

ХИМИЯ ИЛИМДЕРИ
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ
CHEMICAL SCIENCES

Жаснакунов Ж.К., Каныбек кызы Ж., Сатывалдиев А.С.

**КҮМУШ МЕНЕН КОРГОШУНДУ БИРГЕ ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ
ПРОДУКТУСУНУН ФАЗАЛЫК КУРАМЫ ЖАНА ДИСПЕРСТҮҮЛҮГҮ**

Жаснакунов Ж.К., Каныбек кызы Ж., Сатывалдиев А.С.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ДИСПЕРСНОСТЬ ПРОДУКТА
СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ
СЕРЕБРА И СВИНЦА**

Z.K. Zhasnakunov, Kanybek kyzy Zh. A.S. Satyvaldiev

**THE PHASE COMPOSITION AND DISPERSED
OF THE PRODUCT OF JOINT ELECTRO-SPARK DISPERSION
OF SILVER AND LEAD**

УДК: 661.85: 669.053: 66.048.1-982

Күмуш менен коргошунду бирге электр учкундук дисперстөө менен Ag, Pb жана Ag₃Pb₂O₆ кошулмасынын нанобөлүкчөлөрү синтезделди. Нанобөлүкчөлөрдүн фазалык курамы жана өлчөмү аныкталды. Дифракциялык сызыктардын кеңейүүсү боюнча жана электрондук микроскопия методу менен үлгүнүн өлчөмү 25-63 нм болгон нанобөлүкчөлөрдөн тургандыгы көрсөтүлдү.

Негизги сөздөр: электр учкундук дисперстөө, нанобөлүкчөлөр, күмуш, коргошун, фазалык курамы, дисперстүүлүгү.

При совместном электроискровом диспергировании серебра и свинца синтезировано наночастицы Ag, Pb и соединения Ag₃Pb₂O₆. Изучен фазовый состав и проведена оценка размеров наночастиц. По уширениям дифракционных линий и методом электронной микроскопии показано, что синтезированный продукт состоит из наночастиц с размерами 25-63 нм.

Ключевые слова: электроискровое диспергирование, наночастицы, серебро, свинец, фазовый состав, дисперсность.

Nanoparticles of Ag, Pb and compound Ag₃Pb₂O₆ were synthesized by jointly electrical discharge dispersion of silver and lead. Phase composition and particles size distribution were studied. It was shown by broadening of the diffraction lines and the electron microscopy that sample consists of nanoparticle of 25-63 nm in size.

Key words: electrical spark dispersion, nanoparticles, silver, lead, phase composition, dispersity.

В настоящее время активно исследуются наноматериалы на основе таких бинарных металлических систем как серебро с неблагородными металлами. Эти материалы проявляют более высокую биологическую активность и каталитическую селективность по сравнению монометаллическими частицами [1].

Известно, что образование дисперсной фазы в экстремальных условиях приводит к формированию неравновесной структуры частиц. Поэтому в первую

очередь обращают на себя внимание технологии, основанные на импульсных процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы [2].

Одним из таких перспективных методов получения нанопорошков бинарных металлических систем является совместное электроискровое диспергирования металлов, в том числе серебра и свинца [3].

Поэтому целью настоящей работы является изучение фазового состава и дисперсности нанопорошков, полученных в условиях совместного электроискрового диспергирования серебра и свинца.

Для получения продуктов совместного диспергирования серебра и свинца в условиях искрового разряда была использована установка, разработанная У.Асановым и его сотрудниками [4].

Совместное электроискровое диспергирование серебра и свинца проводился при следующих электрических параметрах установки; питающее напряжение - 220 В, частота следования импульсов - 50 Гц, емкость разрядного контура - 4 мкф. Это соответствует значению энергии единичного импульса равной 0,5 Дж. В качестве электродов использовался химически чистое серебро и свинец, а в качестве среды – дистиллированная вода.

Подготовка продуктов для исследования проводилась по следующей схеме. Продукты диспергирования серебра и свинца отделялись от жидкой фазы методом центрифугирования при скорости 3000 об/мин. Твердая фаза, отделенная от жидкой, высушивалась при температуре 90-100°C.

Фазовый состав продуктов установлен методом рентгенофазового анализа на дифрактометре RINT-2500 HV (университет Кумамото, Япония) на медном отфильтрованном излучении, а дисперсность – методом электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490 LA.

Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) серебра и свинца проведена по уширению дифракционных профилей по формуле Шеррера-Селякова [5].

На рисунке 1 представлена дифрактограмма продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и свинца в воде, на таблице 1 результаты расчета.

