

Сатывалдиев А.С., Бакенов Ж.Б., Кукеев А.С.

**ХИМИЯЛЫК КАЛЫБЫНА КЕЛТИРҮҮ МЕТОДУ МЕНЕН
АЛЫНГАН Cu-Ni СИСТЕМАСЫНЫН КОМПОЗИТТЕРИНИН
ТЕРМИКАЛЫК АКТИВДҮҮЛҮГҮ**

Сатывалдиев А.С., Бакенов Ж.Б., Кукеев А.С.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИТОВ
СИСТЕМЫ Cu-Ni ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ**

A.S. Satyvaldiev, Zh.B. Bakenov, A.S. Kukeev

**THERMAL ACTIVITY OF COMPOSITES OF THE Cu-Ni
SYSTEM OBTAINED BY CHEMICAL REDUCTION**

УДК: 537.311.1:541.182.023.4

Жез менен никелдин иондорун гидразин менен химиялык калыбына келтиргенде, NaCl тибиндеги грандык борборлошкон кубдук торчого ээ нанодисперстүү металлдык жезден жана жездин никелдеги катуу эритмесинен турган композиттер пайда болот. Стабилизатор жок учурунда Cu-Ni системасынын композитинин металлдык фазалары 240-400°C температуралык интервалда кычкылданышын, ал эми натрийдин додецилсульфатынын катышуусунда анын молекулалары композиттин металлдык фазаларынын бетине отуруп, аларды абанын атмосферасында насытканда алардын кычкылданышына тоскоол болорун дифференциалдык термикалык анализ методу көрсөттү. Ошондуктан бул композиттин металлдык фазаларынын кычкылдануусуна мүнөздүү термохимиялык эффекттер жок, бирок натрийдин додецилсульфатынын молекуласынын кычкылданышына туура келген экзотермикалык эффект пайда болот. Девиватограмманын DTG ийри сызыгында 810°C интенсивдүүлүгү анчалык жогору эмес эндотермикалык эффект бар, аны композиттин нанодисперстүү металлдык фазаларынын балкып эрүү процессине тиешелүү деп караса болот.

Негизги сөздөр: композит, жез, никель, химиялык калыбына келтирүү, гидразин, стабилизатор, дифференциалдык термикалык анализ.

При совместном химическом восстановлении ионов меди и никеля гидразином происходит образование композитов, состоящих из нанодисперсной металлической меди и твердого раствора меди в никеле, которые имеют гранцентрированную кубическую решетку типа NaCl. Методом дифференциально-термического анализа показано, что в отсутствие стабилизатора металлические фазы композита системы Cu-Ni окисляются в интервале температур 240-400°C, а в присутствии додецилсульфата натрия, молекулы которого осаждаются на поверхности металлических фаз композита и препятствуют их окислению кислородом при нагревании их в атмосфере воздуха. По-

этому отсутствуют термохимические эффекты характерные для окисления металлических фаз этого композита, но появляется экзотермический эффект соответствующий окислению молекул додецилсульфата натрия. На кривой DTG дериватограммы имеется эндотермический эффект при 810°C небольшой интенсивности, которого можно отнести к процессу плавления нанодисперсных металлических фаз композита.

Ключевые слова: композит, медь, никель, химическое восстановление, гидразин, стабилизатор, дифференциально-термический анализ.

The combined chemical reduction of copper and nickel ions with hydrazine leads to the formation of composites consisting of nanodispersed metallic copper and a solid solution of copper in nickel, which have a face-centered cubic lattice of the NaCl type. The method of differential thermal analysis showed that in the absence of a stabilizer, the metal phases of the composite of the Cu-Ni system are oxidized in the temperature range of 240-400 ° C, and in the presence of sodium dodecyl sulfate, the molecules of which are deposited on the surface of the metal phases of the composite and prevent their oxidation by oxygen when they are heated in the atmosphere. Therefore, there are no thermochemical effects characteristic of the oxidation of the metallic phases of this composite, but an exothermic effect appears corresponding to the oxidation of sodium dodecyl sulfate molecules. On the DTG curve of the derivatogram, there is an endothermic effect at 810° C of low intensity, which can be attributed to the process of melting of nanodispersed metallic phases of the composite.

Key words: composite, copper, nickel, chemical reduction, hydrazine, stabilizer, differential thermal analysis.

Современное развитие техники связано с применением новых материалов с особыми физико-химическими и физико-механическими свойствами. В качестве новых материалов определенным интерес представляют нанокompозиты на основе меди, которые

находят применение в качестве конструкционного материала для изготовления деталей машин и приборов, т.к. они обладают высокой электро- и теплопроводностью, коррозионной стойкостью, низким коэффициентом трения [1].

