УДК 533.583.2:544.478.32

DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-3-7

Исследование адсорбционных свойств ультрадисперсного порошка сплава состава Al–1,5%Ca–1,5%La до и после обработки водой

© 2015 г. **А.В. Рябина, В.Г. Шевченко**

Институт химии твердого тела (ИХТТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

*Статья поступила в редакцию 03.09.14 г., доработана 24.02.15 г., подписана в печать 12.03.15 г.***Рябина А.В.** — канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории физикохимии дисперсных систем ИХТТ УрО РАН (620219 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91). E-mail: anna-ryabina@yandex.ru.**Шевченко В.Г.** — докт. хим. наук, зав. той же лабораторией. E-mail: shevchenko@ihim.uran.ru.

С помощью комплекса методов, включающих низкотемпературную адсорбцию азота, растровую электронную микроскопию, рентгенофазовый анализ и др., исследованы дисперсный состав и морфология частиц порошков металлов состава Al–1,5%Ca–1,5%La до и после взаимодействия с водой. Показано, что обработка данного металлического порошка водой приводит к образованию щелевидных и цилиндрических пор в продуктах взаимодействия. Удельная поверхность при этом возрастает с 9 до 182 м²/г. Рентгенофазовым анализом подтверждено, что термическая обработка порошков алюминия до 200 °С приводит к образованию на поверхности частиц гелеобразного бемита AlOOH. Результаты исследования показали, что гидрообработка позволяет изменять текстурные характеристики ультрадисперсного порошка.

Ключевые слова: адсорбция, дисперсность, морфология, структура, пористость, ультрадисперсный порошок, рентгенофазовый анализ.

The dispersed composition and morphology of the particles of metal powders of the composition Al–1,5%Ca–1,5%La before and after interaction with water are investigated using a complex of methods including low-temperature nitrogen adsorption, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, etc. It is shown that the treatment of this metallic powder with water leads to the formation of slit-like and cylindrical pores in interaction products. The specific surface increases from 9 to 182 m²/g in this case. It is confirmed by the X-ray phase analysis that thermal treatment of aluminum powders right up to 200 °C leads to the formation of the particles of gel-like boehmite AlOOH on the surface. The results of investigations showed that hydrotreating allows one to vary the texture characteristics of ultradispersed powder.

Keywords: adsorption, dispersity, morphology, structure, porosity, ultradispersed powder, X-ray phase analysis.

Введение

Адсорбция воды на различных поверхностях, в частности металлов, представляет фундаментальный интерес для специалистов широкого круга научных областей. Алюминий — активный металл, но из-за прочной оксидной пленки на его поверхности он не окисляется и при обычных условиях не реагирует с водой. В работе [1] экспериментально установлено положительное влияние легирования алюминия лантаном в процессе взаимодействия порошка сплава с водой при комнатной температуре. Известно также [2], что легирование алюминия совместно лантаном и кальцием способствует активизации окисления порошков в условиях программированного нагрева на воздухе. И в том, и другом случаях введение химически активных добавок снижает защитные характеристики барьерного слоя оксида алюминия на поверхности частиц.

Несмотря на такую растворимость РЗМ и ЩЗМ в алюминии, даже малые добавки могут существенно изменить свойства Al-сплавов [3]. Это связано с наличием в их структуре интерметаллических соединений, которые появляются при превышении предела растворимости и образуют уникальным комплексом физико-химических и других свойств.

Так, их взаимодействие с кислородом воздуха начинается с образования индивидуальных оксидов алюминия и РЗМ, которые при повышении температуры формируют совместные оксиды [2]. Такой характер окисления способствует нарушению сплошности защитной пленки на поверхности алюминия. В этой связи становится понятен выбор лантана и кальция для активизации взаимодействия алюминия с водой.

Кроме того, наличие в продуктах окисления

металлов и их оксидов из ряда РЗМ и ЩЗМ позволяет существенно изменить физико-химические и эксплуатационные свойства материалов на их основе, получаемых гидротермальным синтезом [1, 2] или спеканием после окисления водой. Высокодисперсные материалы на основе алюминия, легированного РЗМ и ЩЗМ, широко применяются в качестве катализаторов в химической и автомобильной отраслях промышленности (дожиг монооксида углерода производственных и транспортных отходящих газов) [4].