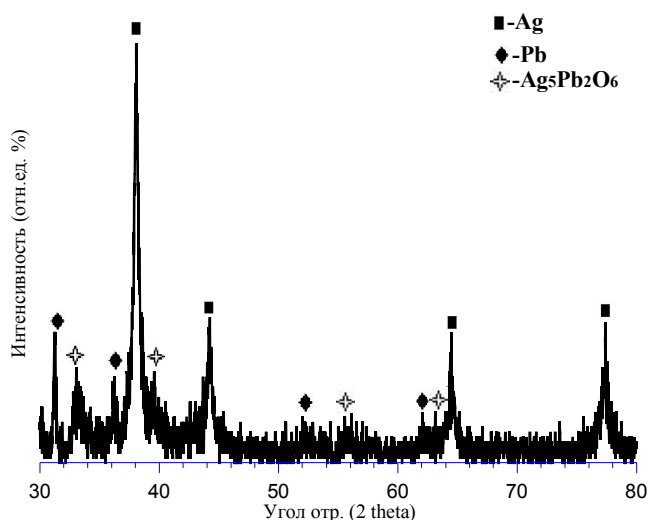


Рис. 1. Дифрактограмма продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и свинца в воде.

Результаты расчета дифрактограммы продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и свинца в воде (табл. 1) показывают, что основными компонентами продукта является высокодисперсные наночастицы серебра и свинца, и в небольшом количестве содержится $Ag_5Pb_2O_6$. Результаты расчета параметров кристаллической решетки металлических фаз показывают, что они имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую решетку с параметром характерным для серебра $a=4,09A^\circ$ и для свинца $a=4,96A^\circ$ (табл. 1).

Таблица 1.

Результаты расчета дифрактограммы продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и свинца в воде и размеры (d) ОКР металлических фаз

№	Экспериментальные данные			Фазовый состав					d, nm
	2θ	d, A°	I _{отн.ед}	Ag		Pb		Ag ₅ Pb ₂ O ₆	
				hkl	a, A°	hkl	a, A°	hkl	
1	31,2	2,8666	31			111	4,965		40
2	33,06	2,7095	23					102	
3	36,12	2,4866	19			200	4,9732		42
4	38,08	2,363	100	111	4,0928				25
5	38,86	2,3174	20					201	
6	44,24	2,04726	35	200	4,0945				34
7	52	1,75853	11			220	4,9739		41
8	55,58	1,65345	11					301	

9	62,04	1,49589	12			311	4,9613		43
10	63,12	1,47288	11					220	
11	64,5	1,44466	31	220	4,0861				44
12	77,42	1,23268	33	311	4,0883				63

Рефлексы характерные для сплава Ag-Pb в образце не обнаружены. Как известно в расплаве атомы серебра и свинца смешиваются неограниченно и распределены статистически беспорядочно. При кристаллизации металлы выделяются в свободном состоянии в соответствии с общими законами и не образуют твердых растворов. Такое явление происходит, когда элементы отличаются друг от друга размерами атомов [6].

По литературным данным [7] диаграмма состояния Ag-Pb относится к системам эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов. Растворимость Pb в Ag составляет 0,3% (ат.), а максимальная растворимость Ag в Pb при эвтектической температуре равна 0,19% (ат.).

Практически все сплавы Pb-Ag при 1273 К окисляются по линейно-параболическому закону. Для сплавов с высоким содержанием серебра наблюдается резкое отклонение от линейного закона. Это обусловлено тем, что свинец в образце полностью окисляется [8].

Присутствие небольших дифракционных линий, характерных для соединения $Ag_5Pb_2O_6$ показывают, что сплавы Ag-Pb полностью взаимодействует с кислородом воды. Известно, что это соединение получают синтезом из компонентов при высоком давлении кислорода [9].

Мы предполагаем, что это связано с тем, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и свинца формируется наночастицы биметаллов в центрах, которых преимущественно располагаются атомы Ag и Pb. Они покрыты слоем сплава Ag-Pb которые взаимодействует с кислородом воды с образованием соединения $Ag_5Pb_2O_6$. В этом случае соединение $Ag_5Pb_2O_6$ играет роль стабилизатора. Как указано авторами работы [9] свинец по отношению к серебру является поверхностно-активным элементом. Поэтому поверхностный слой сплава обогащается свинцом, который в свою очередь окисляется кислородом с образованием $Ag_5Pb_2O_6$.

По уширению дифракционных линий рассчитали размеры нанокристаллитов металлической фазы (табл. 1). Расчеты показывают, что размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц Ag составляют от 25 до 63 нм и для частиц Pb 40-43 нм.

На рисунках 2а и 2б представлены микрофотография и гистограмма продукта электроискрового диспергирования серебра и свинца в среде воды. Анализ микрофотографии показывает, что продукт диспергирования представляют собой полидисперсные системы. Хорошо видны сферические высокодисперсные частицы металлов, а также их конгломераты.

