УДК 536.4

# И. И. Гильмутдинов, З. Р. Баширова, А. Н. Сабирзянов ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИД АЛЮМИНИЯ/ОКСИД ЖЕЛЕЗА В СРЕДЕ СУБ-И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид железа, сверхкритическая вода, композиты, пористость.

Композитные материалы играют одну из ключевых ролей в современных технологиях, обеспечивая легкость, прочность и устойчивость к коррозии. Их применение охватывает различные отрасли, включая авиацию, автомобилестроение, строительство, нефте- и газопереработка, нефтехимия и т.д.. В данной работе исследовано получение композитных частиц оксид алюминия/оксид железа в среде суб- и сверхкритической воды. Высокие тепло- и массообменные характеристики присущие сверхкритической воде обеспечивают осуществление химических реакций в данной среде с высокой скоростью. Исследования в данной работе проводились в диапазоне температур T=350-410 °C и времени реакции т=180-420 мин. Объеме воды загруженной воды соответствовало критическому значению в критической точке (в нашем случае V=326 мл.). Композитные частицы, полученные в процессах суб- и сверхкритического водного окисления анализировались при помощи аналитического анализатора Nova 2200е на изменение площади удельной поверхности и размера пор. По результатам анализов видно, что увеличение температуры процесса приводит к уменьшению удельной площади поверхности и удельной поверхности микропор образцов. Изменение времени обработки образцов в сверхкритической воде к значительным изменениям поверхности композитных частиц не привели. Результаты рентгенографического количественного фазового анализа показали, что в ходе суб- и сверхкритического водного окисления металлический алюминий может превращаться в различные фазы оксида алюминия:  $\gamma - Al_2O_3$ ,  $\chi - Al_2O_3$  и  $\alpha - Al_2O_3$ . Увеличение температуры процесса суб- и сверхкритического водного окисления приводит к уменьшению образования фазы  $\gamma - Al_2O_3$ , а количество фазы  $\alpha - Al_2O_3$  увеличивается. А с увеличением времени сверхкритического водного окисления количество фазы α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается. Фотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром идентифицируют образование микронных пористых частиц оксида алюминия и нанесенные на их поверхности наноразмерные частицы оксида железа.

# I. I. Gilmutdinov, Z. R. Bashirova, A. N. Sabirzyanov PRODUCTION OF ALUMINUM OXIDE/IRON OXIDE COMPOSITE PARTICLES IN SUB-AND SUPERCRITICAL WATER

Key words: aluminum oxide, iron oxide, supercritical water, composites, porosity.

Composite materials play one of the key roles in modern technologies, providing lightness, strength and corrosion resistance. Their application covers various industries, including aviation, automotive industry, construction, oil and gas processing, petrochemistry, etc. In this paper, it is proposed to study the production of aluminum oxide / iron oxide composite particles in a sub- and supercritical water environment. High heat and mass transfer characteristics inherent in supercritical water ensure the implementation of chemical reactions in this environment at a high rate. The studies in this paper were carried out in the temperature range T = 350-410 °C and reaction time  $\tau = 180-420$  min. The volume of water loaded water corresponded to the critical value at the critical point (in our case, V = 326 ml). Composite particles obtained in the processes of sub- and supercritical water oxidation were analyzed using a Nova 2200e analytical analyzer for changes in specific surface area and pore size. The analysis results show that an increase in the process temperature leads to a decrease in the specific surface area and specific surface area of micropores of the samples. Changing the time of sample treatment in supercritical water did not lead to significant changes in the surface of composite particles. The results of X-ray quantitative phase analysis showed that during sub- and supercritical water oxidation, metallic aluminum can transform into various phases of aluminum oxide:  $\gamma - Al_2O_3$ ,  $\chi - Al_2O_3$  u  $\alpha - Al_2O_3$ . An increase in the temperature of the sub- and supercritical water oxidation process leads to a decrease in the formation of the  $\gamma - Al_2O_3$ , phase, and the amount of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase increases. And with an increase in the time of supercritical water oxidation, the amount of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase increases. Photographs obtained using a scanning electron microscope with an energy-dispersive spectrometer identify the formation of micron-sized porous aluminum oxide particles and nanosized iron oxide particles deposited on their surfaces.