Изучение пористой структуры адсорбентов требует применения комплекса различных методов: адсорбционного, электронно-микроскопического, рентгенофазового и т.д. Только такой подход позволяет на основе взаимодополняющей информации получить четкое представление о текстуре в целом.

В настоящей работе приведены результаты исследования адсорбционных свойств порошка сплава алюминия с лантаном и кальцием (по 1,5 %¹ каждого) до и после взаимодействия с водой и проанализированы морфология и фазовый состав продуктов окисления.

Экспериментальная часть

Наиболее важные величины, с помощью которых можно описать текстуру (пористую структуру) любого вещества, — удельная поверхность, объем, форма и размеры пор. Адсорбционные измерения выполняли на объемной вакуумной статической автоматизированной установке «Sorptomatic» (Италия) при температуре жидкого азота в области значений относительного давления $P/P_s = 0,001 \div 0,999$. Всю серию опытов проводили в одной и той же измерительной бюретке. Диапазон оценки этим методом удельной поверхности составлял от 0,2 до 300 м²/г с погрешностью не более 15 %. Расчет удельной поверхности подробно описан в работе [5].

До и после эксперимента все образцы взвешивались на электронных весах высокой точности марки AUW 120D «Shimadzu» (Япония).

Процедура синтеза сплава аналогична описанной ранее [6]. Объекты исследования настоящей

работы были получены распылением расплавов азотом с последующей газоплазменной переконденсацией их в условиях низкотемпературной плазмы на установках ГНИИХТЭОС [7].

Результаты исследований и их обсуждение

Частицы исходного порошка алюминия, легированного лантаном и кальцием, представляют собой практически идеальные гладкие сферы. Порошок сферической формы окислялся водой при комнатной температуре в течение 48 ч. Затем образец проходил стандартную тренировку в вакууме при 200 °С до остаточного давления ниже 1 Па в течение 2 ч перед измерением адсорбции.

Реакция взаимодействия Al с водой является экзотермической, при этом удельный тепловой эффект составляет 459,1 кДж/моль. Когда порошок Al—1,5%Ca—1,5%La попадает в коррозионную среду, начальной стадией их взаимодействия является адсорбция окислителя H₂O на поверхности металла. Между атомами металла и окислителем сразу возникает сильная ионная связь, за счет сил Ван-дер-Ваальса осуществляется физическая адсорбция молекул окислителя. При окислении образца Al—1,5%Ca—1,5%La водой наблюдается полимолекулярная физическая адсорбция с поглощением большого количества воды. Во время сушки, по мере повышения температуры, молекулы воды реагируют с порошком алюминия с образованием поверхностных гидроксильных групп. При более высоких температурах ионы OH[–] постепенно удаляются в виде H₂O. В результате целостность поверхностного слоя нарушается, и поверхность перестает быть атомно-гладкой [8].

Изотермы адсорбции для порошка Al—1,5%Ca—1,5%La до и после гидрообработки (ГО) существенно отличаются друг от друга (рис. 1). Исследуемый образец без ГО можно отнести к непористым материалам. Этот порошок имеет низкую удельную поверхность — 9 м²/г. Изотерма адсорбции принадлежит ко 2-му типу по классификации БДДТ, что соответствует непористому или макропористому телу. Такой тип изотерм представляет свободную моно/полислойную адсорбцию.

Образец Al—1,5%Ca—1,5%La, обработанный водой, согласно рекомендациям Международно-

¹ Здесь и далее состав компонентов исследуемого порошка приведен в ат. %.

го союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [9], относится к мезопористому телу и соответствует 4-му типу по классификации БДДТ. Поскольку порошок является мезопористым, это позволяет диффундировать молекулам азота (их диаметр — 0,32 нм) во внутренние поры. Изотерма образца после ГО характерна для высокопористого агрегата с развитой сетью взаимно пересекающихся пор. Окисление частиц порошка Al—1,5%Ca—1,5%La водой приводит к резкому увеличению удельной площади поверхности до 182 м²/г.

Сила адсорбционного взаимодействия поверхности адсорбента с парами адсорбата оценивалась по характеру начального участка экспериментальной изотермы адсорбции при низких относительных давлениях пара азота ($P_a/P_0 < 0,2$) и незначительной степени заполнения адсорбционных центров.

