

*Жаснакунов Ж.К., Айтбаева Ж.С., Абдулазизов Т.А., Сатывалдиев А.С.*

**ХИМИЯЛЫК КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ ЫКМАСЫ МЕНЕН Ag-Cu СИСТЕМАСЫНЫН КУЙМАЛАРЫНЫН НАНО ӨЛЧӨМДӨГҮ КҮКҮМДӨРҮН АЛУУ МҮМҮКҮНЧҮЛҮГҮН ИЗИЛДӨӨ**

*Жаснакунов Ж.К., Айтбаева Ж.С., Абдулазизов Т.А., Сатывалдиев А.С.*

**ИЗУЧЕНИЕ ВОМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ag-Cu МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

*Z.K. Zhasnakunov, Z.S. Aitbaeva, T.A. Abdulazizov, A.S. Satyvaldiev*

**THE STUDY OF AN OPPORTUNITY TO OBTAIN NANO-SIZED ALLOYED POWDER OF THE SISTEM Ag-Cu BY CHEMICAL REDUCTION**

УДК:546.56+546.57

*Күмүш менен жезди бирге химиялык калыбына келтирүү продуктасынын фазалык курамы металлдардын эритмедеги катышынан көз карандылыгы аныкталды. Эритмедеги күмүштүн саны 50 ат. % жана андан жогору болгондо жездин күмүштөгү катуу эритмеси болгон нано дисперстүү, бир фазалуу продукт пайда болору көрсөтүлдү.*

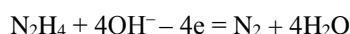
*Установлено, что фазовый состав продуктов одновременного химического восстановления серебра и меди зависит от соотношения металлов в растворе. Показано, что при содержании серебра 50 ат.% и более в растворе образуется нанодисперсный, однофазный продукт, представляющий собой твердый раствор меди в серебре.*

*It is established that the phase composition of the products of simultaneous chemical reduction of silver and copper depends on the ratio of metals in solution. It is shown that if there is silver content of 50 atom per cent or more in solution nanodispersed, single phase product in the solution is formed, which is a solid solution of copper in silver.*

Из литературы [1] известно, что в системе Ag-Cu существует ограниченная растворимость. На равновесной фазовой диаграмме максимальная растворимость достигается при 780°C Ag в Cu до 15 ат.%, Cu в Ag до 5 ат%. В системе Ag-Cu не выполняется правило 15% Юм-Розери. Для Ag и Cu, ГЦК-изоструктурных d-переходных металлов с близкими значениями сродства к электрону, относительное отклонение в размерах ионных радиусов составляет до 23%. Большая разница в размерах ионов является причиной ограниченной растворимости в системе Ag-Cu. По многим причинам система Ag-Cu представляет научный и практический интерес. К ним относятся близость физико-механических свойств элементов, отсутствие интерметаллических соединений, перспективы электротехнического и медицинского применения, хорошая изученность структуры и свойств как чистых металлов, так и сплавов на их основе [2].

Поэтому целью данной работы является изучение возможности синтеза наноразмерных сплавов системы Ag-Cu методом химического восстановления.

Для получения наноразмерных порошков сплавов системы Ag-Cu нами использован метод совместного химического восстановления ионов серебра и меди из водных растворов. Для приготовления растворов, содержащих определенное количество ионов серебра и меди, использован нитрат серебра AgNO<sub>3</sub> и сульфат меди CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. В качестве восстановителя использован гидразин-гидрат N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. Восстановление серебра и меди проводилось из щелочных растворов, т.к. редокс-потенциал гидразина зависит от pH раствора и более отрицательное значение имеет в щелочной области (-1.15 В при pH=14) [3]. Поэтому гидразин является активным восстановителем в щелочной среде. При окислении гидразина выделяется газообразный азот, который не загрязняет восстановленный металл:

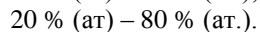
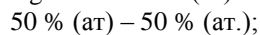
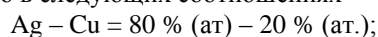


