ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2023, том 59, № 1, с. 22–27

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 533.583.2:544.478.32

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОРОШКА АСД-4 ПРОПИТАННОГО ФОРМИАТОМ МЕДИ В РАЗНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© 2023 г. А. В. Рябина[1, *], В. Г. Шевченко[1], В. Н. Красильников[1]

[1]ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

**e-mail: anna-ryabina@yandex.ru*

Поступила в редакцию 15.11.2021 г.
После доработки 29.05.2022 г.
Принята к публикации 06.06.2022 г.

Методом низкотемпературной адсорбции при температуре 78 K, изучена адсорбция азота на порошке алюминия марки АСД-4, а также на синтезированном порошке: АСД-4 модифицированным формиатом меди в концентрациях 1, 2, 3, 5 мас. %. Изучены структурные свойства: морфология, фазовый состав продуктов взаимодействия, рассчитана удельная поверхность и пористость. Показано что при концентрации формиата меди в 1 и 2 мас. % адсорбционные характеристики полученных порошков существенно не меняются, что представляет интерес для создания защитного барьерного слоя на поверхности частиц алюминия, при этом, существенно не меняя его структурообразующие свойства. Введение модификатора в концентрации 3, 5 мас. % существенно повлияло на адсорбционные характеристики продуктов взаимодействия. Так удельная поверхность для АСД-4 + 3% Cu составила 12 $м^2$/г, для АСД-4 + 5% 19 $м^2$/г, тогда как удельная поверхность порошка АСД-4 составляла всего 0.7728 $м^2$/г.

Ключевые слова: удельная поверхность, пористость, гистерезис

DOI: 10.31857/S0044185622050217, **EDN:** BVAJQN

ВВЕДЕНИЕ

Медь и ее соединения широко используются в различных отраслях техники. С помощью нанесенных на поверхность активных систем на основе меди можно стабилизировать их в определенной химической форме и использовать в различных технологических процессах. Так, в работе [1] изучены медьсодержащие катализаторы на поверхности оксидов SiO_2, ZrO_2, Al_2O_3, MgO, ZnO и установлена высокая каталитическая активность при увеличении площади поверхности. В [2] найдена оптимальная концентрация меди (5 мас. %) в процессе синтеза формальдегида. Известно также использование наноразмерных порошков оксидов и металлической меди для увеличения скорости горения микронных порошков алюминия, используемого в качестве металлического горючего в смесевых составах ракетных топлив [3] и разложения энергетических материалов [4, 5].

Для получения порошков меди или медных покрытий на поверхности металлов и оксидов могут быть использованы формиаты меди. При их термическом разложении образуется металлическая медь при температурах 220–250°C [6]. Был разработан способ получения формиата меди(II) [7], который позволяет использовать $Cu(HCOO)_2$ для нанесения покрытия на поверхность частиц алюминия микронных размеров путем использования гелей различной природы [8]. Такие порошки, благодаря высокой теплоте образования Al_2O_3 (–1675.7 кДж/моль Al_2O_3 или 31 кДж/г алюминия), представляют интерес при использовании в качестве перспективных энергетических материалов для твердых топлив, взрывчатых составов и термитов [9].

Известно, что алюминий в чистом виде имеет низкие прочностные характеристики и используется в качестве основы конструкционных материалов в виде сплавов с другими металлами. В частности, с добавлением меди свойства алюминия значительно меняются: повышается прочность, сохраняется пластичность [10].

Последние десятилетия все более широкое применение находят технологии 3D печати изделий различного назначения [11, 12], поскольку в этом случае появляется возможность создания изделий сложной геометрии и оптимизации макроструктуры. В [13, 14] рассмотрены условия формирования высокопрочных Al–Cu сплавов в процессе лазерного сплавления. Так, в [13] для печати был использован порошок сплава Al–Cu.

Применение гелей содержащих переходные металлы, для модификации алюминия путем нанесения покрытий на поверхность дисперсного металла расширяет возможности управления процессом консолидации частиц при 3D печати. В этом случае, в процессе нагрева модифицированных частиц гели оказывают воздействие не только на оксидный слой порошков, но и на металлическую матрицу за счет продуктов разложения и термитной реакции с металлическим алюминием.

В литературе по 3D печати отмечается, что эффективность селективного лазерного сплавления (СЛС), как одного из методов прототипирования, и качество материалов являются функцией как выбора параметров процесса и типа лазера, так и свойств материалов в порошке [15].