Целью данной работы является изучение термической устойчивости нанодисперсных композитов системы Cu-Ni, синтезированных при одновременном химическом восстановлении ионов меди и никеля гидразином.

Синтез композитов системы Cu-Ni проводился в отсутствие и в присутствии додецилсульфата натрия (ДДСН) - $C_{12}H_{25}SO_4Na$, который является анионно-активным стабилизатором. Для повышения агрегативной устойчивости наночастиц металлов широко используют различные стабилизаторы [2].

Прокурсорами для приготовления растворов с определенной концентрацией ионов меди и никеля являются гидросульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и нитрат никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 7H_2O$ марки «хч». Ионы металлов восстанавливались 64% раствором гидразина N_2H_4 . Восстановительная активность гидразина зависит от pH раствора [3]. Поэтому совместное восстановление меди и никеля гидразином проводился при $pH=11$, т.е. в щелочной среде.

Восстановление ионов системы Cu-Ni гидразином протекает по следующей схеме:



Восстановление системы Cu-Ni проводился при соотношении металлов Cu:Ni= 1:1, концентрации ДДСН 0,2% и при температуре 90°C.

Фазовый состав продуктов восстановления системы Cu-Ni проводился методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма композитов снималась на дифрактометре RINT-2500 HV на CuK_{α} -излучении.

Получение дериватограмм композитов системы Cu-Ni проводился на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey. Нагрев образцов осуществлялся в атмосфере воздуха до 1000°C со скоростью 10 град/мин относительно прокаленного оксида алюминия. Масса исследуемых образцов составила 50 мг, а чувствительность весов дериватографа-50 мг.

Дифрактограммы-рентгенограммы синтезированных композитов представлены на рисунке 1.

Расшифровка дифрактограмм-рентгенограмм показывает, что при восстановлении ионов меди и никеля, находящихся в одном растворе, гидразином, независимо от присутствия ДДСН, образуются трех фазные композиты (рис. 1). Основной фазой композитов является металлическая медь с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой с параметром $a=3,621 \text{ \AA}$ (табл.), что практически совпадает со значением параметра решетки массивной меди ($a=3,620 \text{ \AA}$).

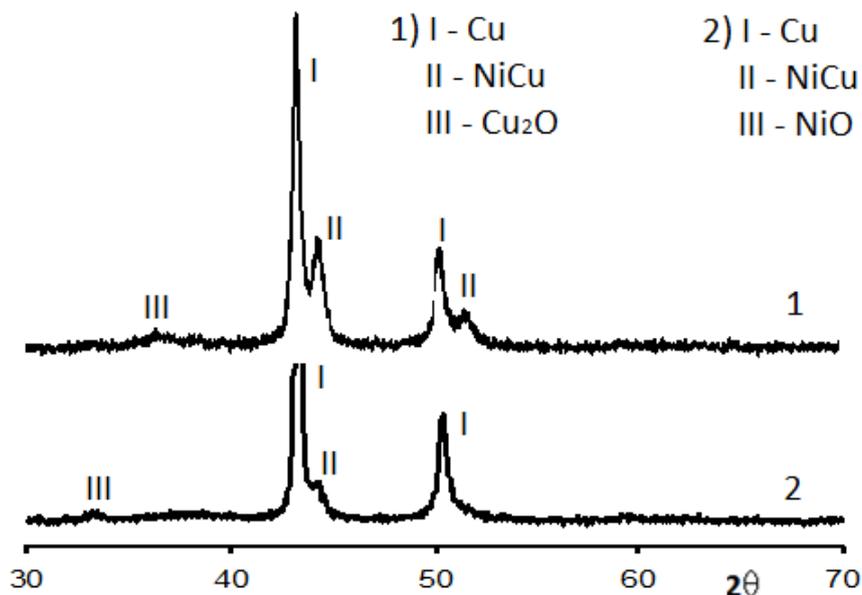


Рис. 1. Дифрактограммы-рентгенограммы композитов системы Cu-Ni, синтезированных в отсутствие (1) и присутствии ДДСН (2) при соотношении металлов Cu:Ni = 1:1.

Параметр решетки (a) металлических фаз синтезированных композитов

№	Стабилизатор	a, Å	
		Cu	Ni(Cu)
1.	-	3,621	3,538
2.	ДДСН	3,621	3,541

Вторая металлическая фаза синтезированных композитов также имеет ГЦК-структуру с параметром $a=3,538 \text{ Å}$ и $a=3,541 \text{ Å}$ (табл.). Эти значения параметра решетки данной фазы больше значения параметра решетки никеля ($a=3,524 \text{ Å}$), но значительно меньше значения параметра решетки меди. Что позволяет отнести этих фаз к твердым растворам меди в никеле Ni(Cu). В присутствии ДДСН уменьшается образование твердого раствора Ni(Cu), поэтому на дифрактограмме-рентгенограмме почти 2 раза меньше интенсивности линий, соответствующих к твердому раствору, по сравнению с дифрактограммой

композита, полученного в отсутствие ДДСН. Третьей фазой композитов является соответственно оксид одновалентной меди (Cu_2O) или оксид никеля (NiO) в отсутствие или в присутствии ДДСН.