#### Введение

Композитные материалы производятся и применяются для удовлетворения потребностей в высокопроизводительных материалах, которые используются в современных передовых технологиях. Они могут объединять характерные свойства керамики, металлов и полимеров в одном материале, свойства которого превосходят свойства отдельно взятого материала.

Порошки оксидов металлов имеют большое значение для композитной промышленности. Они могут образовывать фазу матрицы, как в композитах с керамической матрицей, или могут служить армирующей фазой, как в композитах с металлической матрицей, так и полимерной матрицей. Они обладают уникальными физическими и химическими свойствами, такими как высокая термическая стабильность, превосходная химическая стабильность, высокая прочность на сжатие, высокий модуль упругости и высокое электрическое сопротивление. Они имеют большие ресурсы при эксплуатации и являются относительно недорогими [1].

Имеется множество способов получения композитных частиц на основе оксидов металлов [2,3]. Однако эти методы имеют ограничения и недостатки. В данной работе предлагается перспективный метод получения композитных частиц оксид алюминия/оксид железа в среде суб- и сверхкритической воды. Вода, при достижении критических параметров аномальным образом меняет свои свойства [4,5]. Диэлектрическая проницаемость воды в критической точке приближается к нулевому значению. Изотермическая сжимаемость стремится к бесконечности. Высокие тепло- и массообменные характеристики сверхкритической воды позволяют проводить реакции в этой среде с очень высокой скоростью. Описание и подтверждение реализации суб- и сверхкритического водного окисления металлического алюминия ранее были исследованы и в других работах [6-9]. В данной работе предлагается в процессе сверхкритического водного окисления металлического алюминия получение пористых образцов оксида и гидроксида алюминия с последующей пропиткой пористых образцов частицами оксида железа. А также исследованы влияние температуры и времени обработки процесса суб- и сверхкритического водного окисления на физико-химические и текстурные характеристики композитных частиц.

Полученные композитные материалы возможно использовать для различных отраслей промышленности, например в качестве каталитических систем [10,11], для оптической дефектоскопии [12,13], в биомедицине [14] и т.д..

### Объекты и методы исследования

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки для осуществления процесса суб- и сверхкритического водного окисления.



Рис. 1 – Схема экспериментальной установки: 1 реактор, 2 - охлаждающий змеевик, 3 - магнитная мешалка, 4 - клапан, 5 - теплообменник для охлаждения, 6 - регулятор обратного давления, 7 насос, 8 - электрическая нагревательная рубашка Fig. 1 – Scheme of the experimental setup: 1 - reactor, 2 - cooling coil, 3 - magnetic stirrer, 4 - valve, 5 - heat exchanger for cooling, 6 - back pressure regulator, 7 pump, 8 - electric heating jacket

Экспериментальная установка представляет из себя сосуд высокого давления объемом V=1000 мл., изготовленный из материала Hostelloy-276. Для

нагрева реактора применяется электрическая нагревательная рубашка. Контроль температуры осуществляется хромель-копелевой термопарой, подключенной к термопреобразователю. Давление контролируется при помощи манометра и преобразователя давления. В реактор загружается деионизированная вода объемом V=326 мл. (объем, соответствующий критическому значению в критической точке). Также в реактор загружается металлический алюминий массой т=4 г.. При помощи электрической нагревательной рубашки достигается необходимая температура и начинается отсчет времени процесса суб- и сверхкритического водного окисления. После истечения времени, насосом в реактор загружается водный раствор нитрата железа. Водный раствор был приготовлен растворением кристаллогидрата нитрата железа Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9H<sub>2</sub>O в деионизированной воде, в количестве 20% по массе относительно загруженного металлического алюминия. Далее включается принудительное охлаждение реактора до атмосферной температуры, реактор разгерметизируется и извлекаются композитные частицы оксид алюминия/оксид железа в виде суспензии. Далее вода выпаривается при атмосферном давлении. Полученные композиционные порошки прокаливаются в муфельной печи при температуре T=550  $^{\circ}$ C в течение  $\tau$ =120 мин., это приводит к разложение нитрата железа до оксида железа по уравнению (1):

$$4Fe(NO_3)_2 \to 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 \quad (1)$$

