

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ СОСТАВА Al–Cu–Fe

Т. Е. Евтухова¹, В. Е. Романенков^{1,2}, Е. Е. Петюшик², Т. И. Пинчук², С. Ф. Тихов³

¹Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65,
220013, г. Минск, Беларусь, e-mail: rom52@mail.ru

²ГНПО порошковой металлургии НАН Беларуси, ул. Платонова, 41,
220005, г. Минск, Беларусь, e-mail: pet65@bk.ru

³Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5,
630090, г. Новосибирск, Россия, e-mail: tikhov@catalysis.ru

Поступила 25.06.2018 г.

Изложены результаты исследования морфологии поверхности, микрошлифов и гранулометрического состава частиц МА порошка Al–Cu–Fe. Выявлены особенности структуры пористого композита, интегрированного с пористой подложкой из спеченного порошка титана, выраженные в формировании различного вида наночастиц бемита в зависимости от их положения в пористом слое мембраны, и их роль в формировании механической прочности и адсорбционно-структурных свойств материала. Показано наличие переходного слоя между подложкой и мембраной, приводящего к увеличению прочности композита.

Введение. В обзоре [1] рассмотрены основные результаты работ в Институте катализа имени Г. К. Борескова за последние 40 лет по каталитическому сжиганию топлив, отличительной особенностью которых является окисление топлива на поверхности твердых катализаторов без образования или при минимальном вкладе открытого пламени. Применение катализаторов позволяет существенно улучшить технологические, экономические и экологические характеристики процесса по сравнению с некаталитическим. Основной проблемой, препятствующей массовому развитию технологии каталитического сжигания топлива, является недостаточная стабильность катализаторов в условиях реакции. При этом скорость механического износа зачастую превышает скорость химической дезактивации катализаторов. Эта проблема может быть решена применением сотовых носителей на основе высокопористых композитов составов, например CuO/Al₂O₃/FeAlO/FeAl, полученных методом гидротермального синтеза из механохимически активированных (МА) порошков различного состава (рис. 1).

Метод механосинтеза (механического сплавления, механического легирования, механохи-

мической активации) позволяет получать композиционные порошки, содержащие алюминий и металлы IV периода. Впервые таким способом были получены порошки для гидротермального синтеза керамометаллов CrAlO/CrAl и FeAlO/FeAl, которые применили в качестве гранулированного носителя катализатора окисления метана в синтез-газ [3–5]. Удельная поверхность таких материалов находилась в пределах 0,6–1,9 м²/г, предел прочности при сжатии составил 4,2–22,6 МПа, суммарный объем нанопор был невелик и составил 0,1–0,3 см³/г, однако доля макропор размером от одного до десятков мкм достигала 87–98 %, что обеспечило высокую газопроницаемость носителя [2, 3]. Кроме того, большое содержание металла в носителе обеспечило высокую теплопроводность, снижение разброса температур в слое катализатора и более высокую селективность по синтез-газу по сравнению с традиционным оксидным носителем на основе корунда [3]. Авторы работы [6] исследовали каталитические свойства поверхности, содержащей интерметаллид Al₄Cu₉ (110), и установили, что катализаторы на основе медь-алюминиевых систем представляют интерес ввиду высокой каталитической активности

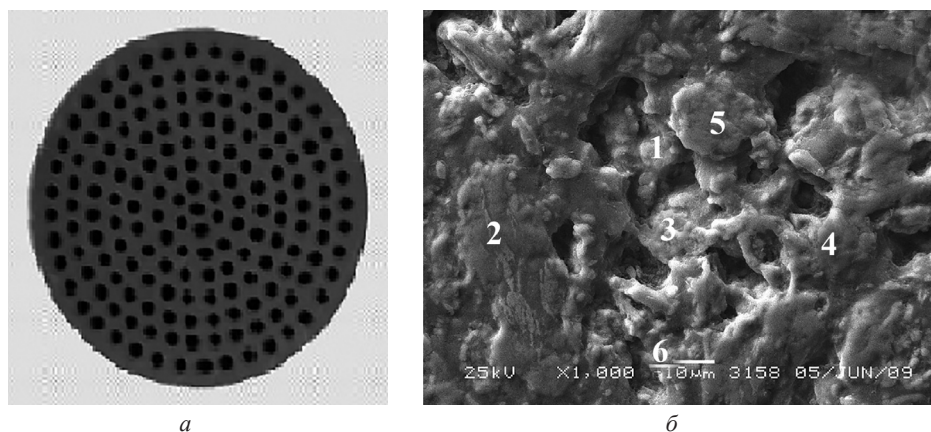


Рис. 1. Общий вид (а) и микроструктура (б) блочного катализатора $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeAlO}/\text{FeAl}$ (1 – Fe; 2, 5 – FeAl; 3 – Al_2O_3 ; 4, 6 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) [2]

