

Взаимодействие порошков алюминия различной дисперсности, легированных барием, с водой

**В. Г. Шевченко, С. А. Бибанаева, И. А. Чупова,
И. Н. Латош, А. В. Конюкова**

Исследовано влияние бария на кинетику и механизм взаимодействия с водой порошков на основе алюминия. Показано, что реакционная активность зависит от величины удельной поверхности исходных порошков. Установлено, что порошки, легированные барием реагируют активнее при окислении в воде по сравнению с чистым алюминием, продукт их взаимодействия имеют высокую удельную поверхность.

Ключевые слова: порошки алюминия, оксиды, гидроксиды алюминия, поверхностная активность, реакционная активность, размер частиц.

Введение

Оксиды и гидроксиды алюминия являются ценными исходными материалами для получения композитов, которые используют в качестве адсорбентов, катализаторов или носителей каталитически активных веществ [1]. Дисперсность порошка алюминия оказывает влияние на его физические и химические свойства, такие как температура плавления, магнитные свойства, реакционная способность и другие [2]. Кроме удельной поверхности для повышения реакционной активности используют разные добавки.

Обычно эти вещества получают осаждением из водных растворов нитрата алюминия гидроксидом аммония [3] или гидротермическим синтезом [4], который является относительно простым и эффективным методом получения пористых гидроксидов алюминия, характеризующихся развитой поверхностью частиц.

В литературе имеются сведения о взаимодействии алюминиевых порошков различной дисперсности с водой при гидротермальной обработке [5]. Показано, что взаимодействие порошков алюминия с водой затруднено тем, что поверхность частиц при контакте с воздухом покрывается оксидной пленкой, которая нерастворима в воде и реакция тормозится. Поэтому для дальнейшего протекания реакции необходимо воздействие, направленное на разру-

шение оксидной пленки. Это достигается разными способами, в том числе легированием сплавов алюминия поверхностно-активными по отношению к алюминию металлами. Одновременно, используя порошки сплавов, можно существенно повлиять на физико-химические и механические свойства материалов, полученных с использованием гидротермальной обработки алюминия, поскольку в конечный продукт одновременно можно ввести модифицирующие добавки.

Цель работы — исследование физико-химических закономерностей взаимодействия порошков алюминия различной дисперсности, легированных барием, с водой.

Методика исследования

Порошки сплавов помещали в колбу и заливали водой в отношении 1:25, выдерживали 48 ч. В течение этого времени измеряли pH раствора через 1, 24, 48 ч с помощью иономер/кондуктометра Анион 4100. После окончания эксперимента избыток воды удаляли, а продукты реакции высушивали при комнатной температуре (20–25 °С).

Содержание металлического (активного) алюминия в образцах определяли волнометрическим методом, основанном на определении количества водорода, образующегося при взаимодействии

порошка с щелочным раствором (10 % NaOH) по реакции $2\text{Al} + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_3\text{AlO}_3 + 3\text{H}_2$.

Удельную поверхность образцов измеряли на приборе Tristar 3000 V6. 03A методом тепловой десорбции аргона.

Химический анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 9000 (Perkin Elmer SCTEX).

Процесс окисления методами термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC/PE или дериватографе при скорости нагрева

10 К/мин в тонкостенных корундовых тиглях на навесках массой ~ 15 мг до 1563 К в воздушной среде.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на электронном растровом микроскопе JEOL JSM-JSM-6390LA с коэффициент увеличения от $\times 5$ до $\times 300000$ и разрешающей способности 3,0 нм при 30 кВ.

Результаты и обсуждение

В работе исследованы порошки сплава Al + 1,3 масс. % Ва разной дисперсности 8,41 м²/г (κ) и

