

*Жаснакунов Ж.К.***ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ МЕНЕН КҮМҮШ ЖАНА КАЛАЙДЫН ТУРУКТАШКАН НАНОКОМПОЗИТИН АЛУУ***Жаснакунов Ж.К.***ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА И ОЛОВА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ***Zh.K. Zhasnakunov***PREPARATION OF STABILIZED SILVER AND TIN NANOCOMPOSITES BY ELECTROSPARK DISPERSION**

УДК: 543.51: 546.3-19

Бул изилдөөдө электр учкундук дисперстөө методу менен этанол чөйрөсүндө күмүш жана калайдын нанокөмпозити синтезделди. Алынган нанокөмпозит рентген дифракциясы жана эмиссиондук электрондук микроскоп менен изилденди. Күмүш менен калайды этанол чөйрөсүндө электр учкундук дисперстөөдөн алынган продукт эки фазадан турган  $Ag_3Sn$  жана  $\beta-Sn$  нанокөмпозити экендиги рентгенофазалык анализ методу менен аныкталды. Алынган нанобөлүкчөлөр тоголок формада болуп, өлчөмү 30 дан 140 нанометрге чейин болоору жана алардын ичинен 30-60 нм өлчөмдөгүсү көп экендиги электрондук микроскопия анализи менен аныкталды. Нанобөлүкчөлөрдүн өлчөмдөрүнүн мындай ар түрдүү болушу, электр учкундук дисперстөөдө 2-10 нм өлчөмдөгү бөлүкчөлөр калыптанып, алар чоң өлчөмдөгү бөлүкчөлөргө бириккендигине байланыштуу болот. Бул бөлүкчөлөр майда бөлүкчөлөрдөн турган көлөмдүү бөлүктөрдү пайда кылат.

**Негизги сөздөр:** электр учкундук дисперстөө, нанокөмпозит, күмүш, калай, этанол, фазалык курам, гистограмма, бөлүкчө өлчөмү.

В этом исследовании синтезированы нанокөмпозиты серебра и олова методом электроискрового диспергирования в среде этанола. Полученный нанокөмпозит характеризовался с использованием порошковой рентгеновской дифракции и эмиссионного сканирующего электронного микроскопа. Методом рентгенофазового анализа установлено, что продукт, полученный при электроискровом совместном диспергировании серебра и олова в среде этанола состоит из двух фаз:  $Ag_3Sn$  и  $\beta-Sn$ . На основе электронного микроскопического анализа установлено, что полученные фазы представляют собой наноструктуры сферической формы с размерами от 30 до 140 нм с преобладанием частиц размерами 30-60 нм. Такое широкое распределение размеров наночастиц связано с тем, что при электроискровом диспергировании формируются наночастицы порядка 2-10 нм, в то время как более крупные образования, представляют собой конгломераты наночастиц.

**Ключевые слова:** электроискровое диспергирование, нанокөмпозит, серебро, олово, этанол, фазовый состав,

*гистограмма, размер частиц.*

In this study, silver and tin nanocomposites were synthesized by electrospark dispersion in ethanol. The resulting nanocomposite was characterized using powder x-ray diffraction and an emission scanning electron microscope. By X-ray phase analysis, it was found that the product obtained by electrospark dispersion of silver and tin in ethanol consists of two phases, which are  $Ag_3Sn$  and  $\beta-Sn$  nanocomposites. Based on electronic microscopic analysis, it was found that the obtained nanoparticles have a spherical shape, and their sizes are from 30 to 140 nm with a predominance of particles with sizes of 30-60 nm. Such a wide distribution of nanoparticle sizes is due to the fact that nanoparticles with a size of the order of 2-10 nm are formed during electrospark dispersion, while the larger of the particles are intergrowths of nanoparticles. These particles form bulk clusters consisting of smaller fractions.

**Key words:** electrical spark dispersion, nanocomposite, silver, tin, ethanol, phase composition, histogram, size particles.

