

На рис. 1 представлены структурные превращения геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в процессе термического воздействия [6]. Кроме того, V_2O_5 , имея низкие значения поверхностного натяжения и температуры плавления [10], хорошо смачивают и пропитывают высокодисперсные материалы, образуя на их поверхности устойчивые пленки, сохраняющие свою структуру после сушки при переходе в ксерогели.

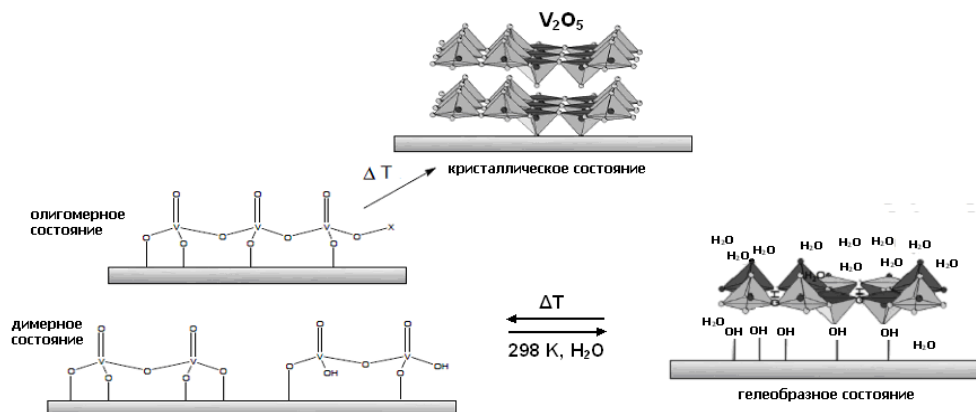


Рис. 1. Термическое превращение ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ на поверхности субстрата ($n = 1,6$)

Проведенные нами исследования влияния гидрогеля пентоксида ванадия на активность окисления порошков алюминия в условиях нагрева до температур выше 1273 К в воздушной среде методом синхротронного рентгеновского фазового анализа показали, что в процессе нагрева, кроме соответствующих оксидных фаз в системе Al- V_2O_5 , образуются интерметаллические соединения, характерные для диаграммы состояния V-Al [11–14].

Ранее были получены результаты измерения толщины оксидной и нанесенной пленки V_2O_5 , а также изображение отдельной частицы и ее разрез с использованием электронной микроскопии высокого разрешения и методов эллипсометрии. На рис. 2 представлено изображение поперечного сечения частицы АСД-4, реальная поверхность которой покрыта гелем пентоксида ванадия и подвергнута сушке, и термообработке [15].

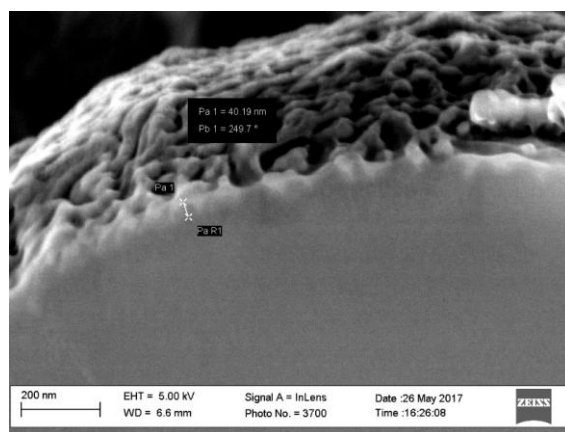


Рис. 2. Поперечный разрез частицы порошка АСД-4, обработанного ванадиевым гидрогелем

На основании результатов этой работы сделан вывод о том, что в процессе удаления воды на поверхности частиц алюминия формируется слой ксерогеля, прочно связанный с металлическим ядром за счет возможности интеркаляции ионами алюминия.

Исходя из этого, модифицированную (покрытую V_2O_5) частицу алюминия можно назвать композиционной, состоящей из металлического ядра (Al), слоя оксида алюминия (Al_2O_3) и слоя V_2O_5 .

Таким образом, после прессования формируется прессовка с равномерным распределением компонентов, которые в процессе нагрева вступают во взаимодействие и образуют композиционный материал.

На основании вышеизложенного, в настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических процессов, протекающих при получении композиционных материалов на основе алюминия, ванадия и продуктов их взаимодействия.