Реакция суб- и сверхкритического водного окисления металлического алюминия протекает в следующей последовательности [6]:

 металлический алюминий начинает окисляться при температуре T=200-220<sup>0</sup>C, изначально происходит разрушение оксидной пленки и металлический алюминий превращается в бемит:

$$2Al + 4H_2 0 \rightarrow 2AlOOH + 3H_2 \uparrow \tag{2}$$

- повышение температуры выше T=300<sup>0</sup>C происходит термическое разложение бемита в оксид алюминия:

$$2AlOOH = H_2O + Al_2O_3 + Q \tag{3}$$

Дальнейшее повышение температуры приводит к фазовым превращениям оксида алюминия. В таблице 1 представлены параметры проведения экспериментальных исследований.

# Таблица 1 - Условия проведения экспериментальных исследований

Table	1 -	Conditions	of	experimental	studies
	-	e on antions	~-		

N⁰	Т, <sup>0</sup> С	P <sub>max</sub> , МПа	τ, мин.
1.	350	17,2	240
2.	360	19,1	
3.	375	23	
4.	390	27,6	
5.	410	33,1	
6.	375	22,8	180
7.		22,9	300
8.		22,9	360
9.		23,7	420

## Обсуждение результатов

Удельная поверхность и размеры пор композитных частиц исследовались при помощи аналитического анализатора Nova 2200e. Результаты исследования представлены в таблицу 2.

# Таблица 2 - Результаты исследования удельной поверхности и размера пор композитных частиц

 Table 2 - Results of specific surface area and pore size
 of composite particles

N⁰	S <sub>BET</sub> , $M^2/\Gamma$	Микропоры	
		(t-метод)	
		S <sub>μ</sub> , м <sup>2</sup> /Γ	V <sub>µ</sub> , см <sup>3</sup> /г
1.	95,7	54,5	0,0225
2.	92,0	59,3	0,0242
3.	33,3	5,3	0,0022
4.	21,9	2,6	0,0010
5.	20,3	1,1	0,0004
6.	45,3	12,5	0,0051
7.	36,3	13,5	0,0057
8.	46,6	22,7	0,0135
9.	40,3	21,4	0,0089

Как видно из результатов анализов, увеличение температуры процессов суб- и сверхкритического водного окисления приводит к уменьшению удельной площади поверхности и удельной поверхности микропор образцов. Объяснить данное изменение можно тем, что увеличение температуры процесса приводит к образованию большего количества  $\alpha - Al_2O_3$ , которая имеет меньшие значения удельной площади поверхности и удельной поверхности микропор. При увеличении времени реакции удельная площадь поверхности образцов и удельная поверхность микропор изменяется незначительно.

Для идентификации фазового состава оксида алюминия и композитных частиц использовали многофункциональный дифрактометр Rigaku SmartLab. Результаты рентгенографического количественного фазового анализа представлены на рис.2 и рис.3..



Рис. 2 – Диаграмма рентгенографического фазового состава полученных образцов при различной температуре, pH=7, т=240 мин

Fig. 2 – Diagram of X-ray phase composition of the obtained samples at different temperature, pH=7,  $\tau$ =240 min



Рис. 3 - Диаграмма рентгенографического фазового состава полученных образцов при различном времени реакции, pH=7, T=375<sup>0</sup> C

Fig. 3 – X-ray phase diagram of the obtained samples at different reaction times, pH=7,  $T=375^{\circ}$  C

Из рис.2. видно, что увеличение температуры от T=350°C до T=410°C приводит к уменьшению образования фазы  $\gamma - Al_2O_3$ , но при этом количество фазы  $\alpha - Al_2O_3$  увеличивается. Фаза  $\gamma - Al_2O_3$  является нестабильной фазой и в процессе суб- и сверхкритического водного окисления переходит в  $\alpha - Al_2O_3$ , которая является стабильной фазой и переходить в другие фазы уже не может. Фаза  $\chi - Al_2O_3$ так же является нестабильной фазой и в ходе процесса суб- и сверхкритического водного окисления может переходить как в  $\gamma - Al_2O_3$ , так и в  $\alpha - Al_2O_3$ .