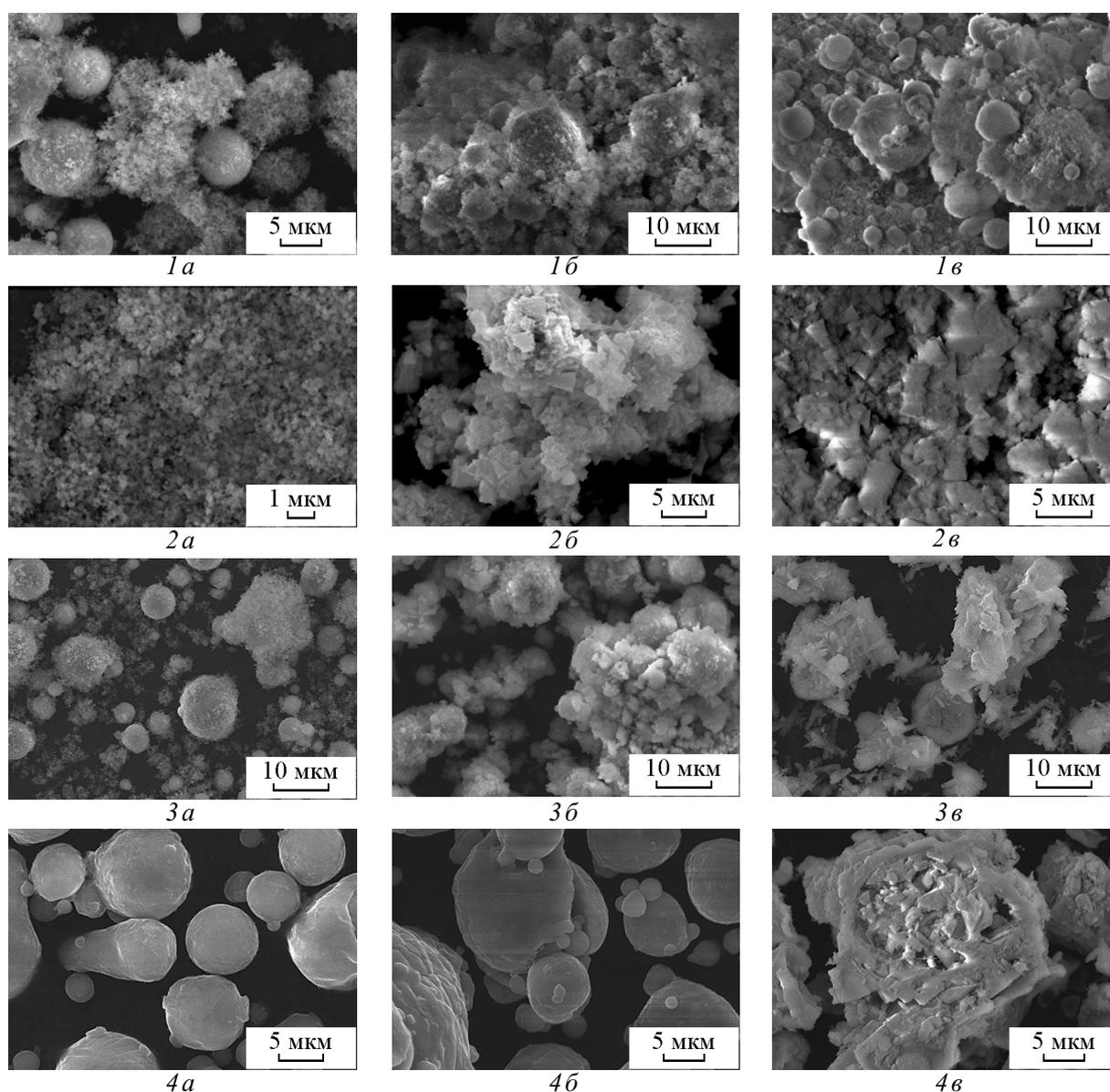


Рис. 1. Микрофотографии порошков сплавов: 1 – Al УДП, 2 – Al + 1,3 Ва (φ), 3 – Al + 1,3 Ва (κ), 4 – Al + 1,3 Ва (o); а – исходный, б – после взаимодействия с водой 48 ч, в – после отжига при 1563 К.

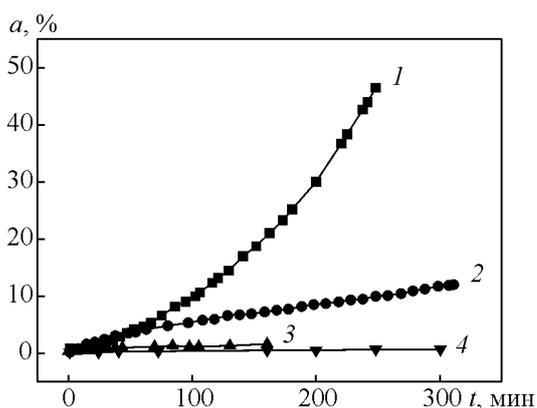


Рис. 2. Степень превращения порошков сплавов Al – 1, 3 масс. % Ва: 1 – Al + 1,3 Ва (ф), 2 – Al + 1,3 Ва (к), 3 – Al УДП, 4 – Al + 1,3 Ва (о), при взаимодействии с водой.

