.ru

58. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. Докл. АН., 2001, т.378, №4, с.492-499.

59. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Чернявский А.С., Дуденков И.В. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) при температуре выше точки плавления металла. Докл. АН. 2002. т.385. №3. с. 372-377.

60. Shustorovich E., Solntsev K.A., Shustorovich V. Monolithic Metal Oxide Thin-Wall Substrates with Clothed and Open Sells: Optimal Designs by Theoretical Modeling and Experiment. SAE Paper 2001-01-0931. Proc. SAE Congress. 5-8 March 2001, Detroit, USA.

61. Shustorovich V., Shustorovich E. Actual Relationship between Load and Deflection for Cellular Ceramic Substrates Effective Module of Substrates and Materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. v. 23. № 10. p. 1715 – 1722.

62. Чернявский А.С. Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием. Диссертация на

соискание кандидата технических наук. 05.17.11. ИМЕТ им. Байкова РАН, Москва. 2011г. 152 с.

63. Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Стецовский А.П. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики. Неорганические материалы. 2008. т. 44. №8. с. 969-975.

64. Стецовский А.П., Зуфман В.Ю., Солнцев К.А., Влияние температуры на кинетику формирования рутила, получаемого в процессе ОКТК. Сб. науч. тр. Междунар. конф. «Новые перспективные материалы и технологии их получения». Волгоград: РПК «Политехник». 2004.Т. 1. С.143-145.

65. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Кинетика получения рутила окислением титана на воздухе при 850°C. Неорганические материалы. Т. 40. №8. С.950-954. 2004.

66. Шашкеев К.А. Построение математической модели физико-химических процессов высокотемпературного окисления титана. Диссертация на соискание кандидата химических наук. 02.00.01. ИМЕТ им. Байкова РАН, Москва 2010. 103 с.

67. Шевцов С.В. Структура, упругие и диэлектрические свойства оксидов титана, получаемых в процессе окислительного конструирования тонкостенной керамики. Диссертация на соискание кандидата химических наук. 02.00.01. ИМЕТ им. Байкова РАН, Москва 2011. 121с.

68. Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T.; TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications; Вкс, Tokyo, 1999

69. Ao, C.H.; Lee, S.C.; Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner; Chem. Eng. Sci. 2005, 60 (1), 103–109.

70. Е.Н. Савинов. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха// Соросовский образовательный журнал, 2000, том 6, №11, с.52-56.

71. Simons P Y, Dachille F. The structure of TiO_2 II, a high-pressure phase of TiO_2 // *Acta Crystallographica*. 1967. V.23. №2. P. 334-336.
72. Пармон В. Н. Разработка физико-химических основ преобразования солнечной энергии путем разложения воды в молекулярных фотокаталитических системах. Дисс.док.хим. наук. Новосибирск, 1984, 680 с.
73. Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // *Chemical Reviews*. 1995. V.95. P. 735-758.
74. Munuera G., Gonzalez-Eliphe A.R., Rives-Arnau V., Navio A., Malet P., Sokia J., Conesa J.C., Sanz J. Photo-adsorption of oxygen on acid and basic TiO_2 surfaces // *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*. 1985. V.21. P. 113-126.
75. Deng X., Yue Y., Gao Z. Gas-phase photo-oxidation of organic compounds over nanosized TiO_2 photocatalysts by various preparations // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002. V.39. №2. P. 135-147.
76. Watson S. S, Beydoun D, Scott J. A, Amal R. The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles // *Chemical Engineering Journal*. 2003. V.95. №1-3. P. 213-220.
77. Yu, J.G. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes / J.G. Yu, H.G. Yu, B. Cheng // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2006. - V. 249. -P. 135-142.
78. Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997. V.108. №1. P. 1-35.
79. Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А. Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на пористую структуру ксерогеля // *Кинетика и катализ*. 1990. Т.31. С. 168-173.
80. Способ получения диоксида титана: пат. 2472707 Рос. Федерация. № 2011140548/05; заявл. 05.10.2011; опубл. 20.01.2013 Бюл. № 2. 6 с. 32.

81. Харламова М.В., Колесник И.В., Шапорев А.С., Гаршев А.В., Вячеславов А.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем // Альтернативная энергетика и экология. 2008. Т.57. №1. С. 43-48.

82. Željko Senić, Sonja Bauk, Maja Vitorović-Todorović, Nataša Pajić, Aleksandar Samolov, Dušan Rajić. Application of TiO₂ Nanoparticles for Obtaining Self-Decontaminating Smart Textiles. Scientific Technical Review, 2011, Vol.61, № 3-4, P.63-72.