На рис. 3 представлены результаты исследования получения композиционных частиц оксид алюминия/оксид железа на изотерме  $T=375^{\circ}$  С при различном времени  $\tau = 180 - 420$  мин. процесса сверхкритического водного окисления. Результаты анализа показывают, что увеличение времени сверхкритического водного окисления приводит к увеличению количества фазы  $\alpha - Al_2O_3$  с 32% до 52%, а количество образования фаз  $\chi - Al_2O_3$ и  $\gamma - Al_2O_3$  уменьшается. Для получения СЭМ-изображений и определения

Для получения СЭМ-изображений и определения элементного состава образцов использовался сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Auriga Crossbeam со встроенным энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max. Фотографии поверхности представлены на рис.4, 5.

Из фотографий видно, что композиционные частицы имеют различную морфологию частиц и широкое распределение по размерам. При увеличении в х150000 раз метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии позволяет идентифицировать наноразмерные частицы оксида железа, которые нанесены на поверхности оксида алюминия.

Результаты энергодисперсионного спектрометра (EDS) (рис.6.) подтверждают получение композиционных частиц оксид алюминия/оксид железа в процессе субкритического водного окисления.



Рис. 4 – Микрофотография образца №2 при увеличении x125

Fig. 4 – Microphotograph of sample No. 2 at magnification x125



Рис. 5 – Микрофотография образца №2 при увеличении x150 000

Fig. 5 – Microphotograph of sample No. 2 at magnification x150,000



Рис. 6 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образца №2

Fig. 6 – Results of X-ray fluorescence analysis of sample No. 2

### Заключение

Таким образом, можно сделать вывод о возможности применения процессов суб- и сверхкритического водного окисления для получения композитных материалов с заданными физико-химическими свойствами. В данной работе с помощью суб- и сверхкритического водного окисления получены композитные частицы оксид алюминия/оксид железа. Данный метод позволяют управлять свойствами и характеристиками композитных частиц, изменяя параметры процесса. В ходе исследования выявлено, что изменение температуры является параметром, сильно влияющим на характеристики получаемых композиционных частиц. С повышением температуры и времени процессов суб- и сверхкритического водного окисления увеличивается количество образования фазы  $\alpha - Al_2O_3$ . С помощью СЭМ установлено, что на поверхности микронных пористых частицах оксида алюминия нанесены наноразмерные частицы оксида железа.

## Благодарность

Работа выполнена за счет гранта Академии наук Республики Татарстан, предоставленного молодым кандидатам наук (постдокторантам) с целью защиты докторской диссертации, выполнения научноисследовательских работ, а также выполнения трудовых функций в научных и образовательных организациях Республики Татарстан в рамках Государственной программы Республики Татарстан «Научно-технологическое развитие Республики Татарстан». Соглашение №112/2024-ПД.

## Литература

- 1.S. Eray, Metal Oxide Powder Technologies Fundamentals, Processing Methods and Applications. Metal Oxides. Elsevier Inc. (2020). 101-119.
- 2.М.М. Карашаев, О.А. Базылева, А.В. Шестаков, С.В. Овсепян, Авиационные материалы и технологии. **60**, 3, (2020). DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-29-36.
- 3.Д.А. Климов, Б. Мыктыбеков, В.Е Низовцев, П.А. Ухов Электронный журнал «Труды МАИ». 46, (2011).
- 4.А.А. Галкин, В.В. Лунин Успехи химии. **74**, 1, С. 24 (2005).
- 5.М. Ю. Синев *Журнал физической химии.* **95**. 3. С. 312-323 (2021).
- 6.Т.М. Каримов И.И. Гильмутдинов, Н.С. Сандугей, И.М. Гильмутдинов, И.В. Кузнецова, А.Н. Сабирзянов. Вестник Технологического университета. 22, 9, С. 75-77 (2019).
- 7.А.А. Востриков, О.Н. Федяева, И.И. Фадеева Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 5, 1, С. 12-25 (2010).
- 8.I.I. Gilmutdinov, N.S. Sandugei, I.M. Gilmutdinov. *High Temperature*. **60**, 2, 177–181 (2022). DOI: 10.1134/S0018151X22020183.
- 9.М.С. Власкин, А.В. Григоренко, А.З. Жук, А.В. Лисицын, А.Е. Шейндлин, Е.И. *ТВТ*, **54**, 3, С. 343 (2016).
- 10. Пат. США № 3828101 (1974).
- О. И. Ахмеров. Вестник Казанского технологического университета. 8. С. 393-395 (2010).
- Х.А. Алхилали, И.С. Нехаевский, Н.Е. Сычев, А. Г. Мурадова, Е.В. Юртов. *Успехи в химии и химической техно-логии.* 34, 8, 63-65 (2020).
- 13. D.P. Joshi, G. Pant, N. Arora, S. Nainwal. *Heliyon.* **3**, 2, (2017).
- 14. А. В. Тюменцева, А. С. Горбенко, Р. Н. Ярославцев. Известия РАН. Серия физическая, **85**, 9, С. 1257-1262 (2021).