меди и могут составить конкуренцию металлам платиновой группы. Система медь–алюминий в сочетании с железом может привести к увеличению прочности и термостабильности носителей катализаторов. Ранее в работе [7] были представлены результаты исследования особенностей морфологии частиц МА порошка состава Al–Cu–Fe (20–56–24 мас.%, синтезированного в Институте катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия), структуры пористого композита, интегрированного с компактной подложкой из коррозионно-стойкой стали, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), низкотемпературной адсорбции азота.

Результаты и их обсуждение. В настоящей работе изложены результаты исследования морфологии поверхности, микрошлифов и гранулометрического состава частиц МА порошка состава Al–Cu–Fe, особенностей структуры пористого композита, интегрированного с пористой подложкой из спеченного порошка титана, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) и стандартными методиками исследования пористых порошковых материалов. Исследование дисперсных параметров (размеров частиц и функций распределения частиц по размерам) проводили на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц «Mastersizer-2000» фирмы «Malvern» (Великобритания) с автоматическим модулем диспергирования и подачи образцов в виде суспензий и эмульсий «Hydro S». Диапазон измеряемых размеров составил 0,01–2000 мкм (μm).

Композитный порошок представляет собой агломераты частиц неправильной формы. На поверхности частиц можно наблюдать большое количество микронеровностей, представляющих собой более мелкие частицы, соединенные с крупными в процессе МА (рис. 2).

Поверхность некоторых частиц содержит микроплощадки – следы пластического деформирования в шаровой мельнице. Качественный анализ СЭМ-фото показывает, что средний размер частиц составляет 5 мкм, с увеличением продолжительности процесса МА морфологическая однородность частиц возрастает, а количество крупных частиц размером 10–15 мкм уменьшается. Однако определенное количество частиц такого размера сохраняется, что обусловлено процессами холодной сварки мелких частиц. В основном размер частиц МА порошка составляет более 1 мкм, частицы имеют неправильную форму с закругленными краями, обусловленную процессом пластического деформирования.

Исследование микрошлифов МА порошков показало, что частицы имеют характерную для механосинтеза слоистую структуру в виде перемежающихся металлических фаз железа, меди и алюминия (рис. 3). С увеличением продолжительности процесса МА увеличивается однородность структуры композитных порошков, ширина слоев существенно уменьшается.

Динамика изменения морфологии и размера частиц порошков дают важный материал для анализа протекающих при МА сложных физико-химических процессов формирования внутренней структуры порошков, например интерметаллидов. Результаты дисперсного анализа