Изотерма порошка Al—1,5%Ca—1,5%La после ГО имеет выпуклый характер в начальной области (см. кр. 2 на рис. 1), что говорит о сильном взаимодействии адсорбат—адсорбент, далее ($P_a/P_0 \rightarrow 1$) она имеет характерный изгиб, обусловленный переходом полимолекулярной адсорбции в капиллярную конденсацию. Кроме того, для появления последней поверхность пор обычно необходимо покрыть не монослоем, а полимолекулярной пленкой адсорбата, необходимой для возникновения жидкоподобных свойств и соот-

ветствующего проявления капиллярных эффектов [10].

Для изотермы адсорбции мезопористой системы характерен гистерезис (см. рис. 1), который говорит о наличии незамкнутых цилиндрических мезопор, пор бутылочного типа или щелей между параллельными пластинками. Как известно [9], каждый тип петли гистерезиса связан с определенным видом пористой структуры.

Форма петли образца, окисленного водой, относится к смешанному типу пор с преобладанием щелевидных и цилиндрических (тип H2—H3, соответствующий щелевидным порам, конусообразным капиллярам). Петля гистерезиса на изотерме 2 в процессе десорбции смыкается ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, что говорит об отсутствии микропор.

Для определения объема мезопор и распределения их по размеру применялся метод Баррета—Джойнера—Халенды (БДХ) [9]. По результатам эксперимента была построена дифференциальная кривая распределения объема пор по их эффективным диаметрам (рис. 2).

Общий объем сорбирующих пор — объем всех пор, заполняемых в ходе адсорбции и капиллярной конденсации при упругости насыщенного пара, был вычислен исходя из данных по мольному объему (V_m , л/моль) и количеству вещества, адсорбированного при насыщении адсорбента парами жидкости (a , моль/г):

$$V_s = aV_m.$$

По нашим расчетам он составил 0,229350 см³/г.

Для получения распределения мезопор по размеру изотерма десорбции адсорбента предпочтительнее изотермы адсорбции, поскольку она ближе к истинному термодинамическому равновесию [8]. Ступенька на изотерме выше диапазона БЭТ является довольно крутой (см. рис. 1), из чего также следует, что поры имеют узкое распределение по размеру. Средний диаметр пор составил 37 Å.

Электронно-микроскопическое исследование порошка Al—1,5%Ca—1,5%La до окисления водой показало, что он состоит из сферических частиц правильной формы (рис. 3, а).

На частицах образца Al—1,5%Ca—1,5%La после ГО сформирован пористый слой окисно-гидроксидных фаз (рис. 3, б). Основная часть порошка

Рис. 1. Изотермы адсорбции/десорбции азота для порошка Al—1,5%Ca—1,5%La до (1) и после (2) гидрообработки

P_a — равновесное давление; P_0 — давление насыщения адсорбируемого газа (над образцом) при температуре охлаждающей бани; V_a — объем, адсорбированный при давлении P_a

Рис. 2. Кривая распределения пор по их диаметрам для состава Al—1,5%Ca—1,5%La после гидрообработки

представлена агломератами, отличающимися по размеру и состоящими из чешуйчатых агрегатов, образующих бемит в виде пластин. Вероятно, мелкая фракция соответствует аморфной части порошков (гидроксид алюминия Al(OH)₃). Осадок псевдобемита, полученный при температуре не выше 30 °С, состоит из мелких кристаллов диаметром 2—3 нм, объединенных во вторичные частички (хлопья), содержащие большое количество коллоидно-связанной воды. В бемите атомы алюминия окружены деформированной октаэдрической группировкой атомов кислорода, которые соединяются друг с другом, образуя сложную слоистую структуру.

Таким образом, электронно-микроскопическое исследование показало, что в процессе окисления водой с образованием оксидно-гидроксидных фаз алюминия произошло частичное агломерирование частиц, а их форма изменилась от сферической к чешуйчато-угловатой. Порошок состоит из нанокристаллитов бемита игольчато-пластинчатой формы, соединенных контактами. Нанокристаллиты формируют пористую структуру шелевидных пор со средним размером 3—4 нм. То есть уже при $t = 20$ °С при гидрообработке в порошках начинает формироваться нанопористая структура.

Фазовый состав исследуемых образцов до и после испытаний определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000, «Shimadzu», Япония ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,5418$ Å) с использованием банка картотеки стандартов JCPDS. Диапазон углов сканирования составлял от 1 до 100°, скорость — 1 град/мин.