27,09 м²/г (ф), полученные методом плазменной переконденсации и 0,45 м²/г (о) — методом распыления в азоте. Для сравнения был взят порошок Al УДП с удельной поверхностью 7,42 м²/г. Порошки в исходном состоянии имели сферическую форму (рис. 1а). В течение эксперимента определяли изменение степени превращения волюмометрическим методом и рН раствора. Исследование проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении. На рис. 2 показано изменение степени превращения в начальный период эксперимента.

Видно, что наиболее активно с водой начинает взаимодействие Al + 1,3 масс. % Ва (ф), обладающий

самой высокой удельной поверхностью и за 4 ч окисляется на 5 %, отсутствие индукционного периода подтверждают и данные измерений рН. Через 1 ч эксперимента рН составляет 9,0 и продолжает увеличиваться в дальнейшем (табл. 1).

Порошок сплава Al + 1,3 Ва (к) отличается меньшей активностью. Порошок характеризуется также практически полным отсутствием индукционного периода и начинает взаимодействие с окислителем в первые минуты эксперимента (рис. 1), при этом степень превращения увеличивается с меньшей скоростью и не превышает 1 % за 4 ч при этом рН увеличивается до 9,5 и в дальнейшем практически не изменяется на протяжении всего эксперимента. Можно предположить, что окисление тормозится барьерным слоем продуктов окисления. Образец Al + 1,3 Ва (о) обладает наименьшей активностью, степень превращения которого за контролируемое время не изменилась. Результаты изменения степени превращения подтверждены методом рентгенофазового анализа, который показывает наличие фазы Al(OH)₃. Причем, чем выше степень превращения, тем больше гидроксида алюминия в продуктах взаимодействия.

При изучении реакционной способности порошка на основе алюминия с аналогичным содержанием бария при окислении в условиях программируемого нагрева на воздухе со скоростью 10 К/мин методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено [6], что содержание Ва на поверхности частиц почти на порядок превышают его концентрацию в объеме. При этом он концентрируется в виде интерметаллического соединения состава Al₄Va, исходя из фазовой диаграммы системы Al – Ва [7]. В работе [8] установлено, что легирование приводит к усложнению процессов фазообразования на поверхности окисляющихся частиц, а неоднородность продуктов окисления к обеспечению транспорта окислителя к металлической поверхности, что в конечном итоге способствует ускорению процесса взаимодействия. На наш взгляд аналогичная картина наблюдается и при окислении в воде. Барий, обладая гораздо более высокой реакционной активностью,

Таблица 1

| Изменение рН раствора при окислении порошков сплавов алюминия в воде | | |
|--|----------|-------|
| Образец | Время, ч | рН |
| Al + 1,3 Ва (ф) | 1 | 9,0 |
| | 24 | 9,82 |
| | 48 | 10,23 |
| Al + 1,3 Ва (к) | 1 | 9,55 |
| | 24 | 9,73 |
| | 48 | 9,79 |
| Al + 1,3 Ва (о) | 1 | 8,76 |
| | 24 | 8,51 |
| | 48 | 8,5 |

Таблица 2

Содержание активного алюминия и удельная поверхность порошков

| № п/п | Состав порошка | Содержание активного алюминия, масс. % | | Удельная поверхность, м ² /г | | |
|-------|-----------------|--|----------------------|---|----------------------|-------------------------|
| | | Исходное | После гидрообработки | Исходная | После гидрообработки | После отжига при 1563 К |
| 1 | Al УДП | 80,42 | 66,12 | 7,42 | 34,66 | |
| 2 | Al + 1,3 Ва(к) | 68,70 | 29,55 | 8,41 | 85,28 | 6,73 |
| 3 | Al + 1,3 Ва (ф) | 65,35 | 0,51 | 27,09 | 187,17 | 25,4 |
| 4 | Al + 1,3 Ва (о) | 99,22 | 97,98 | 0,45 | 3,83 | 2,62 |