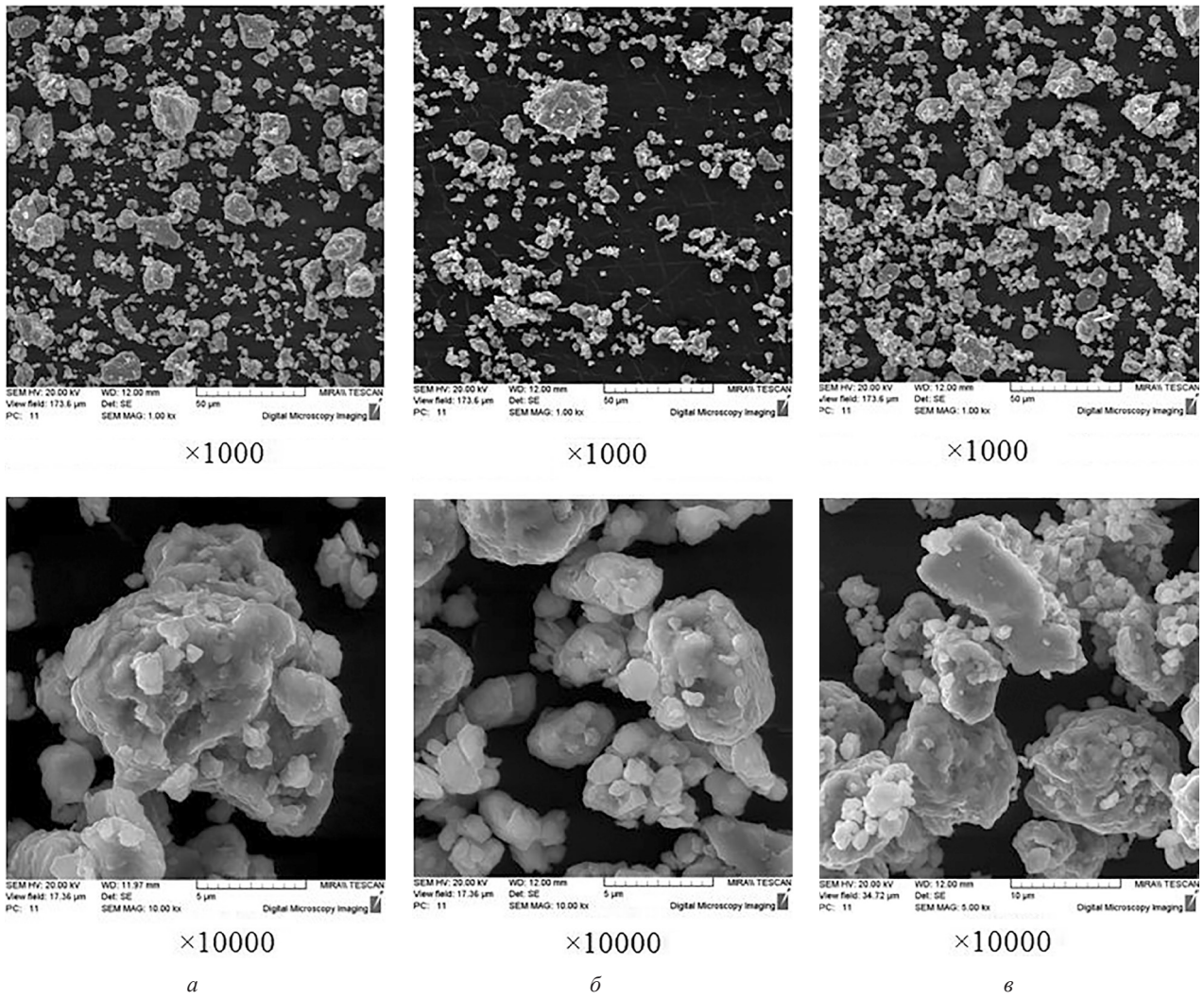


Рис. 2. Структура поверхности частиц порошка Al–Cu–Fe при длительности процесса МА: *a* – 6 мин; *б* – 9 мин; *в* – 12 мин