В настоящей работе приведен сравнительный анализ адсорбционных свойств и текстурные характеристики частиц исходного порошка АСД-4 и модифицированного формиатом меди в концентрациях 1, 2, 3, 5 мас. % металлической меди. Следует также отметить, что адсорбционные свойства порошков и пористая структура являются важными параметрами в процессе отработки технологических режимов их практического применения.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте использован порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Содержание активного металла составило 98.7 ± 0.5%. А также порошок АСД-4 пропитанный формиатом меди в концентрации 1, 2, 3, 5 мас. % металлической меди. Способ модификации подробно описан в работе [16]. Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе Gemini VII 2390 (США) при температуре жидкого азота. Средние адсорбционный и десорбционный диаметры пор, дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам рассчитывали методом Барретта–Джойнера–Халенды (BJH). Морфологию частиц анализировали на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDS). Фазовый состав исследуемых образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000, “Shimadzu” Япония (CuK_α-излучение, $\lambda = 1.5418$ Å) с использованием банка картотеки стандартов JCPDS. Диапазон углов сканирования составлял от 1° до 100°, скорость – 1 град/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопических исследований исходного порошка АСД-4 в сравнении с модифицированным формиатом меди в концентрации 1, 2, 3, 5 мас. % после термообработки на воздухе при нагреве до 300°C. В подрисуночной подписи и далее по тексту концентрация указана в массовых процентах в пересчете на металлическую медь. Из рисунка следует, что совмещение исходного порошка с формиатом в виде геля после термообработки приводит к образованию агрегатов из мелких фракций АСД-4 и прилипанию отдельных мелких частиц исходного порошка к более крупным. С увеличением количества модифицирующей (пропитывающей) добавки наблюдается появление сферических частиц малого размера и областей с отличающимися контрастами на изображениях с растрового микроскопа.

Энергодисперсионный анализ (рис. 2) показал, что наиболее светлые области на изображениях модифицированных порошков соответствуют составу продуктов разложения формиата меди. Рентгеновским фазовым анализом продуктов разложения установлено, что они представлены оксидами меди CuO и Cu_2O. При этом на рентгенограммах модифицированных порошков эти оксиды появляются после увеличения содержания модификатора до трех и более процентов. Следует также отметить, что исходя из результатов энергодисперсионного анализа на поверхности частиц размером близким к среднему характерному для АСД-4, содержание металлической меди не превышает полутора процентов.

На основании адсорбционных данных были построены изотермы адсорбции исследуемых объектов.

Изотермы адсорбции образцов АСД-4, АСД-4 – 1, 2% Cu принадлежат ко 2 типу по классификации БДДТ согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [17, 18], что соответствует непористому или макропористому телу, этот тип изотерм представляет свободную моно-полислойную адсорбцию. Форма изотерм согласуется с представлением о системе рыхло упакованных непористых частиц с размерами порядка нескольких микрон. Образец АСД-4 – 3% Cu, принадлежит к типу 2 с элементами 4 типа. В процессах адсорбции макропоры играют роль крупных транспортных каналов адсорбируемых молекул. В макропорах может осаждаться часть каталитических и хемосорбционных добавок, однако величина адсорбции в них крайне мала и обычно ее не учитывают при оценке адсорбционных свойств. На присутствие макропор указывает вертикальный ход изотермы в области $P/P_0 = 1$. На изотерме образца АСД-4 – 3% Cu также наблюдается гистерезис. Как известно [17–23], каждый тип петли гистерезиса связан с определенным типом пористой структуры. Форма гистерезисной петли согласно классификации де Бура соответствует типу H3 – это нежесткие агрегаты пластинчатых частиц, либо поры, состоящие из макропор которые не полностью заполнены конден-