Ввиду малой добавки РЗМ фазовый состав исходного порошка Al—1,5%Ca—1,5%La представлен только фазой металлического Al (рис. 4, а), а после обработки водой — фазой гидроксида алюминия

Рис. 3. Микрофотографии исходного порошка Al—1,5%Ca—1,5%La до (а) и после (б) окисления водой

Al(OH)₃, образующегося на поверхности частиц в процессе их пассивации (рис. 4, б).

При $t = 20$ °С фазообразование наиболее вероятно протекает по схеме: аморфная фаза — псевдобемит (Al(OH)₃) — бемит (γ -Al(OH)₃) — байерит — Al(OH)₃ — гиббсит Al(OH)₃. Высушенный при 120 °С на воздухе образец Al—1,5%Ca—1,5%La теряет всю физически-адсорбированную воду, в первую очередь удаляются соседние гидроксильные, связанные водородной связью. Нагревание до более высоких температур приводит к частичному отщеплению OH^- -групп от поверхности [11]. При прокаливании исходного гидратированного образца до 200 °С дифрактограмма порошка показывает наличие одной фазы, соответствующей гелеобразному бемиту Al(OH)₃. Аморфная форма при нагревании быстро переходит в более устойчивую кристаллическую — бемит:

и формируется мезопористая структура. Зарождение бемита начинается в тонких пластинах гидраргиллита, образующихся в результате ГО. При достижении 400 °С превращение в бемит завершено [8, 11].

Рис. 4. Рентгенодифракционные спектры порошка Al—1,5%Ca—1,5%La до ГО (а) и после обработки водой и нагрева до 200 °С (б)

Рентгенограмма образца после ГО характеризуется значительным уширением пиков, свойственных аморфной фазе, высоким уровнем фона и содержит рентгеноаморфную фазу AlOOH. И хотя кальций и алюминий рентгеновским анализом ни в каком виде не фиксируются, присутствие лантана и кальция повлияло на более активное взаимодействие воды с Al-порошком и структурные характеристики полученного продукта. После окисления образца жидкой водой происходят разрыхление поверхности и вместе с этим увеличение содержания на поверхности порошинок мостиковых OH⁻-групп, появление мезопор внутри объема частиц и частичная аморфизация структуры.

Гелеобразный бемит (или псевдобемит) обладает весьма развитой удельной поверхностью и содержит 1,3—1,8 моль H₂O на 1 моль Al₂O₃, и это количество воды значительно больше, чем требуется для стехиометрии формулы AlOOH. Однако эта вода присутствует не в виде свободных молекул H₂O, а связана прочными водородными связями (водородные мостики в межслоевом пространстве решетки бемита). Расширение решетки в результате внедрения избыточной межслоевой воды оказывается нерегулярным, так как отдельные слои в

решетке бемита накладываются друг на друга несовершенным способом. Это объясняет смещение отражений на рентгенограмме и их уширение [8].

Заключение

Исследование структурных особенностей порошков состава Al—1,5%Ca—1,5%La до и после окисления водой показало, что в результате гидрообработки происходит изменение структуры: увеличение удельной поверхности, появление пористости, образование новых фаз, в частности бемита, что согласуется с изменениями морфологии и структуры частиц изучаемого порошка. Выявлено, что даже небольшая добавка РЗМ и ЩЗМ в алюминий активирует процесс окисления порошка водой, поскольку позволяет освободить частицы Al от плотной оксидно-гидроксидной пленки, представляющей двойной электрический слой.

Литература

1. Ryabina A.V., Shevchenko V.G., Eseevich D.A. // Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2014. Vol. 5 (4). P. 597—602.
2. Шевченко В.Г., Латош И.Н., Чупова И.А. и др. // Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 1—8.
3. Каблов Е.Н., Сидоров В.В. // Перспективные материалы. 2001. № 1. С. 23—34.
4. Данчевская М.Н., Торбин С.Н. и др. // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. 2002. Т. 43, № 5. С. 288—290.
5. Рябина А.В., Кононенко В.И. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 2. С. 3—7.
6. Рябина А.В., Кононенко В.И., Торокин В.В. // Металлы. 2013. № 5. С. 9—12.
7. Шевченко В.Г., Малашин С.И., Латош И.А. и др. // Перспективные материалы. 2010. № 1. С. 68—75.
8. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973.
9. Грегг С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
10. Фенелонов В.Б. Пористый углерод: Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995.
11. Чалый В.П. Гидроокиси металлов: Закономерности образования, состав, структура и свойства. Киев: Наук. думка, 1972.