Экспериментальные методы и материалы исследований

В качестве матрицы для получения композиционных материалов на основе алюминия использовали сферический порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом [14]. Содержание в нем активного металла (Al) составляло около 98 %, удельная площадь поверхности – 0,4 м²/г. Синтез гидрогеля V₂O₅nH₂O осуществляли термогидролизом V₂O₅ марки ЧДА [0]. Процесс модифицирования (покрытия) включал в себя стадии смешения порошка алюминия с гидрогелем в требуемом количестве заданной концентрации V₂O₅, при комнатной температуре, просушивания смеси на воздухе при температуре 353 К и прокаливания при температуре 623 К для полного удаления воды [14]. Подготовленные таким образом порошки запрессовывали в таблетки диаметром 10 мм (около 0,7 г) при давлении 3,92 МПа (40 кг/см²). Спекание образцов (таблеток) проводили на воздухе и в среде He марки ОСЧ.

После прессования торцы таблеток имели зеркальную поверхность, пригодную для проведения оптического эксперимента методом эллипсометрии на эллипсометре ЛЭФ-3М, позволяющим определять толщину слоев оксидного и нанесенного слоя V₂O₅. Элементный анализ образцов контролировался методом атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен-воздух на приборе Perkin-Elmer и атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48. Морфологию поверхности частиц синтезированного материала изучали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX). Плотность и объем образцов определялись на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведены значения плотности и объема некоторых из полученных образцов при различных условиях спекания и содержания Y₂O₅.

Таблица 1

Образец и условия синтеза	Плотность, г/см ³	Объем, см ³
Al-3 % V ₂ O ₅ , He, 1 ч	2,7969	0,2342
Al-3 % V ₂ O ₅ , He, 2 ч	2,8486	0,2960
Al-3 % V ₂ O ₅ , O ₂ , 1 ч	2,7909	0,3989
Al-5 % V ₂ O ₅ , He, 1 ч	2,8008	0,2927
Al-5 % V ₂ O ₅ , He, 2 ч	2,8899	0,2819
Al-10 % V ₂ O ₅ , He, 1 ч	2,7769	0,2532
Al-10 % V ₂ O ₅ , He, 2 ч	2,9360	0,2653

Из табл. 1 следует, что с увеличением продолжительности спекания в среде He возрастает их плотность. В воздушной среде плотность меняется в меньшей мере. Максимальное увеличение плотности полученных материалов не превышает 7,5 %.

В табл. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа методом Ритвельда образцов таблеток после отжига в течение одного часа в He при температуре 1093 К. Анализировалась исходная плоскость материала таблеток и после шлифовки и полировки с глубины 0,5–0,7 мм.

Таблица 2

Характер поверхности, время отжига (час)	Содержание V ₂ O ₅ в исходных образцах, масс. %		
	3	5	10
	Фазовый состав образцов после отжига, масс. %		
До полировки, 1 час	Al – 98,3	Al – 86,3	Al – 79,8
	Al ₂ O ₃ – 0,0	α-Al ₂ O ₃ – 1,7	α-Al ₂ O ₃ – 1,7
	Al ₃ V – 0,7	γ-Al ₂ O ₃ – 9,3	γ-Al ₂ O ₃ – 14,3
	Al ₁₀ V – 0,2	Al ₃ V – 0,4	Al ₃ V – 0,2
	V ₂ O ₃ – 0,8	V ₂ O ₃ – 2,3	V ₂ O ₃ – 4,0
После полировки, 1 час	Al – 91,2	Al – 88,6	Al – 84,8
	γ-Al ₂ O ₃ – 7,7	γ-Al ₂ O ₃ – 10,1	γ-Al ₂ O ₃ – 12,9
	Al ₃ V – 0,5	Al ₃ V – 0,4	VO _{1.15} – 2,3
	V ₂ O ₃ – 0,6	V ₂ O ₃ – 0,9	

Из табл. 2 следует, что при анализе реальной поверхности образцов снижается содержание металлического алюминия с ростом концентрации пентоксида ванадия. При этом происходит образование оксидов алюминия γ - и α -модификации, а их суммарная концентрация также пропорционально возрастает. Наряду с этим формируются интерметаллиды состава $Al_{10}V$ и Al_3V , соответствующие богатой алюминием области диаграммы состояния Al-V [11].

По мере увеличения содержания в исходных образцах V_2O_5 падает концентрация интерметаллидов, но растет количество фазы V_2O_3 от 0,8 до 4 масс. % при концентрации V_2O_5 10 масс. %. После шлифовки и полировки в аналогичных условиях отжига, т.е. в глубине образца, фиксируется лишь $\gamma-Al_2O_3$, падает содержание интерметаллидной фазы и меняется состав и концентрация оксидов ванадия с более низкой валентностью V_2O_3 и $VO_{1,15}$.