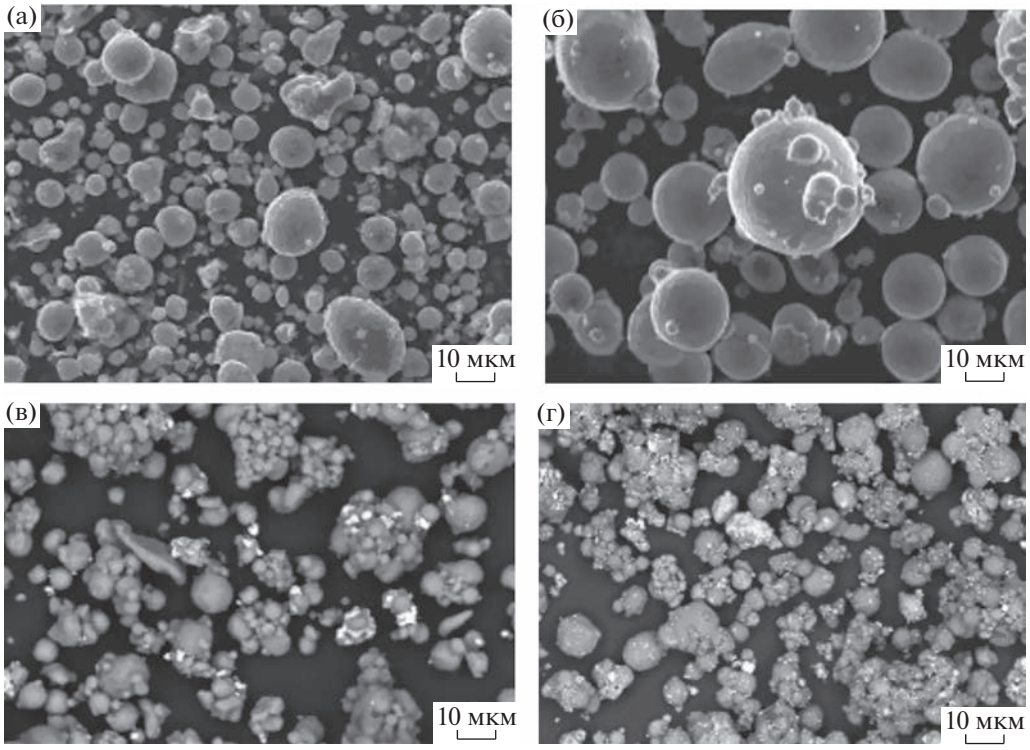


Рис. 1. Морфология частиц порошка АСД-4 (а), АСД-4 + 2% Cu (б), АСД-4 + 3% Cu (в), АСД-4 + 5% Cu (г).

сатом. Этот тип пористости характеризуется резким понижением скорости десорбции в узком диапазоне адсорбции $P/P_0 = 0.4–0.5$ для азота при 77 K. Ступенчатая форма петли гистерезиса с точкой замыкания в диапазоне от $P/P_0 \approx 0.49$ до ≈ 0.47 может указывать также на кавитационное испарение адсорбата из каналов пор.

Для образца АСД-4 – 5% Cu изотерма адсорбции принадлежит к 4 типу, с капиллярной конденсацией в мезопорах. Механизм капиллярной конденсации и его варианты подробно рассмотрены в работах [24–29]. Удельная поверхность была оценена методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [17, 18].

На основании данных полученных из изотерм адсорбции можно проследить как меняется энергия адсорбции образцов сравнив величины констант *C* уравнения БЭТ. Величина энергетической константы *C* возрастает по мере увеличения % добавки формиата меди. Так если для образца АСД-4 – 2% Cu константа *C* составила 50, то для образца АСД-4 –5% Cu 117.

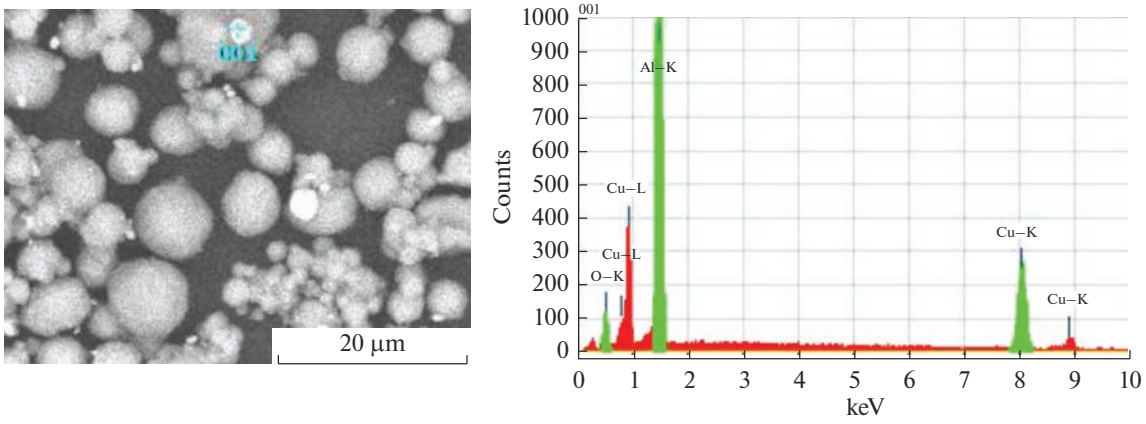
Удельная поверхность образцов составила 0.7728 м^2/г для АСД-4, 0.85 м^2/г для АСД-4 + 1% Cu, 1.99 для АСД-4 + 2% Cu, 12 для АСД-4 + 3% Cu, 19 для АСД-4 + 5% Cu. Как видно из полученных данных модификация приводит к увеличению удельной поверхности. На графике рис. 4 показан характер влияния концентрации модификатора в порошке АСД-4 на изменение удельной поверхности.