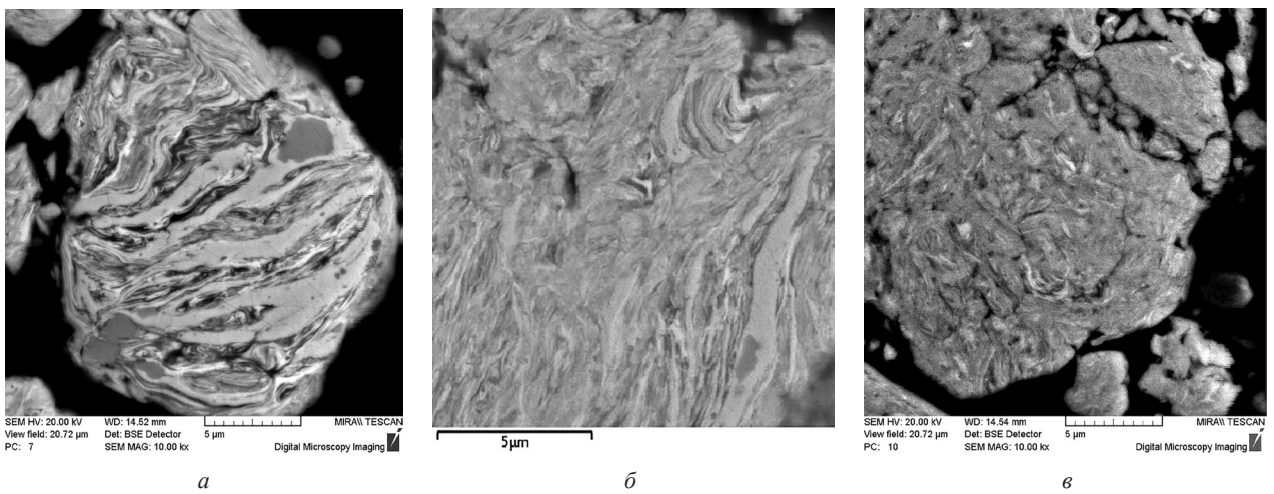


Рис. 3. Микрошлифы частиц порошка Al–Cu–Fe с временем МА: *a* – 6 мин; *б* – 9 мин; *в* – 12 мин

трехкомпонентных порошков приведены в табл. 1. На начальной стадии МА (6 мин) примерно 10 % частиц имеют размер меньше 3,9 мкм, 50 % частиц – меньше 17,3 и 90 % частиц – меньше 48,7 мкм. Средний статистический размер частиц порошка составляет 11–12 мкм (рис. 4, *а*).

Таблица 1. Результаты гранулометрического анализа порошка Al–Cu–Fe

Время МА, мин	10 % частиц имеют размер меньше, мкм	50 % частиц имеют размер меньше, мкм	90 % частиц имеют размер меньше, мкм
6	3,9	17,3	48,7
9	2,3	9,8	28,8
12	2,5	8,5	24,8

С увеличением времени МА до 9 мин происходит резкое уменьшение размера частиц во всех диапазонах. Так 10 % частиц имеют размер меньше 1,3 мкм, 50 % частиц – меньше 2,1 и 90 % частиц – меньше 3,3 мкм. Средний статистический размер частиц порошка составляет 2,0–2,5 мкм (рис. 4, *б*). Однако с увеличением времени МА до 12 мин начинается процесс «собирательной грануляции» [8], который сопровождается увеличением размера частиц. В результате 10 % частиц имеют размер меньше 2,5 мкм, 50 % частиц – меньше 8,5 и 90 % частиц – меньше 24,8 мкм. На интегральной кривой распределения частиц по размеру наблюдаются два пика: в области 4 и 20 мкм (рис. 4, *в*).