По диаграмме плавкости системы Cu-Ni установлено, что эти металлы [3] между собой образуют непрерывный ряд твердых растворов замещения, а результаты рентгенофазового анализа продуктов совместного восстановления ионов меди и никеля гидразином не подтверждает образование непрерывного ряда твердых растворов между этими металлами.

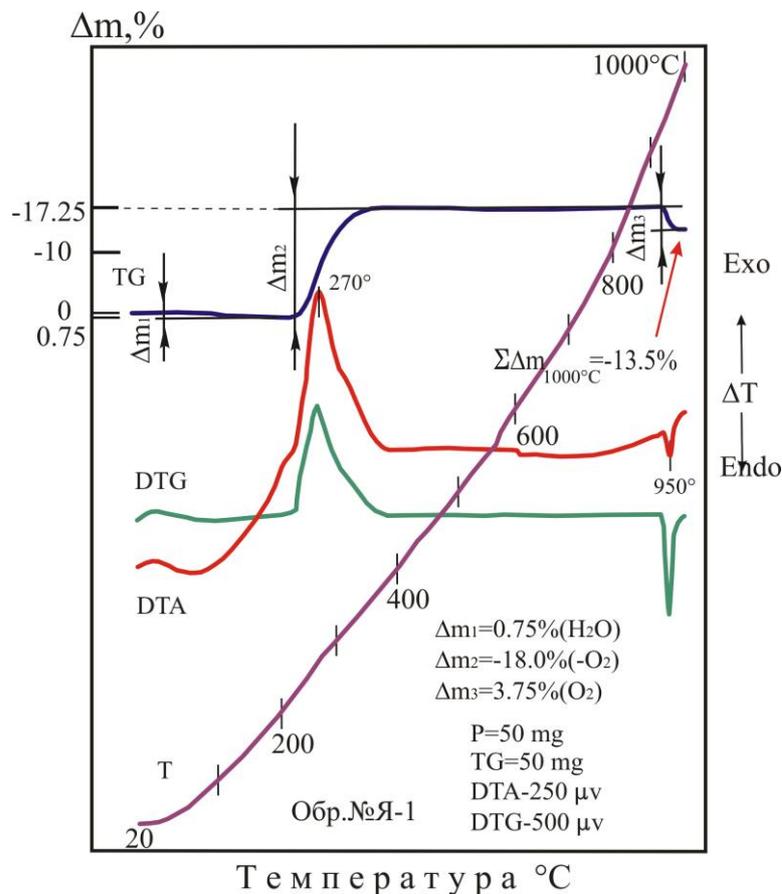
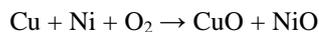


Рис. 2. Дериватограмма композита системы Cu-Ni, синтезированного в отсутствие ДДСН.

Результаты анализа дериватограммы композита, синтезированного в отсутствие ДДСН показывают, что на кривой DTG дериватограммы имеются один экзотермический пик и один эндотермический пик (рис. 2). Интенсивный экзотермический пик при 270°C соответствует термохимическому процессу окисления высокодисперсных порошков металлических фаз композита, что сопровождается увеличением массы образца на кривой TG на 18%. Окисление металлических компонентов происходит в интервале температур 240-400°C:



Эндотермический пик при 950°C соответствует разложению двухвалентного оксида меди CuO по схеме:



Этот процесс сопровождается уменьшением массы образца 3,75%.