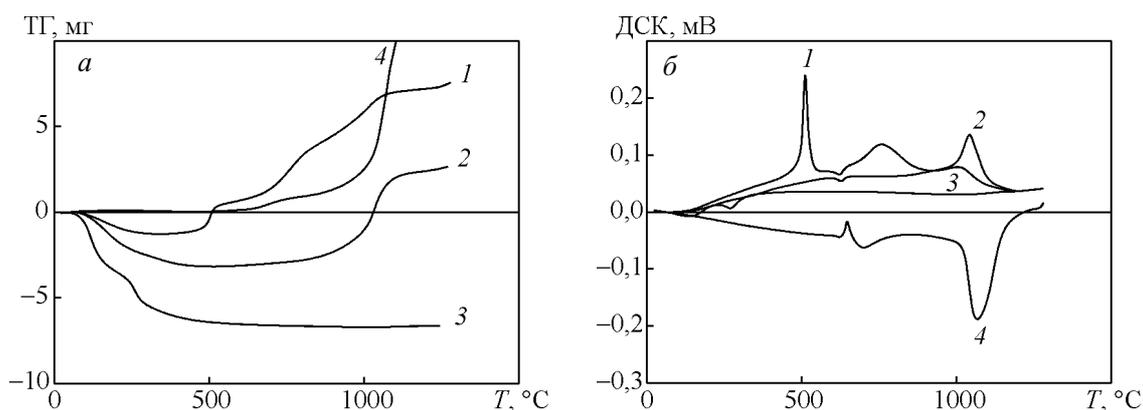


Рис. 3. Результаты ТГ (а) и ДСК (б) анализов порошков сплавов Al + 1,3 Ва: 1 – Al УДП, 2 – Al + 1,3 Ва (к), 3 – Al + 1,3 Ва (ф), 4 – Al + 1,3 Ва (о), после взаимодействия с водой.

инициирует процесс взаимодействия порошка с водой. Различия в параметрах кристаллических решеток образующихся гидроксидов и селективность процесса обеспечивают доступ ионов OH^- на большую глубину, приводя к повышению активности взаимодействия и диспергированию продуктов окисления.

По результатам волнометрического метода определения активного металла показано, что в процессе гидрообработки содержание непрореагировавшего металлического (активного) алюминия в разной степени снизилось для всех исследуемых образцов (табл. 2). Изменилась также и удельная поверхность образцов. Наиболее активно в водной среде ведет себя образец Al + 1, Ва (ф). За 48 ч этот образец гидратировал практически полностью. В противоположность ему, образец Al + 1,3 Ва (о) за исследуемый промежуток времени мало изменился.

Это подтверждают и результаты дериватографических исследований (рис. 3). Согласно этим результатам порошок сплава самой высокой дисперсности прореагировал практически полностью и на кривой ТГ фиксируются 2 ступени, характерные для двухстадийной дегидратации. На кривой ДСК для образца Al + 1,3 Ва (к) кроме эндо-эффектов дегидратации фиксируется также эндо-эффект плавления металлического остатка и экзо-эффект образования оксида алюминия. После дегидратации также существенно изменилась удельная поверхность порошков: Al + 1,3 Ва (к) — 85,28 м²/г, Al + 1,3 Ва (ф) — 187,17 м²/г, Al УДП — 34,65 м²/г. Поскольку образцы изначально обладают разной $S_{уд}$ (табл. 1), то можно отметить, что скорость взаимодействия порошков с водой возрастает с увеличением их удельной поверхности.

Высокоразвитую поверхность продуктов реакции подтверждают также и результаты СЭМ (рис. 2б, 2в).

Размер частиц наиболее активного порошка Al + 1,3 Ва (ф), даже после отжига продуктов взаимодействия с водой на воздухе при температуре 1563К, не выходит из нанодиапазона.

Выводы

Изучена кинетика взаимодействия порошков сплавов Al разной дисперсности с содержанием 1,3 масс. % Ва с водой.

