

УДК 621.762:544.47

Т. Е. ЕВТУХОВА¹, В. Е. РОМАНЕНКОВ¹, Д. И. КЛЕВЧЕНЯ¹, Н. А. АФАНАСЬЕВА¹,
С. Ф. ТИХОВ², Е. Е. ПЕТЮШИК³, Т. И. ПИНЧУК³

ПОРИСТЫЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: rom52@mail.ru,

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия,
e-mail: tikhov@catalysis.ru,

³Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: pet65@bk.ru

Методом количественного стереологического анализа исследовано влияние длительности процесса механического активирования на морфологию и дисперсность частиц композитного порошка состава Cu–13 мас.% Al. Установлено, что интенсивное механическое разрушение частиц и увеличение дисперсности порошка непосредственно связано с формированием хрупкого интерметаллида Cu₉Al₄. Исследованы гидравлические характеристики пористых элементов для каталитических мембран, полученных методом гидратационного твердения композитного порошка Cu–13 мас.% Al в виде слоя толщиной 80–100 мкм на пористых титановых дисках. Установлено, что средний размер пор и коэффициент проницаемости немонотонно зависят от размера частиц порошка.

Ключевые слова: механохимическая активация, дисперсность, пористый композит.

T. Y. YAUTUKHOVA¹, V. Ye. ROMAMENKOV¹, D. I. KLEVCHENYA¹, N. A. AFANASYEVA¹, S. F. TIKHOV²,
Y. Y. PIATSIUSHYK³, T. I. PINCHUK³

POROUS COMPOSITE FOR HETEROGENEOUS CATALYSIS

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

²Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia,
e-mail: tikhov@catalysis.ru,

³Powder Metallurgy Institute of NAS the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: pet65@bk.ru

A effect of the duration of mechanochemical activation process on morphology and particle size distribution of composite powder Cu–13 mass% Al has been investigated by quantitative stereological analysis. It has been found that intensive mechanical failure of particles and increased powder dispersion is directly related to the formation of brittle Cu₉Al₄ intermetallic. Hydraulic characteristics of porous elements for catalytic membranes obtained by hydration hardening of composite powder Cu–13 mass% Al in the form of an 80–100 μm thick layer on porous titanium discs have been investigated. It was established that the average pore size and permeability coefficient nonmonotonically depend on the particle size of the powder.

Keywords: mechanochemical activation, particle size, porous composite.

Применение проницаемых неорганических мембран в каталитических мембранных реакторах (КМР) в последние два десятилетия является предметом многочисленных научных исследований [1–3]. Для повышения селективности КМР с помощью различных технологических приемов на поверхность макропористой подложки наносят тонкий слой с микро- или нанопорами и формируют мембранные слои различного функционального назначения с требуемыми каталитическими свойствами. Наиболее распространенные материалы таких КМР – оксиды алюминия или кремния.

Многие химические процессы (например, парциальное окисление метана в синтез-газ, паровая конверсия углеводородов, полное окисление (сжигание топлив) и т.д.) характеризуются интенсивным теплообменом. Для создания технологий на их основе требуется новое поколение но-

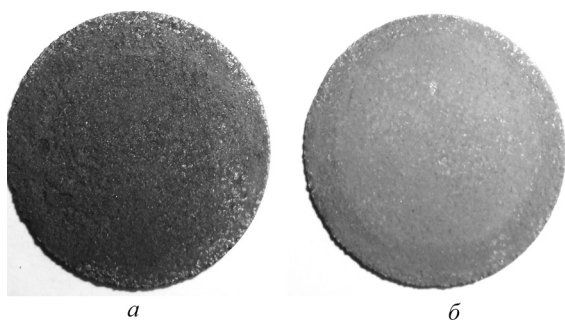


Рис. 1. Пористые элементы КМР для исследования гидравлических характеристик: *a* – титановый диск; *б* – диск с нанесенным слоем порошка состава Cu–Al

композиционных порошков составов Co–Al, Fe–Al, Cu–Al, Cr–Al, из которых в гидротермальных условиях синтезированы пористые композиционные материалы и на их основе исследовали комплекс текстурных, механических, термических и каталитических свойств.