После двухчасовой выдержки в He при температуре 1093 К происходит снижение количества металлического алюминия, но при этом увеличивается концентрация оксида алюминия и интерметаллида. Так, в образце, содержащем 5 % V_2O_5 , в этих условиях количество металлического Al составляет 75,4 %, суммарное содержание γ - и $\alpha-Al_2O_3$ – 22,5 %, Al_3V – 2,1 %, оксидной фазы на основе V отсутствует.

На рис. 3 представлены изображения поверхности шлифов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии после часового спекания таблеток в среде He при 1093 К.

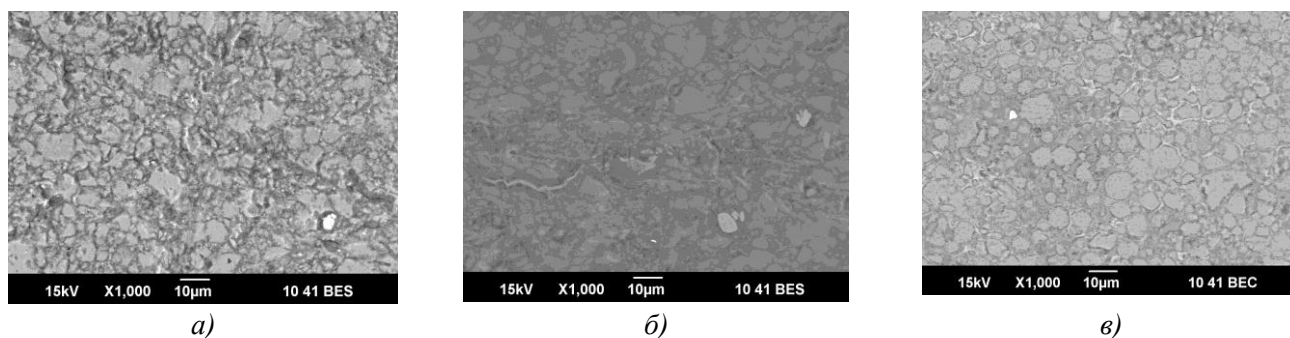
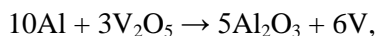


Рис. 3. Изображения поверхности шлифов материалов, полученные методом СЭМ при спекании в He в течение 1 ч при 1093 К: а) Al+3 % V_2O_5 ; б) Al+5 % V_2O_5 ; в) Al+10 % V_2O_5

Из рис. 3 следует, что с увеличением концентрации V_2O_5 меняется не только форма частиц, но и контраст в изображениях структурных элементов, связанный с увеличением концентрации оксидов алюминия, образующихся в процессе взаимодействия ксерогеля ванадия с алюминием в результате термитной реакции Al с V_2O_5 [12]:



когда появляется атомарный V, вступающий во взаимодействие с Al, в результате которого образуются интерметаллические соединения Al-V определенного состава. Морфологический анализ с одновременным элементным анализом поверхности шлифов показал, что наиболее светлые области представляют собой Al_3V , серые – алюминиевую матрицу, а темные $\alpha-Al_2O_3$.

На рис. 4 приведены изображения поверхности шлифов после спекания образца алюминия, покрытого 3 масс. % V_2O_5 при температуре 1173 К.

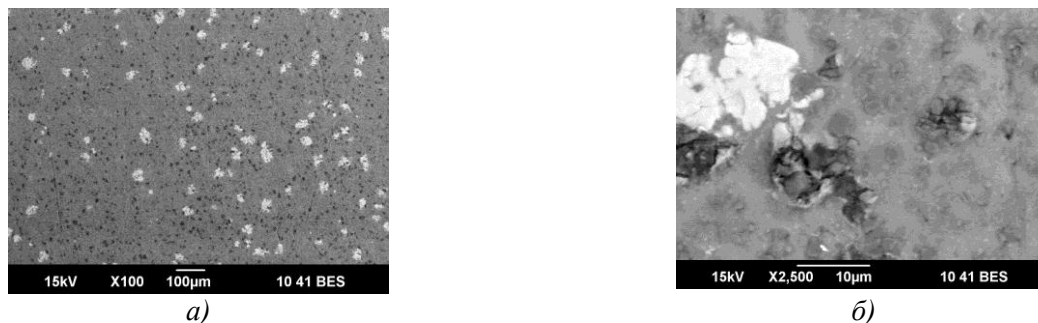


Рис. 4. СЭМ изображение поверхности шлифов образца Al+3 % V_2O_5 после отжига в He в течении 1 часа при 1173 К

Видно, что фазовые составляющие равномерно распределены в плоскости шлифа.