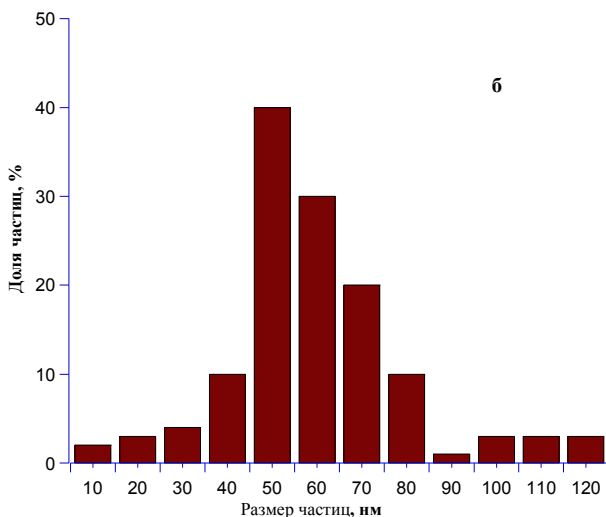
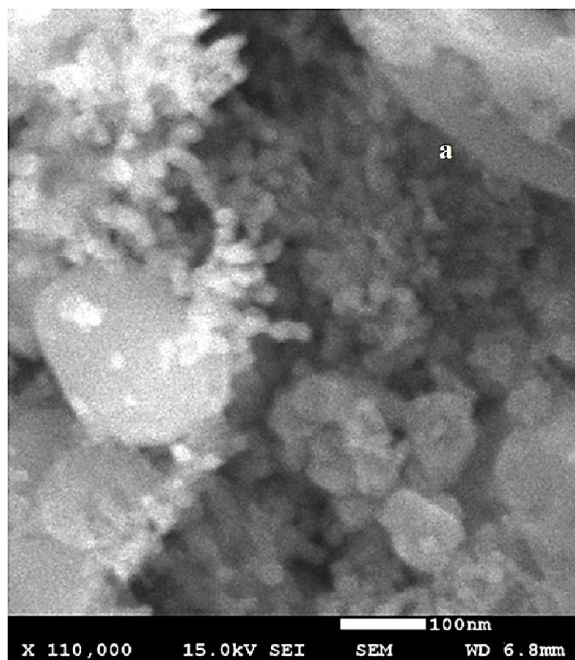


Рис. 2. Микрофотография (а) и гистограмма (б) распределение частиц по размерам продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и свинца в воде.

Анализ гистограммы частиц (рис. 2б) по размерам показывает преобладание частиц с размерами 40-80 нм.

Обобщая полученные данные, можно прийти к заключению о том, что размеры частиц, полученные с помощью электронной микроскопии и по уширению пиков рентгенограмм, совпадают.

Таким образом, методом рентгенофазового анализа установлено, что при совместном диспергировании серебра и свинца в условиях электроискрового диспергирования в среде воды формируются наночастицы серебра и свинца, а также соединение $Ag_5Pb_2O_6$. По уширениям дифракционных линий и методом электронной микроскопии показано, что образец состоит из наночастиц Ag и Pb с размерами частиц 25-63нм.

Литература:

1. Toshima N., Yonezawa T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications // New j. chem. 1998. Pages 1179-1201.
2. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанобъектов / Н.И. Минько В.М. Нарцев. - Белгород: БГТУ, 2005. - С. 104.
3. Лазаренко Б.Р. Лазаренко Н.И. Электрическая эрозия металлов. М.-Л., Госэнергоиздат, 1944. - С. 28.
4. Сатывалдиев А. Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. - Бишкек: Изд. КНУ, 1995. - С. 185.
5. Авчинникова Е.А., Воробьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // Вестник БГУ. Сер. 2. - 2013. - №3. – С. 12-16.
6. Мастеров В.А. Серебро, сплавы и биметаллы на его основе / В.А. Мастеров, Ю.В. Саксонов. - М.: Металлургия, 1979. - С. 296.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем Справочник: в 3 т.: Т. 1/ Под общей ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. - С. 992: ил.
8. Антонова Л.Т., Денисов В.М., Талашманова Ю.С. и др. Взаимодействие жидких сплавов на основе свинца с кислородом воздуха // Расплавы, 2006. - №4. - С. 3-12.
9. Twasaki K., Yamane H., Kubota S. et al. Synthesis and characterization of $Ag_5-xPb_2O_{6-x}$ //Physica. C. 2002. V.382. P. 263-268.

Рецензент: к.хим.н., доцент Насирдинова Г.К.