Восстановление серебра и меди гидразином протекает по следующей

схеме:

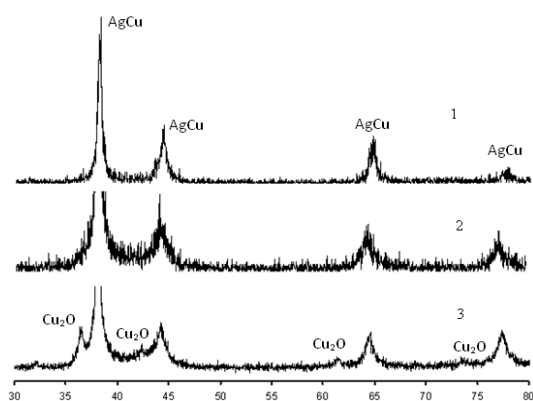


Предварительными экспериментами установлено, что полное восстановление ионов металлов происходит при 60°C, поэтому синтез проводился при этой температуре. Для выяснения влияния соотношения металлов в растворе на состав продуктов синтеза, содержание металлов в растворе взято в следующих соотношениях



Определение фазового состава продуктов восстановления серебра и меди проводился методом дериватографического анализа.

Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении. Для определения дисперсности и морфологию синтезированных наноразмерных сплавов системы Ag-Cu использован метод электронной микроскопии. Микрофотографии высокодисперсных частиц сплавов снимали на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOELJSM-7600F.



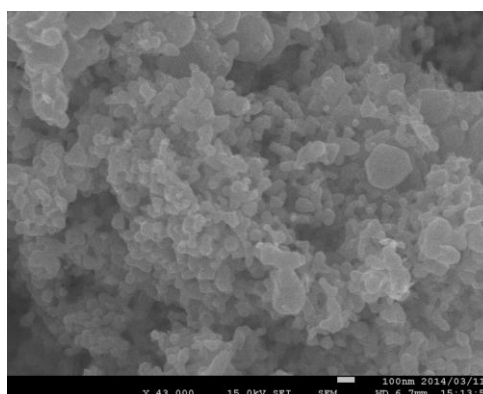
**Рис. 1.** Дифрактограммы продуктов одновременного восстановления серебра и меди в щелочной среде при следующих соотношениях металлов Ag-Cu: 80% (ат.)-20% (ат.) (1), 50% (ат.)-50% (ат.) (2), 20% (ат.)-80% (ат.) (3).

На рисунке 1 представлены дифрактограммы продуктов совместного восстановления серебра и меди, а результаты их расчета в таблице.

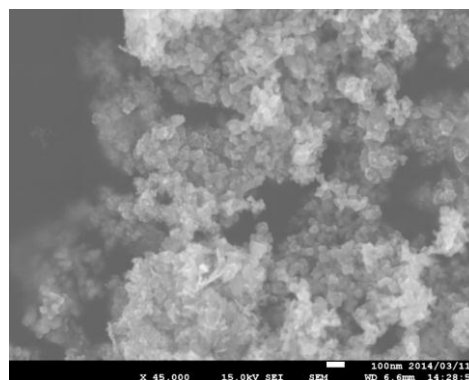
**Результаты расчета дифрактограмм продуктов совместного восстановления серебра и меди**

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав			
	I	d, A°	Ag Cu		Cu <sub>2</sub> O	
			hkl	a, A°	hkl	a, A°
80% (ат.) Ag-20% (ат.) Cu						
1	100	2,3607	111	4,089		
2	41	2,0437	200	4,087		
3	31	1,4446	220	4,086		
4	7	1,2332	311	4,090		
50% (ат.) Ag-50% (ат.) Cu						
1	100	2,3726	111	4,097		
2	29	2,0490	200	4,098		
3	22	1,4463	220	4,091		
4	19	1,2332	311	4,090		
20% (ат.) Ag-80% (ат.) Cu						
1	29	2,4564			111	4,255
2	100	2,3607	111	4,089		
3	19	2,1337			200	4,267
4	31	2,0385	200	4,077		
5	12	1,5033			220	4,252
6	26	1,4427	220	4,080		
7	12	1,2851			311	4,262
8	27	1,2305	311	4,081		