Расчет пористости образцов осуществлялся методом БДХ [17–19, 22]. Согласно полученным данным увеличение концентрации формиата меди приводит к увеличению объема пор и уменьшению размера пор. Так размер пор составил для АСД-4 – 671 Å, АСД-4 – 1% Cu 246 Å, АСД-4 – 2% Cu –96 Å, АСД-4 – 3% Cu –72 Å , АСД-4 – 5% Cu –62 Å. Объем пор составил 0.0042 см^3/г (АСД-4), 0.0044 см^3/г (1%), 0.006 см^3/г (2%), 0.021 см^3/г (3%), 0.050 см^3/г (5%).

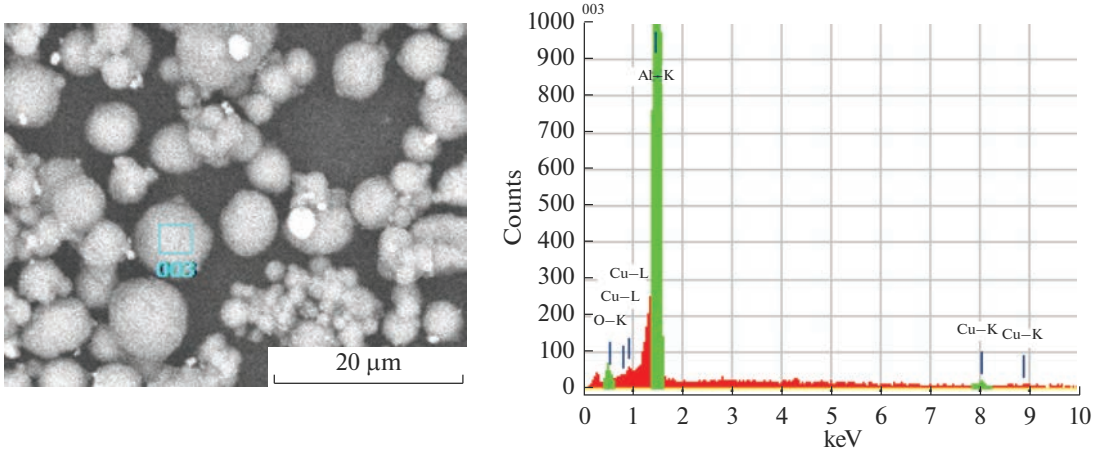
Также, согласно данным электронной микроскопии, частицы порошка АСД-4 – 5% Cu имеют шероховатую поверхность, вероятно, это также приводит к увеличению пористости.

По результатам эксперимента были построены дифференциальные кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам (рис. 5). Для образца АСД-4 поры в образце практически отсутствуют.

Интересно отметить, что возрастание объема пор коррелирует с увеличением величины удельной поверхности. Как видно из полученных данных модификация (с ростом процента формиата в образце) приводит к увеличению удельной поверхности, увеличению объема пор и уменьшению размера пор. Система пор образца АСД-4 – 5% Cu представлена, по всей видимости, комбинацией пор – цилиндрическими и щелевидными порами которые сформированы агломератами глобул.



Точка 1. Алюминий (мас. %) 56.24; медь (мас. %) 38.38; кислород (мас. %) 5.37



Точка 3. Алюминий (мас. %) 96.25; медь (мас. %) 1.53; кислород (мас. %) 2.23

Рис. 2. Стандартный количественный анализ образца АСД-4 + 5% Cu.