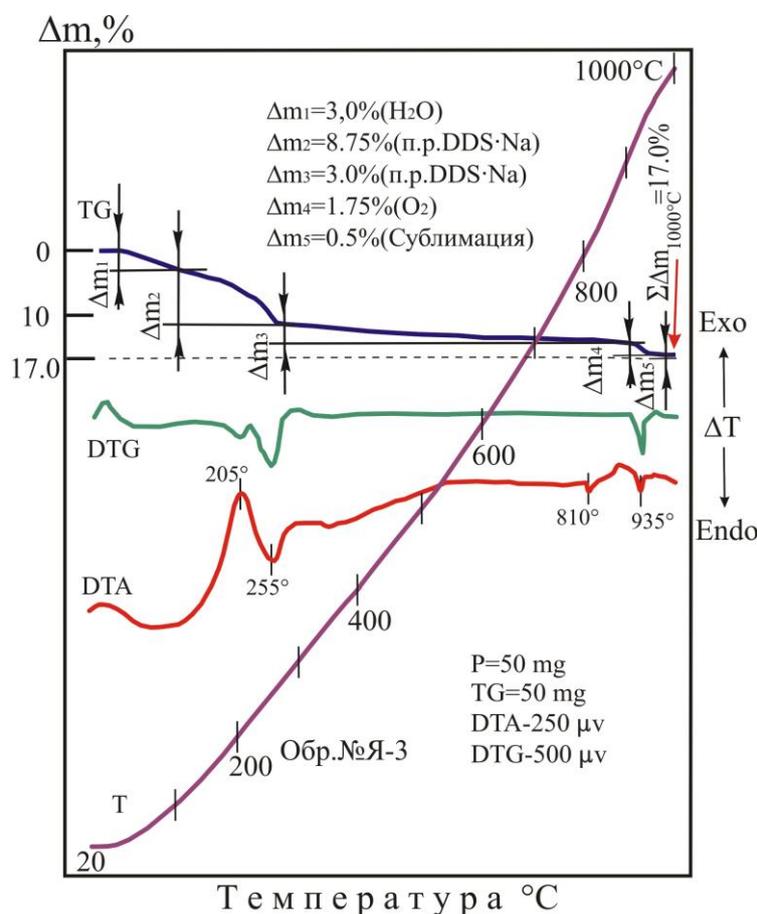


Рис. 3. Дериватограмма композита системы Cu-Ni, синтезированного в присутствии ДДСН.

Ход кривых TG и DTA дериватограммы композита системы Cu-Ni, синтезированного в присутствии ДДСН, отличается от изменения соответствующих кривых дериватограмм композита, полученного в отсутствие ДДСН (рис. 3). На кривой DTA имеются один экзотермический и три эндотермических пиков.

Интенсивный экзотермический пик при 205°C соответствует окислению молекул ДДСН и что сопровождается уменьшением массы образца на 11,75%. Эндотермический пик при 255°C, возможно, связан с испарением продуктов разложения молекул ДДСН, т.к. процесс сопровождается уменьшением массы

образца, но меньшей скоростью. Эндотермический пик при 810°C небольшой интенсивности, возможно, связан с плавлением нанодисперсных металлических компонентов. Из литературы [4] известно, что нанопорошки металлов имеют более низкую температуру плавления. Этот эндотермический эффект не сопровождается изменением массы образца. Небольшой эндотермический пик при 935°C соответствует, как указывалось выше, разложению оксида меди CuO и соответственно наблюдается небольшое уменьшение массы образца (1,75%). Необходимо отметить, что экзотермический пик характеризующий окисления металлических компонентов на кривой ДТА для данного продукта отсутствует. Суммарное уменьшение массы образца составляет 17%. При окислении металлических компонентов в результате образования оксидов металлов масса образца должна увеличиваться. При восстановлении меди и никеля в присутствии поверхностно-активного вещества на поверхности образовавшихся частиц металлов образуется защитный слой стабилизатора. Таким образом, слой ДДСН на поверхности металлических частиц может воспрепятствовать окислению этих частиц, но присутствие на кривой ДТА дериватограммы эндотермического эффекта, соответствующего процессу разложения оксида CuO указывает на окисление металлических фаз композита.

Таким образом, при совместном химическом восстановлении ионов меди и никеля гидразином

происходит образование композитов, состоящих из нанодисперсной металлической меди и твердого раствора меди в никеле. Методом дифференциально-термического анализа показано, что в отсутствие стабилизатора металлические фазы композита системы Cu-Ni окисляются в интервале температур 240-400°C, а в присутствии ДДСН, молекулы которого осаждаются на поверхности металлических фаз композита и препятствуют их окислению кислородом при нагревании их в атмосфере воздуха. Поэтому отсутствуют термохимические эффекты характерные для окисления металлических компонентов. На кривой ДТА имеется эндотермический эффект при 810°C небольшой интенсивности, которого можно отнести к процессу плавления нанодисперсных металлических фаз композита.

Литература:

1. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Васильева О.В., Карпушкина Ю.В., Просвирин И.П., Лыршиков С.Ю. Нанокристаллические порошки системы никель-медь. // Вестник Кемеровского государственного университета, 2014. - Т. 3. - №3(59). - С. 201-210.
2. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. - М.: Химия, 2000. - 672 с.
3. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В. Свиридова. - Минск: Издание Университетское, 1987. - 270 с.
4. Боряняк Л.А., Чернышев А.П. Метод расчета эквивалентной температуры спекания нанопорошков. // Обработка металлов, 2013. - №2 (59). - С. 39-43.