Установлено, что порошки Al, легированные Ва ведут себя активнее при окислении в воде по сравнению с чистым металлом. При этом степень окисления в значительной степени зависит от удельной поверхности исходных образцов. Увеличение дисперсности легированного алюминия позволяет после гидро- и термообработки сохранить малые размеры частиц, что важно для синтеза спеченных материалов.

Показано, что причиной увеличения интенсивности взаимодействия сплавов является высокая поверхностная активность бария по отношению к алюминию.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта РФФИ №14-02-31503(мол_а).

Литература

- Бахтадзе В.Ш., Мосидзе В.П., Картвелишвили Д.Г., Джандгава Р.В., Харабадзе Н.Д. Модифицирование алюмооксидного носителя γ - χ - Al_2O_3 оксидом кальция для приготовления промышленных катализаторов

- окисления СО и углеводородов. Катализ в промышленности, 2012, № 2, с. 56 – 62.
- Монин А.В., Земцова Е.Г., Швейкина Н.Б., Смирнов В.М. Особенности фазовых переходов при термической обработке наночастиц Al_2O_3 . Российские нанотехнологии, 2012, т. 7, № 3 – 4, с. 78 – 80.
 - Корнеева Е.В., Иванова А.С., Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Стонкус О.А., Зайковский В.И., Данилова И.Г. Влияние поверхностно-активных веществ на структурные и текстурные характеристики оксида алюминия. Кинетика и катализ, 2012, т. 53, № 4, с. 461 – 469.
 - Тихов С.Ф., Романенков В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Физико-химические основы синтеза пористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия. Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 5, с. 682 – 700.
 - Быков В.А., Упоров В.Б., Сидоров В.Е. и др. Магнитная восприимчивость разбавленных сплавов Al – Ce при высоких температурах. Расплавы, 2006, № 6, с. 19 – 24.
 - Шевченко В.Г., Кузнецов М.В., Конюкова А.В., Чупова И.А., Латош И.Н., Бибанасва С.А., Еселевич Д.А. Поверхностная активность бария и ее влияние на реакционную способность порошка на основе алюминия. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2013, т. 49, № 6, с. 649 – 653.
 - Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, т. 1, 1996, 992 с.
 - Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Влияние бария на кинетику окисления порошка сплава на основе алюминия. Физика горения и взрыва, 2014, т. 50, № 6, с. 28 – 33.
 - Monin A.V., Zemtsova E.G., Shveikina N.B., Smimov V.M. Osobennosti fazovih perehodov pri termicheskoj obrabotke nanochastic Al_2O_3 [The peculiarities of phase transitions during thermal treatment of Al_2O_3 nanoparticles]. *Rossiiskiy nanotehnologii — Russian Nanotechnologies*, 2012, no. 7 (3 – 4), pp. 78 – 80.
 - Korneyeva E.V., Ivanova A.S., Zyuzin D.A., Moroz E.M., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Danilova I.G. Vliyanie poverhnostno-aktivnih veshstv na strukturnie i teksturnie harakteristiki oksida aluminiya [The effect of surface active substances on the structural and textural characteristics of aluminum oxide]. *Kinetika i kataliz — Kinetics and catalysis*, 2012, no. 53 (4), pp. 461 – 469.
 - Tikhov S.F., Romanenko V.E., Sadikov V.A., Parmon V.N., Ratko A.I. Fisiko-himicheskie osnovi sintesa poristih kompositnih materialov cherez stadiyu gidrotermalnogo okisleniya poroshkoobrasnogo aluminuya [Physico-chemical bases of synthesis of porous composite materials through a stage of hydrothermal oxidation of aluminum powder]. *Kinetika i kataliz — Kinetics and catalysis*, 2005, t. 46, no. 5, pp. 682 – 700.
 - Bykov V.A., Uporov V.B., Sidorov V.E. et al. Magnitnaya vospriimchivost rasbavlennih cplavov Al–Ce pri visokih temperaturah [Magnetic susceptibility of diluted Al – Ce alloys at high temperatures]. *Rasplavy — Melts*, 2006, no. 6, pp. 19 – 24.
 - Shevchenko V.G., Kuznetsov M.V., Konyukova A.V., Chupova I.A., Latosh I.N., Bibanaeva S.A., Esilevich D.A. Poverhnostnaya aktivnost bariya i ee vliyanie na reakcionnuyu sposobnost poroshka na osnove aluminiya [Surface activity of barium and its influence on the reactivity of the powder aluminum base]. *Fisikohimiya poverhnosti i zashita materialov — Physical chemistry of surfaces and protection materials*, 2013, vol. 49, no. 6, pp. 649 – 653.
 - Lyakishev N.P. *Diagrammi sostoyaniya dvoinih metallicheskih sistem* [Diagrams of states of binary metal systems]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1996, 992 p.
 - Shevchenko V.G., Esilevich D.A., Ancharov A.I., Tolochko B.P. Vliyanie bariya na kinetiku okisleniya poroshka splava na osnove aluminiya [Influence of the oxidation kinetics of barium alloy powder based on alumina]. *Fizika gorennya i vsryva — Physics of combustion and explosion*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 28 – 33.