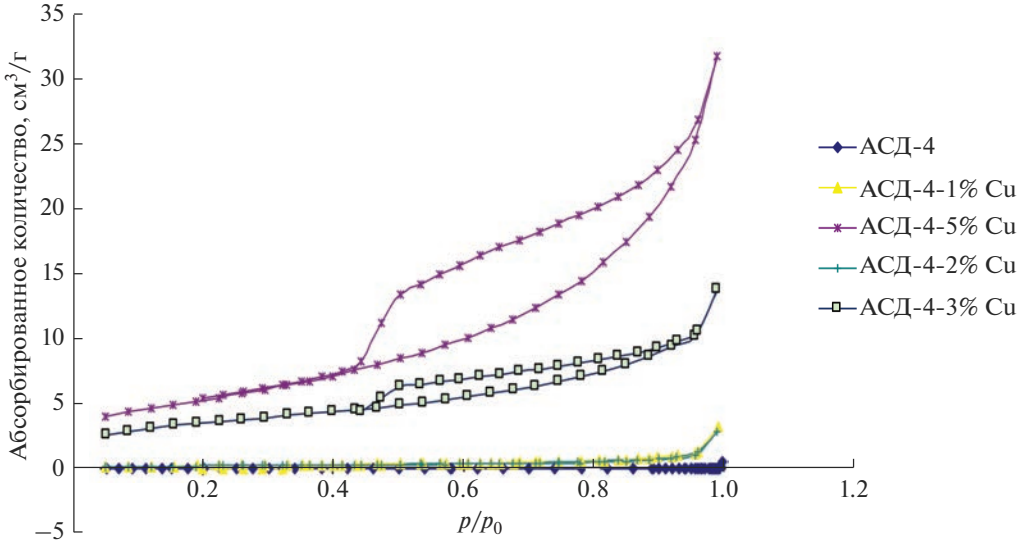


Рис. 3. Изотермы адсорбции образцов АСД-4, АСД-4 – 1% Cu, АСД-4 – 2% Cu, АСД-4 – 3% Cu, АСД-4 – 5% Cu.

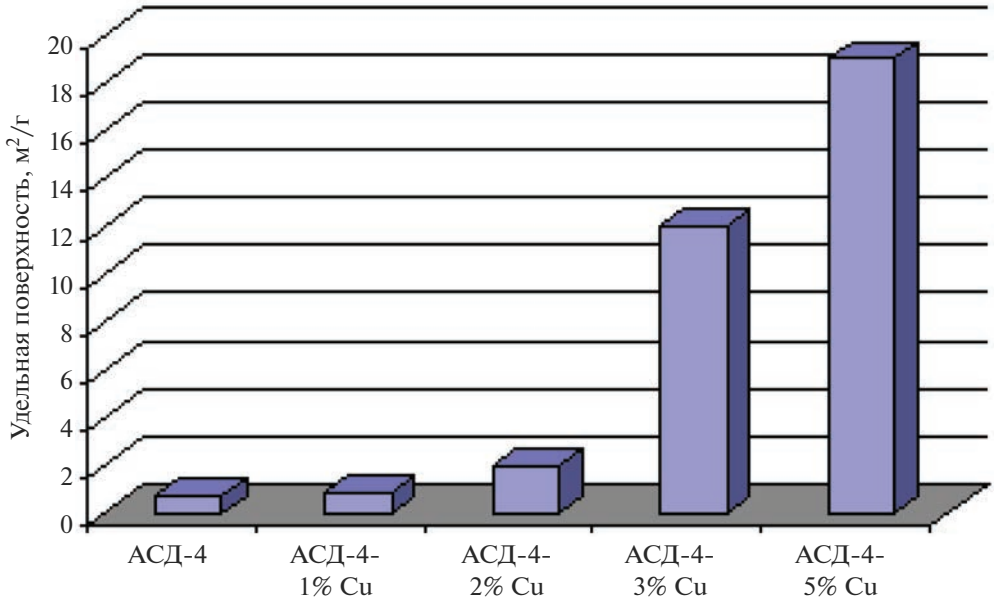


Рис. 4. Гистограмма распределения данных по удельной поверхности в зависимости от концентрации модификатора введенного в порошок АСД-4.