**Введение.** Успехи в научном исследовании и использовании нанокөмпозитов в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза, т.е. от того, позволяет ли выбранный способ получать наноструктуры, удовлетворяющие требованиям практического использования их в качестве наноматериалов. При этом одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наноструктур заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую либо биологическую активность.

Специфические свойства нанокөмпозитов открывают широкие возможности для создания новых эффективных катализаторов, сенсорных, полупроводниковых, сверхпроводящих систем, препаратов с высокой биологической активностью для применения в медицине и сельском хозяйстве [1].

Одним из самых локализованных и эффективных высокоэнергетических воздействий на твердое тело является электроискровое диспергирование в

жидкостях [2]. Энергия энергетического воздействия, превращает в пар и расплав любой токопроводящий тугоплавкий материал. Из расплава и пара происходит формирование частиц различной дисперсности, которые затем могут взаимодействовать со средой с образованием или без образования химических соединений в зависимости от сродства диспергируемого материала к компонентам окружения [3].

**Цель исследования.** Особо важную группу, с точки зрения нанотехнологий, представляют работы, в которых наноструктуры синтезировались диспергированием металлических электродов в электроискровой плазме [4].

Энергия единичного импульса в основном затрачивается на разрушение электродов и энергонасыщение образующейся дисперсной среды с формированием метастабильных структур. Преимуществом представляемого метода является возможность комплексного воздействия различных видов физического воздействия на твердое тело с целью его наноструктурирования, встречающихся в уже известных способах, как правило, по отдельности: электронная бомбардировка, плазменные струи, ударные волны, электромагнитные излучения, давления со сдвигом, высокие температуры. Такие воздействия на диспергируемые материалы и формирующиеся дисперсии протекает в один и тот же момент времени, благодаря быстротечности процесса ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с) [5].

Поэтому целью настоящей работы является получение и изучение фазового состава и морфологии бинарных металлических систем серебра и олова в условиях электроискрового диспергирования.

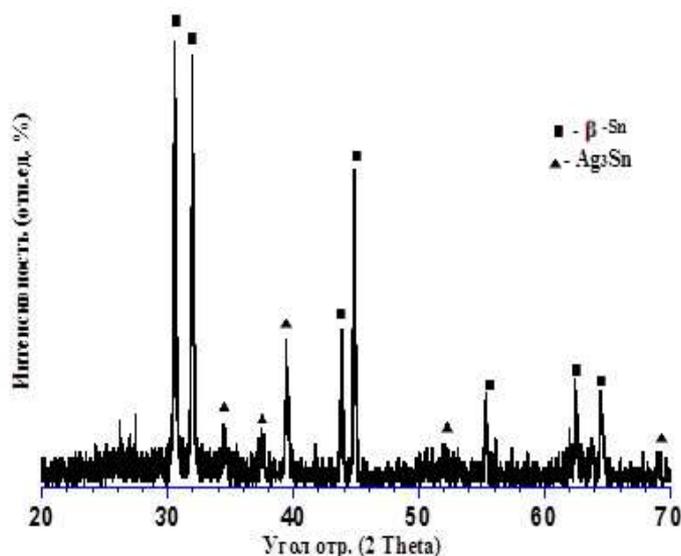
**Материал и методы исследования.** Для получения дисперсных продуктов при электроискровом диспергировании использована лабораторная установка, где искровой разряд создается с помощью RC-генератора. Искровой разряд получен при емкости конденсатора 2 мкФ. Один из электродов представляет собой стержень из серебра, а второй из олова. В качестве жидкой среды мы использовали этиловый спирт.

Дисперсии, полученные в условиях искрового разряда, собираются на дне реактора. Осадок от жидкости отделяли декантацией. Полученный продукт промывается, затем высушивается в сушильном

шкафу при 70–80°C.

Фазовый состав дисперсий изучен методами рентгенофазового и электронномикроскопического анализа. Дифрактограммы снимались на дифрактометре RINT-2500 HV на медном отфильтрованном излучении, микрофотографии снимались на эмиссионном сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM-7600F.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Дифрактограмма продуктов совместного электроискрового диспергирования серебра и олова в спирте, показана на рисунке 1, а результаты обработки дифрактограммы в таблице 1.