В настоящей статье представлены результаты исследования влияния морфологии и дисперсности частиц МА порошка состава Cu – 13 мас.% Al, синтезированного в Институте катализа СО РАН (РФ, г. Новосибирск), на гидравлические характеристики КМР. Механохимически активированные порошки получали из смеси дисперсного алюминия ПАП-2 (ГОСТ 5494–95, РФ) с частицами пластинчатой формы и порошка меди марки ПМС-1 (ГОСТ 4960–2009, РФ) с частицами дендритной формы в планетарной мельнице-активаторе серии АГО или АПФ при различной длительности процесса МА [4–6]. Для определения гидравлических характеристик КМР порошок в виде тонкого слоя наносили из суспензии и методом гидратационного твердения формировали в газопаровой смеси на пористых подложках в форме диска диаметром 30 мм и толщиной 3 мм. Диски изготовлены в Институте порошковой металлургии НАН Беларуси методом порошковой металлургии из порошка титана марки ТПП-5 с размером частиц 0,4–0,63 мм (ТУ1791-449-05785388–99, Березняки, «Ависма», РФ). Они имели следующие характеристики пористой структуры: пористость 42%, коэффициент проницаемости $(15–17) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$, максимальный размер пор 70 мкм и средний размер пор 55 мкм. Размеры пор элементов КМР (рис. 1) определяли методом вытеснения из них этанола по ГОСТ 26849–86, а коэффициент газопроницаемости – по ГОСТ 25283–93.

сителей и катализаторов, обладающих повышенными прочностью и теплопроводностью. Рост термической стабильности пористых керамико-металлических композитов с металлической компонентой возможен при использовании порошкообразных металл-алюминиевых систем, устойчивых к окислению и обладающих высокой температурой плавления. Эффективным способом получения таких металлических порошков в настоящее время является механохимическая активация (МА) смесей металлов с алюминием в планетарных мельницах. Авторы [4–6] на основе метода МА разработали технологию получения

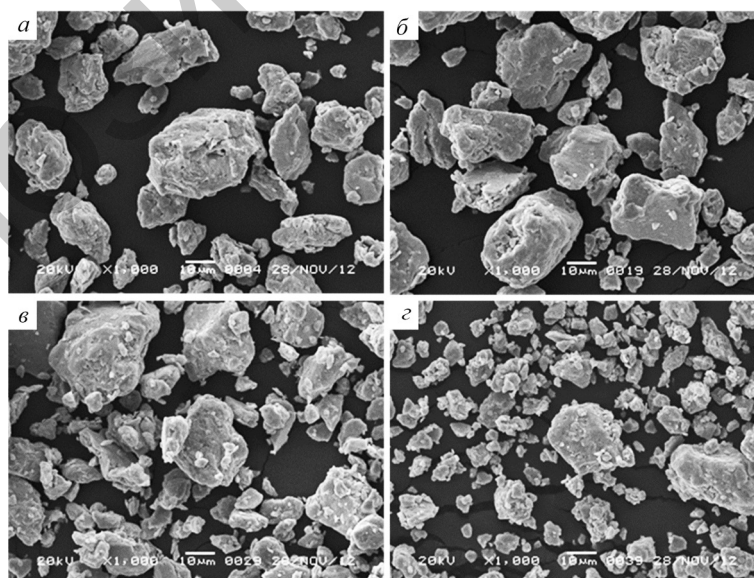


Рис. 2. Морфология частиц порошка Cu–13 мас.% Al в зависимости от продолжительности МА (*a*, *б*, *в*, *г* – 3, 6, 9, 12 мин соответственно), $\times 1000$