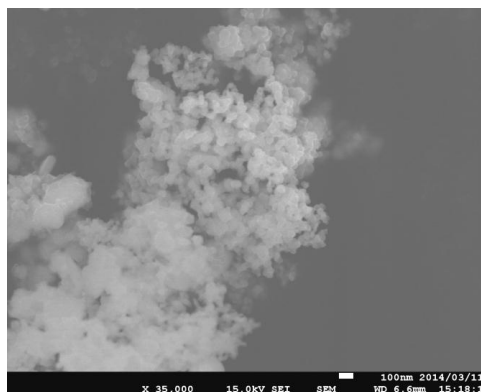
Анализ дифрактограмм показывает, что фазовый состав продуктов совместного химического восстановления серебра и меди зависит от соотношения металлов в растворе. При одинаковом (50 ат.%) или большем (80 ат.%) содержании серебра в растворе продукты состоят из одной фазы. Данная фаза имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку, а значение параметра решетки в зависимости от состава твердого раствора составляет 4,088 A° (80 ат.% Ag) и 4,094 A° (50 ат.%Ag) (таблица). Продукт восстановления серебра и меди из раствора, содержащего 20%(ат.) Ag и 80% (ат.)Cu, состоит из двух фаз. Основная фаза имеет ГЦК-решетку с параметром 4,082 A°. Второй фазой является оксид одновалентной меди Cu<sub>2</sub>O.



б.



в.



**Рис. 2.** Микрофотографии продуктов одновременного восстановления серебра и меди в щелочной среде при следующих соотношениях металлов Ag-Cu: 80% (ат.)-20% (ат.) (а), 50% (ат.) - 50% (ат.) (б), 20% (ат.) - 80% (ат.) (в)

Значение параметра решетки кубических фаз значительно выше параметра решетки металлического серебра ( $4,067 \text{ \AA}$ ). На основе этого можно предположить, что эти фазы с кубической решеткой не могут быть твердыми растворами меди в серебре. При образовании твердых растворов значение параметра решетки серебра должно уменьшиться, т.к. параметр кристаллической решетки меди ( $3,597 \text{ \AA}$ ) значительно меньше, чем у серебра. С другой стороны, между серебром и меди существует ограниченная растворимость в твердом состоянии [1]. Отсюда мы предполагаем, что эти фазы представляют собой биметаллы, где ядро состоит из меди, а оболочка из серебра. В результате происходит искажение кристаллической решетки серебра, а это приводит к увеличению параметра решетки этого металла.

Определенный интерес представляет изучение дисперсности продуктов совместного восстановления серебра и меди, поэтому их микрофотографии представлены на рис. 2. Из анализа микрофотографий видно, что эти продукты представляют собой нанодисперсную систему. Не зависимо от соотношения металлов частицы имеют размеры 20-

30 нм и они образуют агрегаты различных размеров и форм.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа установлено, что при совместном химическом восстановлении серебра и меди в зависимости от соотношения металлов в растворе образуются твердые растворы меди в серебре. Методом электронной микроскопии показано, что продукты совместного восстановления серебра и меди представляют собой нанодисперсную систему с размерами частиц 20-30 нм.

#### Литература

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997, т.1. – 992 с.
2. Толмачев Т.П., Пилюгин В.П., Солодова И.П., Анчаров А.И. и др. Механическое формирование сплавов из элементов порошков Cu-Ag, Cu-S и их свойства при вылеживании и последующих нагревах//Вестник ЮУрГУ, Серия «Металлургия», 2013, т.13, №1. – С.115-121.
3. Свиридов В.В. Воробьева Т.Н. Гаевская Т.В. Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1978. – 392 с.

Рецензент: к.х.н., доцент Молдошев А.М.