**Рис. 1.** Дифрактограмма продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и олова в этиловом спирте.

Результаты анализа дифрактограммы на рисунке показали, что продукт состоит из  $\beta$ -Sn и  $Ag_3Sn$ .

В системе Ag-Sn существуют твердые растворы на основе компонентов Ag и Sn в виде соединений  $\zeta$ - ( $Ag_5Sn$ ) и  $\epsilon$ - ( $Ag_3Sn$ ). Фаза  $\epsilon$ -  $Ag_3Sn$  образуется по перитектической реакции  $\zeta + \zeta = \epsilon$  при температуре 480 °C и содержании -25% Sn (ат.), область гомогенности соответствует 23,7–25% (ат.) Sn. Эвтектика  $\epsilon$ -  $Ag_3Sn + Sn$  образуется при температуре 221°C и содержит 96,2% (ат.) Sn [6].

Таблица 1

Результаты анализа дифрактограммы продукта совместного электроискрового диспергирования серебра и олова в этаноле

№	Экспериментальные данные				
	$2\theta$	I	d, Å	Ag <sub>3</sub> Sn hkl	$\beta$ -Sn hkl
1.	30,7	97	2,912		200
2.	32	100	2,797		101
3.	34,5	14	2,599	110	
4.	37,54	13	2,396	002	
5.	39,48	34	2,282	111	
6.	43,88	36	2,063		220
7.	44,92	73	2,018		211
8.	51,92	10	1,761	112	
9.	55,28	19	1,662		301
10.	62,44	25	1,487		112
11.	64,52	22	1,444		321
12.	69	7	1,361	113	

По литературным данным [7] во всех сплавах Ag-Sn присутствует диоксид олова и металлическое серебро. Поскольку в присутствии кислорода образуется высокопористая структура в расплаве Ag-Sn за счет поглощения кислорода серебром. Поэтому с увеличением концентрации в сплаве серебра повышается количество поглощенного кислорода. При определенном содержании серебра в сплаве количество поступающего с ним кислорода становится столь велико, что происходит катастрофическое окисление сплава. Такое явление реализуется в том случае, когда система превращается в пористый слой, не обладающий защитными свойствами.

Мы предполагаем, что отсутствие оксидов серебра и олова в дисперсиях связано с тем, что температурах, развиваемых в околоискровом пространстве разложение молекул этилового спирта с образованием различных углеродных структур, которые могут сформировать защитный слой на поверхности частиц Ag<sub>3</sub>Sn, предотвращая окисление частиц серебра и олова.

Методом сканирующей электронной микроскопии были изучены морфология и размеры частиц серебра и олова. Микрофотография продукта совместного диспергирования серебра и олова была подвергнута анализу с использованием программы. По результатам такого анализа построена гистограмма распределения частиц по размерам в полученном образце.

Пристальное обозрение СЭМ-снимка (рис. 2) показало, что частицы в образце имеют сферическую форму и размеры от 20 до 100 нм, преобладающими являются частицы с размерами 30-60 нм. Таким образом, сканирующая электронная микроскопия позволила установить, что при совместном диспергировании серебра и олова формируются частицы нанодиапазона.

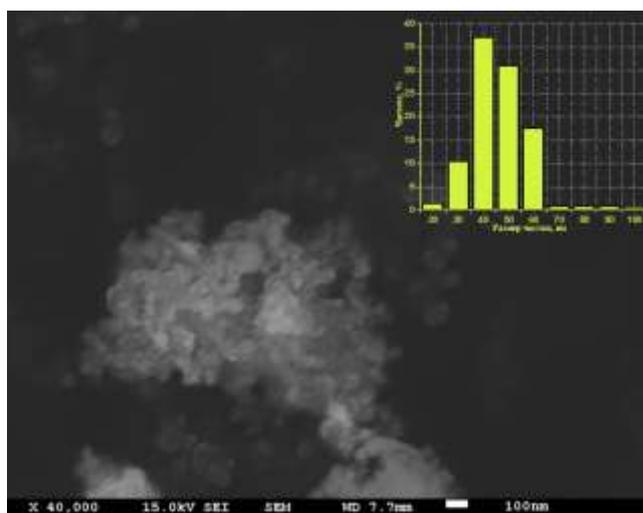


Рис. 2. СЭМ-снимок и гистограмма распределения частиц в дисперсии, получено при электроискровом совместном диспергировании серебра и олова в этаноле.