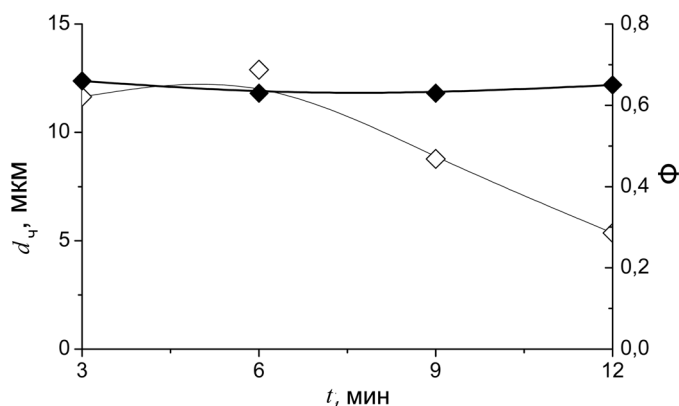


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц и фактора формы частиц МА порошка Cu–13 мас.% Al от продолжительности МА (♦ – фактор формы; ◇ – средний размер частиц)

Частицы исходного порошка Cu–13 мас.% Al (рис. 2) имеют неправильную форму, на их поверхности можно наблюдать более мелкие частицы, соединенные с крупными частицами в процессе МА. Поверхность некоторых частиц содержит микроплощадки – следы пластического деформирования в планетарной мельнице.

Значительный интерес представляет статистический анализ распределения частиц порошка по размерам в зависимости от времени МА (рис. 4), поскольку позволяет установить некоторые закономерности формирования частиц в условиях непрерывной холодной сварки, образования хрупких интерметаллидов (таблица) и их влияния на процесс механического разрушения частиц композитного порошка.

На начальной стадии МА (3 мин) порошок содержит частицы практически всех размерных диапазонов: (0–4) мкм – 17,50 %; (4–8) мкм – 27,50%; (8–12) мкм – 15,00 %; (12–16) мкм – 10,00%; (16–20) мкм – 12,50 %; (20–24) мкм – 12,50 %. Количество частиц размерами (24–40) мкм не более 5 %. При МА до 6 мин количество мелких частиц уменьшается (0–4) мкм – 11,43 %; средних по

На рис. 3 приведены результаты количественного стереологического анализа геометрии частиц порошка Cu–13 мас.% Al в зависимости от времени МА (исследования проводили в Институте порошковой металлургии НАН Беларуси с помощью программного комплекса обработки и анализа СЭМ-изображений «Autoscan», разработанного НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, г. Минск). Фактор формы частиц (Ф) не зависит от продолжительности процесса МА. В то же время после 6 мин МА незначительный рост среднего размера части порошка ($d_{ср}$) прекращается и происходит его уменьшение более чем в два раза.