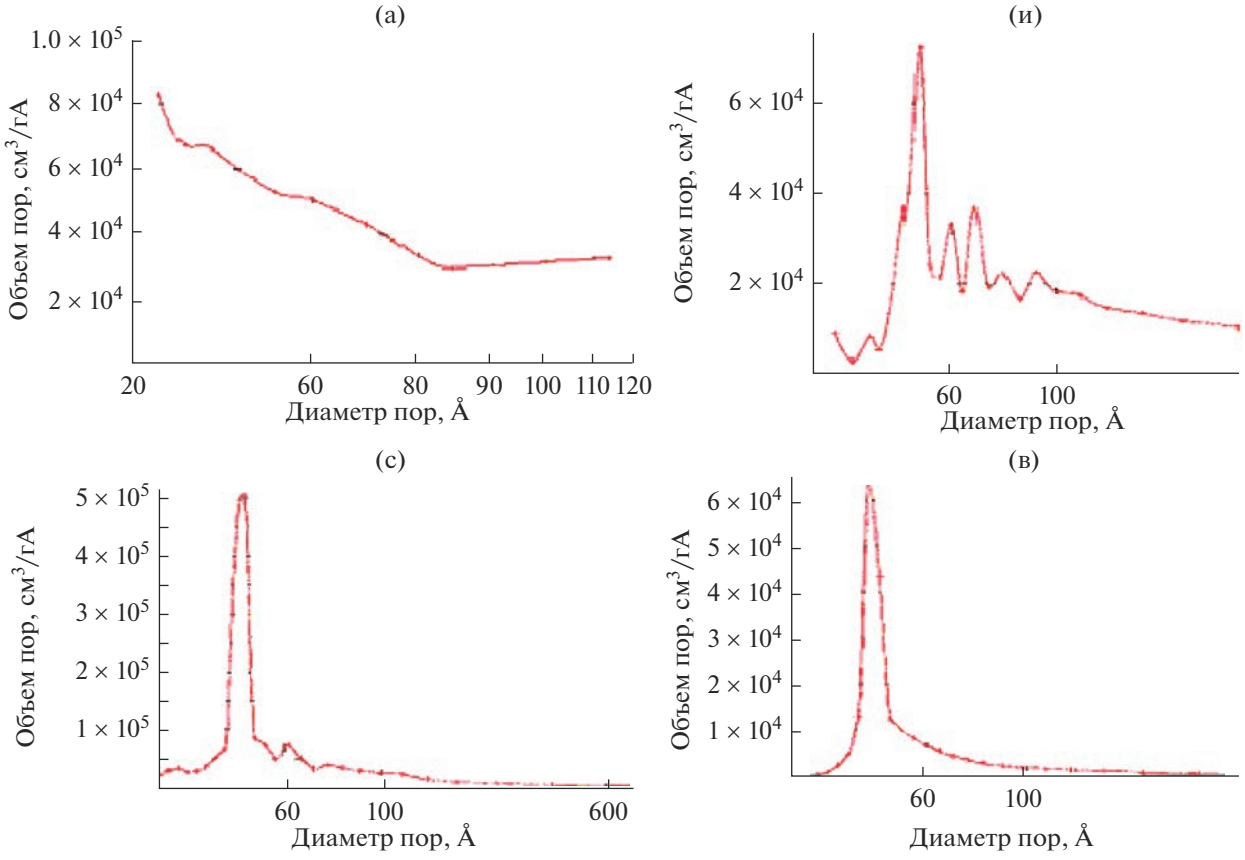


Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения объема пор по их эффективным диаметрам АСД-4 (а), АСД-4 – 1% Cu (б), АСД-4 – 2% Cu (в), АСД-4 – 5% Cu (г).

Для образца АСД-4 характерна рыхлая структура с большими расстояниями между частицами – возможно, этому способствует электростатическое взаимодействие между частицами, препятствующее более плотной усадке порошкообразных частиц. Из рис. 5 видно, что АСД-4 + 1% Cu имеет неоднородную пористую структуру, бимодальное распределение с хвостом на графике- с уширением в сторону пор больших размеров. К относительно монодисперсным системам согласно дифференциальным кривым можно отнести образцы АСД-4 – 3% Cu, АСД-4 – 5% Cu.