### References

- 1. S. Eray, Metal Oxide Powder Technologies Fundamentals, Processing Methods and Applications. Metal Oxides. Elsevier Inc. (2020). 101-119.
- 2. M.M. Karashayev, O.A. Bazyleva, A.V. Shestakov, S.V. Hovsepyan, *Aviation Materials and Technologies*. **60**, 3, (2020). DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-3-29-36.
- 3. D.A. Klimov, B. Myktybekov, V.E Nizovtsev, P.A. Ukhov *Electronic journal, Proceedings of MAI.* 46, (2011).
- A.A. Galkin, V.V. Lunin Uspekhi chemii. Lunin Uspekhi Khimii. 74, 1, P. 24 (2005).
- 5. M. Y. Sinev Journal of Physical Chemistry. 95. 3. P. 312-323 (2021).
- T.M. Karimov I.I. Gilmutdinov, N.S. Sandugei, I.M. Gilmutdinov, I.V. Kuznetsova, A.N. Sabirzyanov. *Herald of Technological University*. 22, 9, P. 75-77 (2019).

- 7. A.A. Vostrikov, O.N. Fedyaeva, I.I. Fadeeva Supercritical Fluids: Theory and Practice. 5, 1, P. 12-25 (2010).
- I.I. Gilmutdinov, N.S. Sandugei, I.M. Gilmutdinov. *High Temperature*. 60, 2, 177-181 (2022). DOI: 10.1134/S0018151X22020183.
- 9. M.S. Vlaskin, A.V. Grigorenko, A.Z. Zhuk, A.V. Lisitsyn, A.E. Sheindlin, E.I. *TVT*, **54**, 3, P. 343 (2016).
- 10. U.S. Pat. USA NO. 3828101 (1974).
- 11. O. I. Akhmerov. *Herald of Kazan Technological University*. 8. C. 393-395 (2010).
- 12. H.A. Alkhilali, I.S. Nekhaevsky, N.E. Sychev, A.G. Muradova, E.V. Yurtov. *Uspekhi v chemii i khimicheskoy tekhnologii*. **34**, 8, 63-65 (2020).
- 13. D.P. Joshi, G. Pant, N. Arora, S. Nainwal. *Heliyon.* **3**, 2, (2017).
- 14. A. V. Tyumentseva, A. S. Gorbenko, R. N. Yaroslavtsev. *Izvestiya RAN. Series physics*, **85**, 9, P. 1257-1262 (2021).

© И. И. Гильмутдинов - к.т.н., доцент, кафедра Теоретических основ теплотехники (ТОТ), Казанский национальный исследовательский технологический1 университет (КНИТУ), Казань, Россия, ilnur1988@inbox.ru; **3. Р. Баширова** – студент, КНИТУ; **А. Н. Сабирзянов** - д.т.н., профессор кафедры ТОТ, КНИТУ.

© I. I. Gilmutdinov – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Theoretical Fundamentals of Thermal Engineering (TFTE), Kazan National Research Technological1 University (KNRTU), Kazan, Russia, ilnur1988@inbox.ru; Z. R. Bashirova – Student, KNRTU; A. N. Sabirzyanov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the TFTE department, KNRTU.

Дата поступления рукописи в редакцию – 24.02.25. Дата принятия рукописи в печать – 18.03.25.