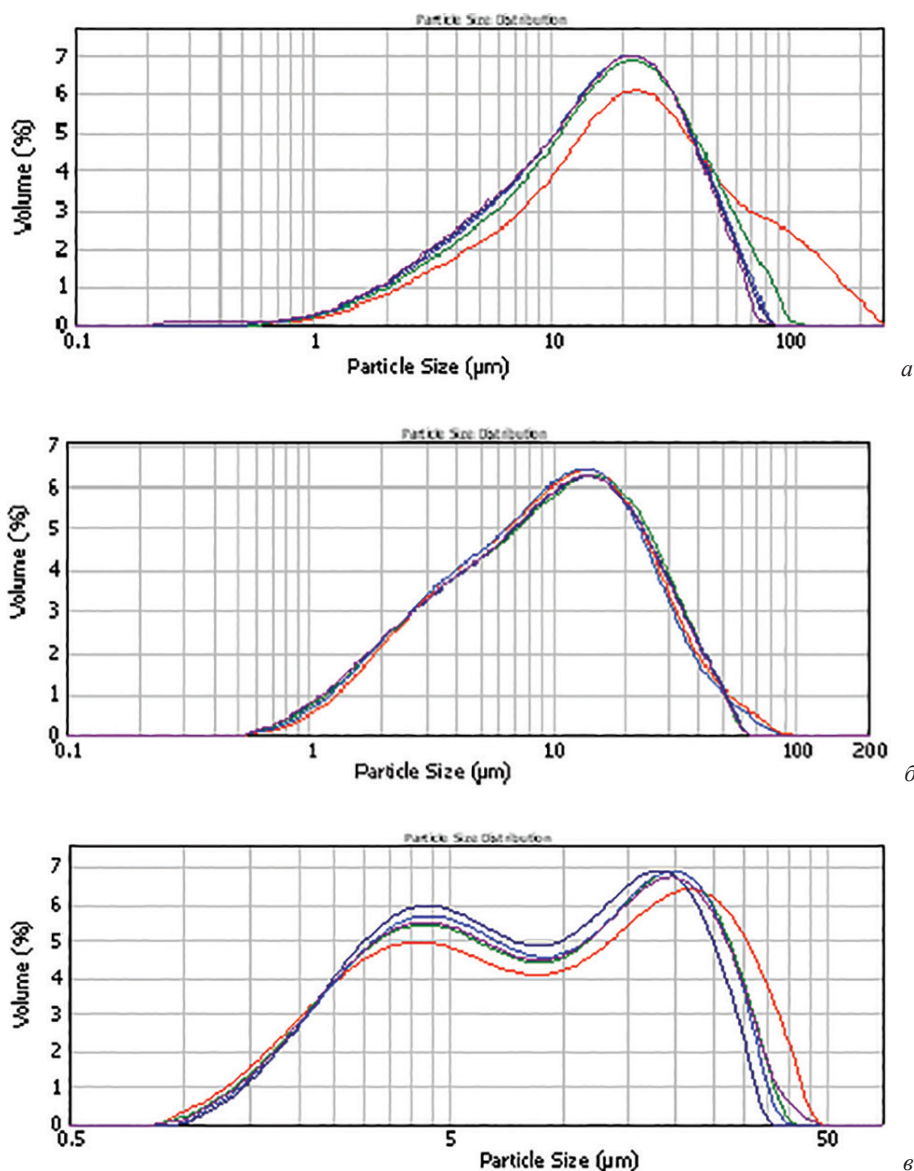


Рис. 4. Интегральные кривые распределения частиц порошка Al–Cu–Fe по размерам при времени МА: *а* – 6 мин, *б* – 9 мин, *в* – 12 мин

При нанесении суспензии порошка на поверхность титановой подложки (методика нанесения приведена в работе [9]) МА порошок Al–Cu–Fe заполняет поверхностные поры и углубления в титановой подложке и формирует равномерный слой – мембрану толщиной 600–800 мкм (рис. 5, *a, б*). В процессе последующего гидратационного твердения на поверхности частиц порошка формируется слой наночастиц бемита округлой формы размером 40–100 нм (рис. 5, *в*). Форма и размер частиц бемита характерны для процесса гидратационного твердения дисперсного алюминия [10]. Наночастицы бемита плотно упакованы и соединены фазовыми контактами, которые обеспечивают формирование механически прочного пористого тела, содержащего систему взаимосвязанных нанопор.

Результаты исследования химического состава поверхности частиц МА порошка и межчастичных контактов (рис. 5, *г*) демонстрируют равномерное распределение химических элементов (железо – фиолетовый, медь – синий, алюминий – желтый, кислород – красный) как в частицах, так и в области межчастичных контактов.

Морфология наночастиц бемита, покрывающих поверхность частиц МА порошка, расположенных в глубине мембраны (рис. 6, *a*), существенно отличается от таковых на поверхности мембраны (рис. 5, *в*). Наночастицы в глубине мембраны имеют вытянутую форму, диаметр ~40 нм и длину до 200 нм. В отличие от плотно упакованных частиц сферической формы (рис. 5, *в*), наночастицы вытянутой формы в глубине мембраны формируют рыхлую струк-