ВЫВОДЫ

На образцах АСД-4, АСД-4 – 1, 2% и формиата меди с широкими порами диффузия протекает быстро, но поверхность образцов невелика, и активность их также мала. Малая удельная поверхность продуктов разложения формиата меди (0.7 $м^2$/г) связана с их агломерацией в этом процессе. При концентрации формиата менее полутора процентов по меди удается реализовать защитный слой на поверхности АСД-4 без значительного увеличения агломерации частиц порошка. Увеличение удельной поверхности модифицированных порошков с ростом концентрации формиата вызвано образованием мелких фракций продуктов разложения в условиях разобщения (разбавления) продуктов разложения частицами АСД-4. Полученные результаты представляют интерес при поиске оптимальных режимов использования модифицированных медью порошков на основе алюминия.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием АААА-А19-119031890028-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iwasa N.* // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1991. № 64. P. 2619–2623.
2. *Kanoun N.* // Applied Catalysis. 1991. V. 70. Is. 1. P. 225–236.
3. *Yan Q.-L., Zhao F.-Q., Kuo K.K., Zhang X.-H., Zeman S., De Luca L.T.* // Progress in Energy and Combustion Science. 2016. V. 57. P. 75–136.
4. *Gromov A., Strokova Y., Kabardin A., Vorozhtsov A., Teipel U.* // Propellants Explos.Pyrotech. 2009. V. 34. P. 506–512.
5. *Gromov A., De Luca L.T., Ilin A.P., Teipel U., Petrova A., Prokopiev D.* // Int. J. Energ. Mater. Chem. Propulsion. 2014. V. 13. P. 399–419.
6. *Rosenband V., Gany A.* // J. Materials Proc. Technol. 2004. P. 1058–1061.
7. *Красильников В Н., Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. и др.* Способ получения формиата меди (II) Заявка № 2019118417 бюллетень № 19 патент RU 2702227 C1.
8. *Shevchenko V.G., Krasilnikov V.N., Eselevich D.A., Konyukova A.V.* Oxidation of ASD-4 powder modified by formiate Mn, Fe, Co, Ni, Cu Сборник тезисов докладов XIV Международной конференции “Забабахинские научные чтения”. Снежинск. 18–22 марта 2019 г., С. 81.
9. *Wang J., Hu A., Persic J., Wen J.Z., Zhou Y.N.* // J. Phys. and Chemistry of Solids. 2011. V. 72(6). P. 620–625.
10. *Золоторевский В.С., Белов Н.А.* // Технология легких сплавов. 1997. № 4. С. 20–24.
11. *Olacanmi E.O., Cohrane R.F., Dalgarno K.W.* // Progress in Materials Science. 2015. V. 74. P. 401–477.
12. *Todd I.* // Nature. 2017. V. 549(7672). P. 342–343. https://doi.org/10.1038/549342a
13. *Ahuja B., Karg M., Nagulin K.Yu., Schmidt M.* // Physics Procedia. 2014. V. 56. P. 135–146.
14. *Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А., Кузнецов М.В., Конюкова А.В., Меркушев А.Г.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 4. С. 362–368.
15. *Зленко М.А.* Аддитивные технологии в машиностроении // М.В. Нагайцев. В.М. Довбыш // Пособие для инженеров. М.: ГНЦ РФФГУП “НАМИ”, 2015. 220 с.
16. *Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В.*// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 25–32.
17. *Грег С., Синг К.* // Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость.- пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
18. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., James P Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051–1069.
19. *Карнаухов А.П., Киселев А.В.* // Журн. физической химии. 1957. Т. 31. Вып. 12.
20. *Rouquerol J., Rouquerol F., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G.* // Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, 2nd Ed., Academic Press, London, 2014.
21. *Lowell S., Shields J., Thomas M.A., Thommes M.*, Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area. *Porosity and Density*, Springer, 2004.
22. *De Boer J.H.* The structure and properties of porous Materials. Butterworth, London, 1958.
23. *Thommes M., Cychosz K.A.* // Adsorption. 2014. V. 20. P. 233–250.
24. *Fisher L.R., Israelachvili J.N.* // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 80. P. 528–541.
25. *Thommes M.* // Chemie Ingenieur Technik. 2010. V. 82. № 7. P. 1059–1073.
26. *Monson P.A.* // Langmuir. 2008. V. 24. P. 12295–12302.
27. *Ball P.C., Evans R.* // Langmuir. 1989. V. 5. P. 714–723.
28. *Evans R.* // Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 8989–9009.
29. *Ravikovitch P.I., Neimark A.V.* // Langmuir. 2000. V. 16. P. 2419–2423.