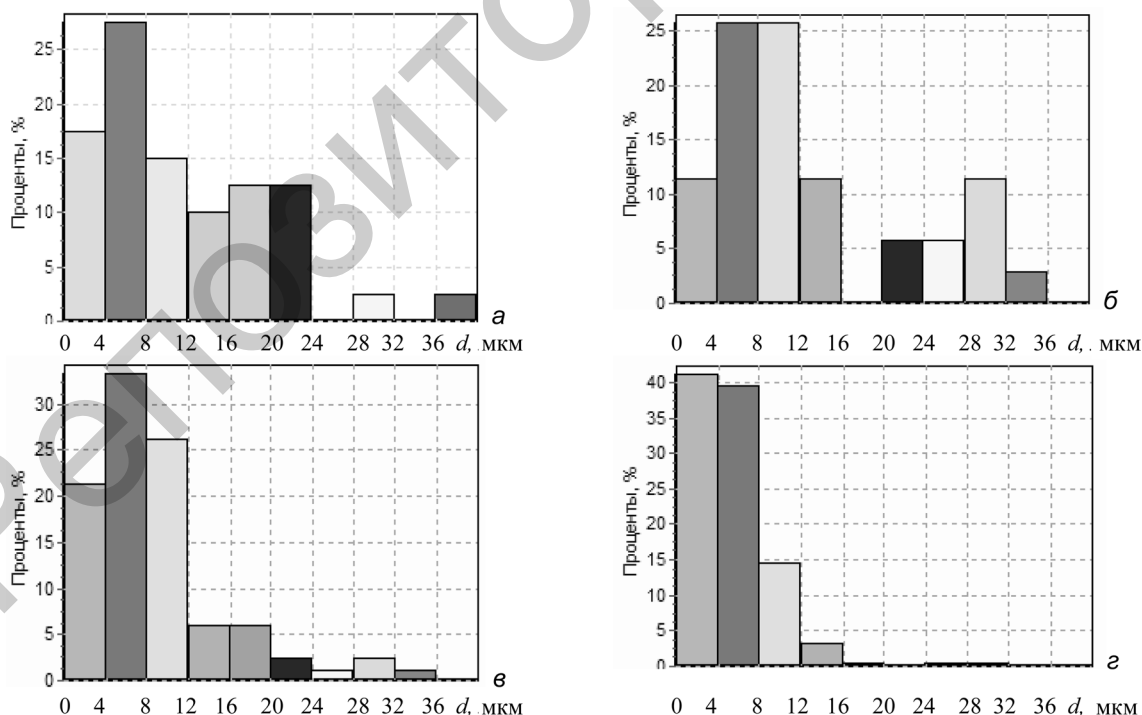


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц порошка Cu–13 мас.% Al по размеру (а, б, в, г – 3, 6, 9, 12 мин МА соответственно)

Состав фаз пористого элемента Ti/Cu–Al в зависимости от продолжительности МА порошка Cu–13 мас.% Al (картотека ASTM)

Время МА, мин	Cu, %	Cu ₉ Al ₄ , %	Cu ₂ O, %
3	33	25	4
6	16,5	23	3,5
9	41	23	9
12	28	39	33

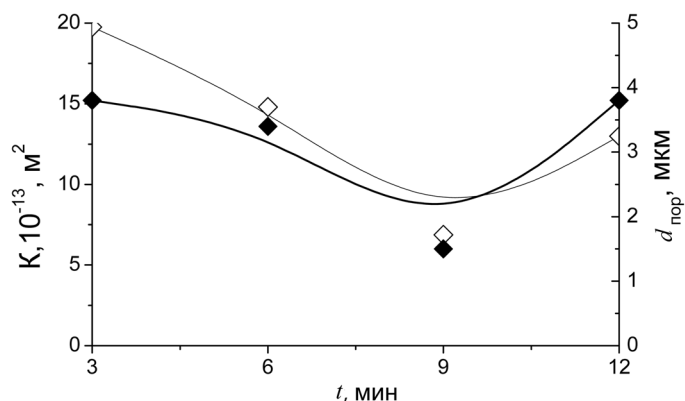


Рис. 5. Зависимость коэффициента проницаемости (K) и среднего диаметра пор пористого элемента от продолжительности МА порошка Cu–13 мас.% Al (♦ – $d_{\text{пор}}$; ◇ – коэффициент проницаемости)

размеру частиц увеличивается (4–8) мкм – 25,71 %; (8–12) мкм – 25,71 %; (12–16) мкм – 11,43 %, также увеличивается количество крупных частиц (16–40) мкм до 25 %. Затем после 9 мин МА происходит увеличение содержания мелких частиц (0–4) мкм – 21,43 %; (4–8) мкм – 33,33 %; (8–12) мкм – 26,19 %. При этом общее количество частиц в диапазоне (12–40) мкм примерно 21 %. Больше увеличение мелких частиц происходит после 12 мин МА: (0–4) мкм – 41,15 %; (4–8) мкм – 39,58 %; (8–12) мкм – 14,58 %. Общее содержание частиц, имеющих размеры от 12 до 40 мкм, не превышает 5 %.