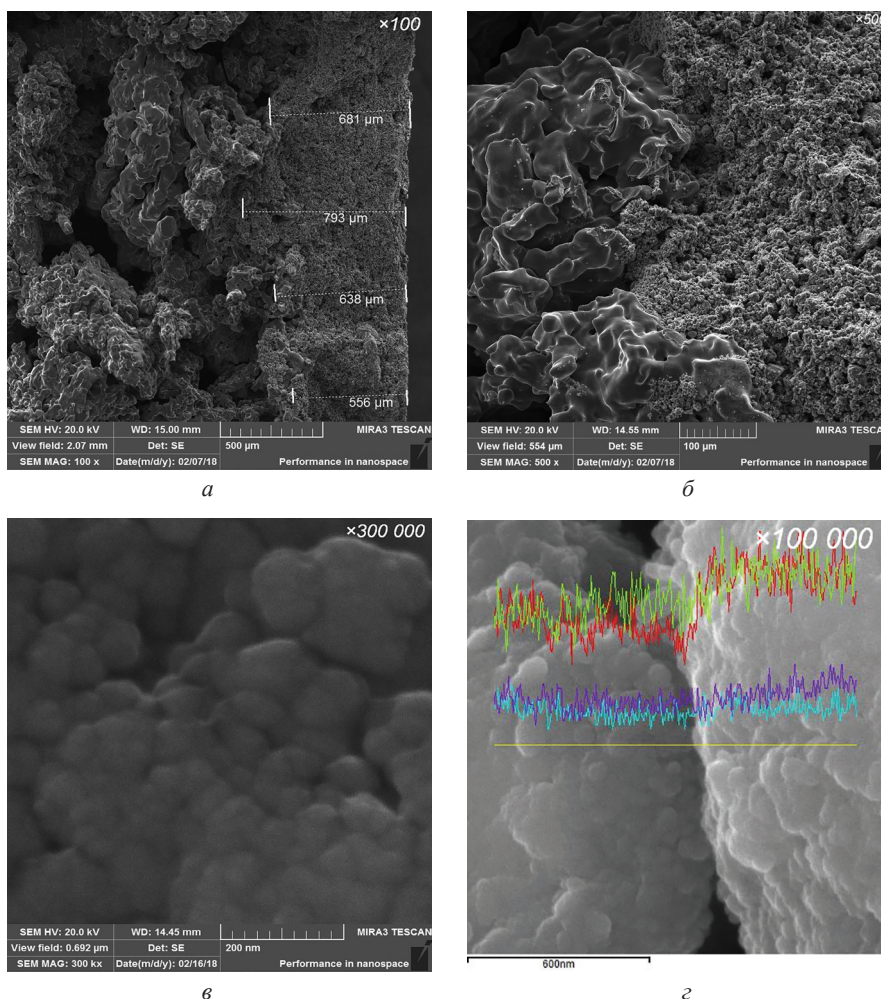


Рис. 5. Микроструктура хрупкого излома мембраны на титановой подложке (*a, б*), наноструктура на поверхности частиц МА порошка Al–Cu–Fe (*в*) и спектры характеристического рентгеновского излучения элементов, совмещенные с микроструктурой контакта между частицами порошка (*г*) (линии: фиолетовая – железо; синяя – медь; желтая – алюминий; красная – кислород)

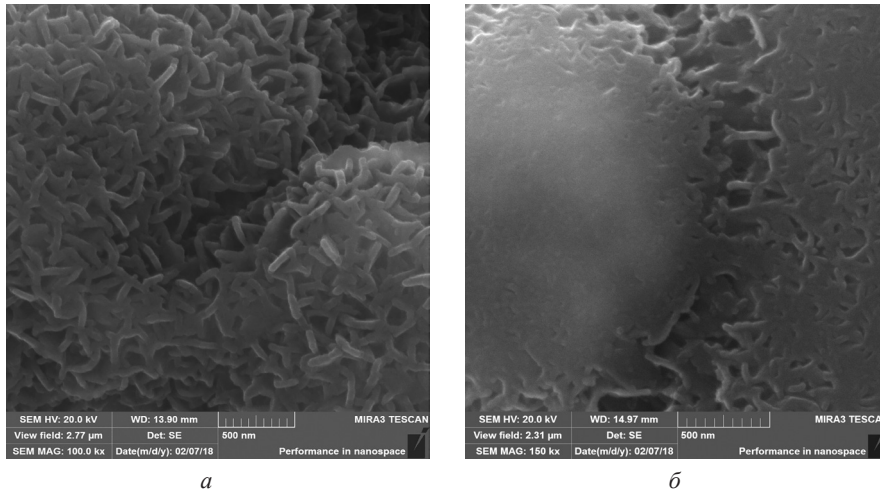


Рис. 6. Наноструктура бемита на поверхности МА частиц, расположенных в глубине пористого слоя:
a – $\times 100\,000$; *б* – $\times 150\,000$

туру (рис. 6, *a*), содержащую поры большего сорбционного объема и большего размера. Морфология и плотность упаковки наночастиц бемита, вероятно, зависят от концентрации ацетона в зоне формирования наночастиц из пересыщенного раствора ионов алюмината [10]. Ранее [11] было установлено, что молекулы ацетона формируют жидкий темплат (шаблон молекулярного размера), который и обеспечивает формирование частиц бемита анизотропной формы.