83. Способ получения фотокатализатора на основе нанокристаллического диоксида титана: пат. 2408428 Рос. Федерация. № 2009127549/04; заявл. 20.07.2009; опубл. 10.01.2011 Бюл. № 1. 8 с.

84. Yang J., Mei S., Ferreira J.M.F. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols // Materials Science and Engineering: C. 2001. V.15. №1-2. P. 183-185.

85. Xue B., Sun T., Mao F., Sun L., Yang W., Xu Z., Zhang X. Facile synthesis of mesoporous core-shell TiO₂ nanostructures from TiCl₃ // Materials Research Bulletin. 2011. V.46. №9. P. 1524-1529.

86. Хохлов П. Е., Сеницкий А. С., Третьяков Ю. Д. Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом // Альтернативная энергетика и экология. 2007. №1. С. 48-50.

87. Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Hacoheh Y. R., Gedanken A. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes // Chemical Communications. 2001. №24. P. 2616-2617.

88. Wu J. M. Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide // Journal of Crystal Growth. V.269. №2-4. 2004. P.347-355.

89. K. Ikeda, H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, Photocatalytic reaction involving radical chain reaction using microelectrodes, J. Phys. Chem. B., 1997, 101(14), P. 2617-2620.

90. Zhang, H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J. F. Banfield // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – V. 8, – P. 2073-2076.
91. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2 , полученных анодным окислением. АЭЭ. № 1 (45) (2007).
92. Степанов А.Ю., Владимиров А.А., Попова А.Н., Сотникова Л.В. Исследование морфологии и фазового состава тонких пленок диоксида титана. Письма о материалах 2015. Т.5. №4. С.389-393
93. Zhu H. Y. et al. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Т. 127. – №. 18. – С. 6730-6736.
94. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгеновский анализ//М.:Мир. 1976,284 с.
95. И. Н. Бекман, И. П. Романовский. Феноменологическая теория диффузии в гетерогенных средах и ее применение для описания процессов мембранного разделения. Успехи химии, 1988, т.57, №6, стр. 944–958.
96. Кукуев В.И., Миттова И.Я., Домашевская Э.П. Физические методы исследования тонких пленок и поверхностных слоев //Воронеж: ВГУ, 2001.
97. Collins T.J. «ImageJ for microscopy». *BioTechniques*. July 2007, Т.43, с. 25–30.
98. Романков П.Г., Лепилин В.Н.. Непрерывная адсорбция паров и газов. Из-во «Химия», 1968г., стр. 141, 228с.
99. Головин Ю.И. Наноиндетирование как средство комплексной оценки физико-механических свойств материалов в субмикрообъемах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т.75, №1, стр. 45-59.
100. Механические свойства металлов: учебник для вузов / В.С. Золоторевский. 3-е изд. Перераб. И доп.. М.: МИСИС, 1998. 400 с.
101. Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А.. Разработка многокомпонентных суспензий для каталитических покрытий блочных керамических носителей. *Секло и керамика*, 2007, №9, с.13-15.

102. Ho Chang, Hung-Ting Su, Wei-An Chen, K. David Huang, Shu-Hua Chien, Sih-Li Chen, Chih-Chieh Chen. Fabrication of multilayer TiO₂ thin films for dye-sensitized solar cells with high conversion efficiency by electrophoresis deposition. // Solar Energy 84 (2010) pp.130–136.

103. C.C. Wang, J. Y. Ying .Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals // Chem. Mater, 1999, vol. 11, 3113-3120.

104. Солнцев К.А., Шевцов СВ., Стецовский А.П., Шашкеев К.А. Явление бифуркации в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики при высокотемпературном окислении массивных титановых преформ. Неорганические материалы, 2010, т. 46, №2, с. 217-222.

105. 2003 JCPDS- International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v.2.4.

106. Ковба Л.М.. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология. Соросовский образовательный журнал, №6, 1996г., с.41-49.

107. Вест А..Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х частях. Часть 1: Пер. с англ., под ред. академика Ю.Д. Третьякова–М.: Мир, 1988г., с.163.

108. Асанов Б.У., Макаров В.П.. Нитридные покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением. Вестник КРСУ/ №2, 2002. с. 45-51.

109. Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. «Наука», 1972, с.89.

110. Химическая энциклопедия Т2. Изд. «Советская энциклопедия». Москва 1990г. С.103.

111. Chen X. et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. // Science. 2011. Vol. 331, № 6018. P. 746–750.

112. Тарасов А.В. Металлургия титана. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2002. – 328 с.