Изменение дисперсности порошка связано с кинетикой формирования интерметаллида Cu₉Al₄, резкое увеличение содержания которого в композите (таблица) наблюдается после 6 мин процесса МА. Увеличение содержания хрупкого интерметаллида приводит к интенсивному механическому разрушению части порошка Cu–13 мас.% Al и увеличению до 95 % доли частиц в диапазоне от 0 до 12 мкм.

Размеры пор и коэффициент проницаемости композита из порошка Cu–13 мас.% Al зависят от размера частиц порошка, который в свою очередь зависит от времени МА. Однако, как показали результаты исследования гидравлических свойств (рис. 5), размер пор и коэффициент проницаемости имеют немонотонную зависимость от времени МА.

Минимальные значения K и $d_{\text{пор}}$ при 9 мин МА, вероятно, обусловлены определенным соотношением крупных и мелких частиц, обеспечивающим их плотную упаковку при нанесении порошка из суспензии на поверхность титановой подложки.

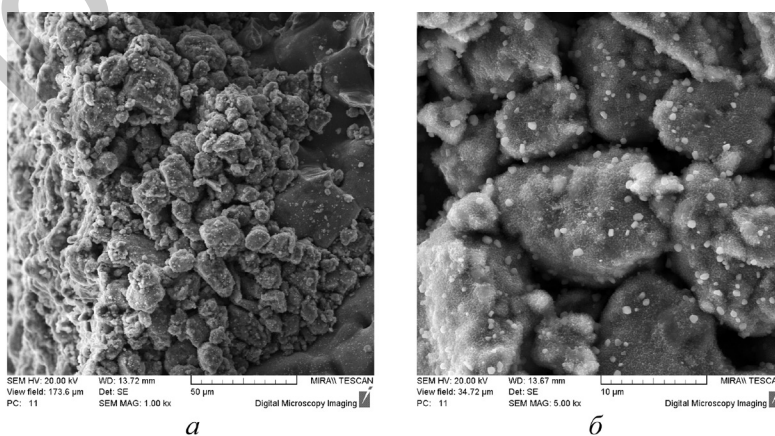


Рис. 6. СЭМ-фотографии мембранного слоя Cu–13 мас.% Al на титановой подложке (12 мин МА): а – $\times 1000$; б – $\times 5000$

Толщина мембранного слоя на титановой подложке составляет примерно 80–100 мкм (рис. 6, *а*), при этом материал заполняет поверхностные поры подложки. Слой состоит из частиц порошка Cu–Al, соединенных фазовыми контактами (рис. 6, *б*).

В процессе гидратационного твердения частицы порошка Cu–Al покрылись слоем наночастиц гидроксида алюминия (рис. 6, *б*), обеспечивающих формирование механической прочности и адсорбционно-структурных свойств материала. Данная структура характерна для промышленных порошков алюминия, подвергнутых процессу твердения при наличии ингибитора кристаллизации [7].

Список использованной литературы

1. Мембраны и нанотехнологии / В. В. Волков [и др.] // Рос. нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 11. – С. 67–99.
2. Оптимизация свойств неорганических каталитических мембран с использованием нанотехнологии молекулярного наслаивания / А. А. Малыгин [и др.] // Рос. нанотехнологии. – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 5–10.
3. Influence of geometrical and operational parameters on the performance of porous catalytic membrane reactors / H. C. Aran [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 207/208. – P. 814–821.
4. Design of Al₂O₃/CoAlO/CoAl Porous Ceramometal for Multiple Applications as Catalytic Supports / A. S. Andreev [et al.] // Advanced Materials Research. – 2013. – Vol. 702. – P. 79–87.
5. Properties of porous FeAlO_y/FeAl_x ceramic matrix composite influenced by mechanical activation of FeAl powder / V. V. Usoltsev [et al.] // Bull. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 36, N. 7, December. – P. 1195–1200.
6. Preparation of porous ceramometal composite bodies 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.
7. Романенков, В. Е. Физико-химические основы гидратационного твердения порошковых сред / В. Е. Романенков, Е. Е. Петюшик. – Минск: Беларуская навука, 2012.

Поступила в редакцию 02.04.2015