Контакты между частицами МА порошка в глубине мембраны также сформированы наночастицами бемита вытянутой формы. В плоскости хрупкого разрушения контакта (рис. 6, *б*) содержится система наночастиц бемита, соеди-

ненных фазовыми контактами, которые формируют механические и адсорбционно-структурные свойства пористого композиционного материала.

Как было показано в работах [10, 12], главную роль в обеспечении интегральной прочности композитов играет адгезионная прочность соединения химически разнородных компонентов в элементарном объеме композита. Поверхность раздела между мембраной и титановой подложкой следует рассматривать как третий компонент композита. Возникновение этого третьего компонента – переходного слоя в композите – является следствием процессов, протекающих в растворе при твердении дисперсного

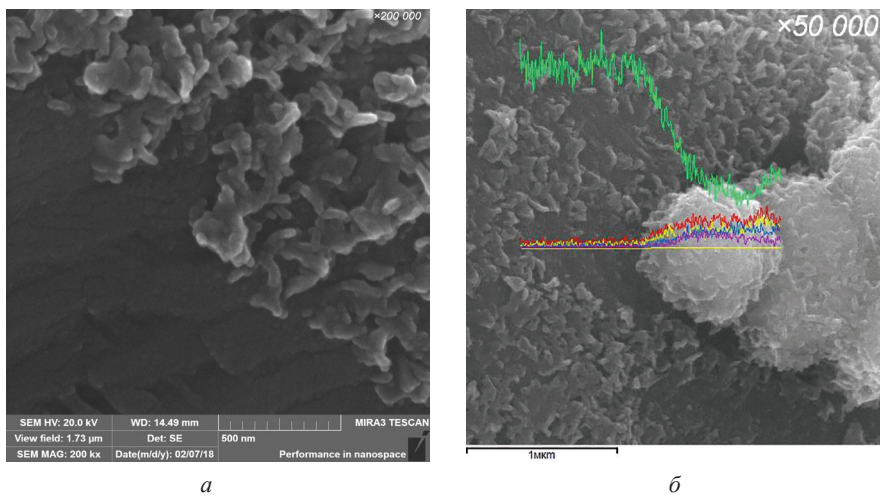


Рис. 7. Наноструктура переходного слоя между титановой подложкой и мембраной (*a*), спектры характеристического рентгеновского излучения элементов, совмещенные с наноструктурой в области контакта между частицей МА порошка и титановой подложкой (*б*) (линии: фиолетовая – железо; синяя – медь; желтая – алюминий; красная – кислород; зеленая – титан)

алюминия. Морфология наночастиц в переходном слое существенно не отличается от морфологии частиц на поверхности МА порошка, наночастицы имеют вытянутую форму и соединены в агломераты (рис. 7).

Результаты МРСА наглядно демонстрируют распределение элементов на границе между частицей МА порошка и титановой подложкой (рис. 7, б). Наличие следов меди и железа на поверхности титановой подложки (левее частицы МА порошка) свидетельствуют о том, что щелочная среда, формирующаяся в процессе растворения дисперсного алюминия [10], способствует частичному растворению меди и железа с последующей кристаллизацией гидроксидов этих элементов на поверхности подложки.

Таблица 2. Гидравлические характеристики пористых композитов

Время МА, мин	Диаметр пор, мкм		$K \cdot 10^{-13}, \text{ м}^2$
	максимальный	средний	
6	6,1	1,9	0,28
9	32,8	5,8	0,56
12	24,6	2,9	0,98

Результаты исследования гидравлических свойств пористых композитов, интегрированных с пористой титановой подложкой, приведены в табл. 2, из которой видно, что нет монотонной

зависимости размера пор и коэффициента проницаемости от времени МА. Такой же характер зависимости гидравлических характеристик от времени МА был обнаружен для МА порошка состава Al (13 мас. %)-Cu [9].