References

- Bakhtadze V.Sh., Mosidze V.P., Kartvelishvili, D.G., Dzhandgava R.V., Kharabadze N.D. Modificirovanie alyumooksidnogo nositelya γ -, χ - Al_2O_3 oksidom kalciya dlya prigotovleniya promishlennih katalisatorov okisleniya CO i uglevodorodov [Modification of aluminum oxide carrier γ -, χ - Al_2O_3 with calcium oxide for preparation of industrial catalysts for oxidation of CO and hydrocarbons]. *Kataliz v promyshlennosti — Catalysis in industry*, 2012, no. 2, pp. 56 – 62.

Статья поступила в редакцию 1.04.2015 г.

Шевченко Владимир Григорьевич — ИХТТ УрО РАН (620990, ГСП-145, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91), доктор химических наук, заведующий лабораторией, специалист в области физикохимии дисперсных систем, термодинамики межфазных процессов. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Бибанаева Светлана Александровна — ИХТТ УрО РАН (620990, ГСП-145, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91), научный сотрудник, специалист в области реакционной и каталитической активности дисперсных металлических систем. E-mail: bibanaeva@mail.ru.

Чупова Ирина Анатольевна — ИХТТ УрО РАН (620990, ГСП-145, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91), научный сотрудник, специалист в области реакционной и каталитической активности дисперсных металлических систем. E-mail: chupova@ihim.uran.ru.

Латош Ирина Николаевна — ИХТТ УрО РАН (620990, ГСП-145, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91), научный сотрудник, специалист в области взаимодействия порошков с активными средами. E-mail: latoIrina@yandex.ru.

Конюкова Алла Вячеславовна — ИХТТ УрО РАН (620990, ГСП-145, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91), ведущий инженер, специалист в области определения удельной поверхности дисперсных систем.

Study of interaction of barium-doped aluminum powders of different dispersion with water

V. G. Shevchenko, S. A. Bibanaeva, I. A. Chupova, I. N. Latosh, A. V. Konyukova

The results of the experimental investigation of the effect of barium on the kinetics and the mechanism of interaction of aluminum-based powders with water are presented. It is shown that the reactivity depends not only on the specific surface value of initial powders, but also on the content of alloying component. It is established that during oxidation in water barium-doped powders behave more actively than pure aluminum and allow a product with high specific surface to be obtained.

Key words: aluminum powders, aluminum oxides and hydroxides, surface activity, reactivity, particle size.

Shevchenko Vladimir — Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (91, Pervomaiskaya str., Ekaterinburg, 620990, Russia), Dr Sci (Chem), head of laboratory. Expert in physical chemistry of disperse systems, thermodynamics of interfacial processes, e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

Bibanaeva Svetlana — Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (91, Pervomaiskaya str., Ekaterinburg, 620990, Russia), researcher, specialist in reaction and catalytic activity of dispersed metal systems, e-mail: bibanaeva@mail.ru.

Chupova Irina — Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (91, Pervomaiskaya str., Ekaterinburg, 620990, Russia), researcher and specialist in reactivity and catalytic activity of dispersed metal systems. e-mail: chupova@ihim.uran.ru.

Latosh Irina — Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (91, Pervomaiskaya str., Ekaterinburg, 620990, Russia), researcher, expert in interaction powders with active media, e-mail: latoIrina@yandex.ru.

Konyukova Alla — Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (91, Pervomaiskaya str., Ekaterinburg, 620990, Russia), leading engineer, expert in determining the specific surface of disperse systems.