В таблице 2 приведено содержание металлов в составе продуктов совместного электроискрового диспергирования серебра и олова в этаноле. Это содержание определено на основе расхода электродов при диспергировании. Расход электродов устанавливался взвешиванием электродов до и после процесса.

Таблица 2

**Содержание металлов в составе продуктов  
совместного электроискрового диспергирования  
серебра и олова в этаноле**

Металлы	Содержание металлов		
	в г	в масс. %	в атом. %
Серебро	0,325	25,27	26,79
Олово	0,973	74,73	73,21

Из таблицы 2 видно, что в составе продукта содержание серебра по массе составляет 25,27% (в массе), а содержание олова составляет 74,73% (в массе). Это указывает на то, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и олова содержание олова значительно выше, чем его должно быть в  $Ag_3Sn$ . Такое мы связываем с более низкой температурой плавления олова, из-за чего происходит дополнительный съем олова, который кристаллизуется с образованием наночастиц  $\beta$ -Sn.

В работе [8] показано, что ликвидус кристаллизации соединения  $Ag_3Sn$  соответствует концентрации серебра менее 50,4 ат.% а для соединения  $Ag_5Sn$  он лежит в области концентраций серебра 50,4-80,5 ат.%. т.е. в том интервале, где протекает интенсивное окисление сплава Ag-Sn.

При совместном диспергировании серебра и олова в среде этанола мы наблюдаем избыток олова: Ag (26,79%): Sn(73,21), т.е. количество атомов олова больше чем атомов серебра (табл. 2). Благодаря этому серебро полностью связывается оловом. Это подтверждается и тем, что на дифрактограмме образца не

обнаружено дифракционных линий, характерных для чистого серебра.

Таким образом, было установлено, что при совместном электроискровом диспергировании серебра и олова в этаноле, формируются наночастицы  $Ag_3Sn$  и  $\beta$ -Sn. На основе электронного микроскопического анализа показано, что полученные наночастицы имеют сферическую форму, а их размеры составляют от 30 до 140 нм с преобладанием частиц с размерами 30-60 нм.

**Литература:**

1. Calagua A., Alarcon H., Paraguay F., Rodriguez J. Synthesis and characterization of bimetallic gold-silver core-shell nanoparticles: a green approach. *Advances in nanoparticles*. 2015. vol. 4. P. 116-121. DOI: 10. 4236/ anp. 2015. 44013.
2. Сатывалдиев А.С., Асанов У.А. Электроэрозионный синтез соединений переходных металлов. - Бишкек: КГНУ, 1995. - 187 с.
3. Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. - Бишкек, 2001. - 380 с.
4. Асанов У.А. Физико-химические процессы в плазме искрового разряда, создаваемого в жидких диэлектриках. - 2-е изд., доп. - Бишкек, 2001. - 403 с.
5. Лазаренко Б.Р. Лазаренко Н.И. Электрическая эрозия металлов. М.-Л., Госэнергоиздат, 1944. - 28 с.
6. Диаграммы состояния двойных металлических систем. / Справочник: в 3 томах. - Т.1 / Под. общей редакцией Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996. - 992 с.
7. Денисова Л.Т., Биронт В.С., Денисов В.М., Зеер Г.М., Осипович Т.В., Кирик С.Д. О катастрофическом окислении расплавов Ag-Sn. // *Journal of Siberian Federal University, Engineering & Technologies* 2009, Vol. 3, №2. - P. 283-293.
8. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. - М.: Металлургия, 1976. - 376 с.