Заключение. На поверхности частиц МА порошка состава Al-Cu-Fe наночастицы бемита после гидратационного твердения имеют форму, близкую к сферической, их диаметр находится в пределах 40–100 нм, что соответствует размеру и форме наночастиц бемита, сформированных в процессе гидратационного твердения дисперсного алюминия различных марок. При этом наночастицы бемита плотно упакованы и соединены фазовыми контактами. В глубине мембраны наночастицы имеют вытянутую форму, диаметр ~40 нм и длину до 200 нм, тем самым формируя ее рыхлую структуру и обеспечивая увеличение размера и сорбционного объема пор. Кристаллизация гидроксидов меди и железа на поверхности подложки обеспечивает формирование переходного слоя и повышает адгезионную прочность соединения химически различных компонентов в элементарном объеме композита. Характер изменения размера пор в мембране и коэффициента проницаемости композита в зависимости от времени МА порошка состава Al-Cu-Fe идентичен таковому для порошка состава Al-Cu.

Литература

1. **Каталитическое** сжигание: достижения и проблемы / В. Н. Пармон [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51, № 2. – С. 1–9.
2. **Preparation** of porous ceramometal composites through the stages of mechanical activation and hydrothermal partial oxidation of Me-Al powders / S. F. Tikhov [et al.] // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 246. – P. 232–238.
3. **CrAl** alloy-based cermet monolith with polymodal pore structure for partial oxidation of methane to synthesis gas / S. F. Tikhov [et al.] // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2006. – Vol. 162. – P. 641–648.
4. **Properties** of porous FeAlOy/FeAlx ceramic matrix composite influenced by mechanical activation of FeAl powder / V. Usoltsev [et al.] // Bull. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 36, № 7. – P. 1195–1200.
5. **Design** of composite porous cermets synthesized by hydrothermal treatment of CrAl powder followed by calcination / S. Tikhov [et al.] // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol. 45, № 12. – P. 3160–3168.
6. **Intermetallic** Compounds as Potential Alternatives to Noble Metals in Heterogeneous Catalysis: The Partial Hydrogenation of Butadiene on g-Al₄Cu₃ (110) / L. Piccolo [et al.] // ChemCatChem. – 2017. – Vol. 9, № 12. – P. 2292–2296.
7. **Синтез** наноструктурных пористых композиционных материалов из механохимически активированных порошков состава Al-Me₁-Me₂ / Е. Е. Петюшик [и др.] // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе : материалы 6-го Междунар. симп., Минск, 19–20 окт. 2017 г. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.] ; редкол.: А. Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2017. – С. 235–250.
8. **Ловшенко, Ф. Г.** Композиционные наноструктурные механически легированные порошки для газотермических покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко. – Могилев : Бел.-Рос. ун-т, 2013. – 215 с.
9. **Пористый** композит для гетерогенного катализа / Т. Е. Евтухова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2015. – № 4. – С. 11–15.
10. **Романенков, В. Е.** Физико-химические основы гидратационного твердения порошковых сред / В. Е. Романенков, Е. Е. Петюшик. – Минск : Беларуская навука, 2012. – 197 с.

11. **Bimodal** nanostructured ceramics based on AlOOH D [Computer file] / Y. Y. Piatsiushyk [et al.] // Euro PM2015 Congress & Exhibition, October 4–7, 2015 : Proceedings, Reims, France. – Reims : Copyright 2015 ©EPMA. – ISBN: 978-1-899072-47-7. – 1 USB.

12. **Некоторые** области применения пористой наноструктурной керамики из порошков алюминия / В. Е. Романенков [и др.] // Порошковая металлургия в Беларуси: вызовы времени : сб. науч. ст. / редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2017. – С. 459–470.

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF POROUS PERMEABLE MATERIALS
MADE OF MECHANOCHEMICALLY ACTIVATED POWDERS OF Al–Cu–Fe COMPOSITION**

T. Yeutukhova¹, V. Romanenkov^{1,2}, Ya. Piatsiushyk², T. Pinchuk², S. Tikhov³

¹Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, e-mail: rom52@mail.ru

²State Research and Production Powder Metallurgy Association of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus, e-mail: pet65@bk.ru

³Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia, e-mail: tikhov@catalysis.ru

The results of the study of the surface morphology, microsections and particle size distribution of MA particles of Al–Cu–Fe powder are presented. The structural features of the porous composite integrated with the porous substrate of sintered titanium powder are revealed. They are expressed in the formation of various types of boehmite nanoparticles depending on their position in the porous membrane layer, and their role in the formation of the mechanical strength and adsorption-structural properties of the material. The presence of a transition layer between the substrate and the membrane, leading to an increase in the strength of the composite, is shown.