Аналогичные результаты получены в случае отжига в воздушной атмосфере, о чем свидетельствует сопоставление микроструктуры, приведенной на рис. 4 с данными рис. 5.



Рис. 5. СЭМ изображение поверхности шлифов образца Al +3 % V_2O_5 после отжига в воздушной среде в течение 1 часа при 1173 К

Исследования микротвердости полученных композитов выявили тенденцию увеличения микротвердости по мере роста концентрации гидрогеля (толщины покрытия) на поверхности частиц алюминия. Даже при минимальном количестве полимера (0.2 масс. % V_2O_5) твердость возрастает от 33 Мпа исходного порошка до 43 Мпа.

Таким образом, в результате процессов, протекающих в спрессованных порошках системы Al- V_2O_5 , образуется композиционный материал с межфазными границами, формирующимися непосредственно в ходе взаимодействия в условиях нагрева и выдержки в инертной среде или окислительной среде. Такие условия исключают влияние реальной поверхности исходных компонентов при традиционном спекании порошков.

Заключение

Покрытие поверхности порошков алюминия гидрогелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$, представляющим собой неорганический полимер со сложной структурой в виде лент шириной 10 нм и длиной 100 нм, соединенных друг с другом молекулами воды, позволяет получить в результате прессования и спекания при температурах 1073-1173 К дисперсно упрочнённый композиционный материал на основе алюминиевой матрицы.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

Библиография

1. Инновационные направления развития науки о полимерных волокнистых и композиционных материалах: тез. докл. Междунар. науч. конф. / Санкт-Петерб. гос. ун-т промышленных технологий и дизайна. СПб.: ФГБОУВО «СПБГУПТД». 2020. 109 с.
2. Термопластичные материалы и функциональные покрытия: материалы Всероссийской научно-технической конференции. 23 апреля 2019 г. Москва / ФГУП «ВИАМ». М.: ВИАМ. 2019. 225 с.
3. Люльевские чтения: материалы одиннадцатой межрегиональной отраслевой научно-технической конференции / АО «ОКБ «Новатор». 20–22 марта 2018 года. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ. 2018. 154 с.
4. Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов: материалы докладов VIII Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, 8 сентября 2021 г. Авт. гос. техн. ун-т, БТИ. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-т. 2021. 114 с.
5. Патент РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, В.Н. Красильников. Опубликовано 20.03.2014. Бюл. № 8.
6. Avansi W., Ribeiro C., Leite E.R., Mastelaro V.R. Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions // *Crystal Growth & Design*. 2009. V. 9. P. 3626–3631.
7. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов Ванадия. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 180 с.
8. Zhao I., Wang G., Li X. Intercalation of conducting poly (N-propane sulfonic acid aniline) in V_2O_5 xerogel // *I. Appl. Polimer Sci*. 2007. V. 103. P. 2569–2574.
9. Lee C.Y., Marshilok A.C., Subraman A., Takeuchi E.S. Synthesis and characterization of sodium vanadium oxide gels: the effects of water (n) and sodium (x) content on the electrochemistry of $Na(x)V(2)O(5)$ center dot $nH(2)O$ // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2011. V. 13. P. 18047–18054.
10. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Влияние Са, Ва и V_2O_5 на стабильность оксидной пленки и механизм окисления дисперсного алюминия // *Физико-химия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53, № 5. С. 1–6.
11. Okamoto H. Al-V (Aluminum-Vanadium) // *J. Phase Equilibrium and Diffusion*. 2012. V. 33, N 6. P. 491.
12. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. Окисление порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5 // *Физика горения и взрыва*. 2018. Т. 54, № 1. С. 65–71.
13. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4 // *Физика горения и взрыва*. 2015. Т. 51, № 5. С. 70–76.
14. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. Окисление порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5 // *Физика горения и взрыва*. 2018. Т. 54, № 1. С. 65–71.
15. Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Popov N.A., Kuznetsov D.K., Shur V.Ya. Investigation of the surface morphology of ASD-4 powder, modified by V_2O_5 // *International Journal of Engineering Research & Science*. 2018. V. 4, N 4. P. 18–23.