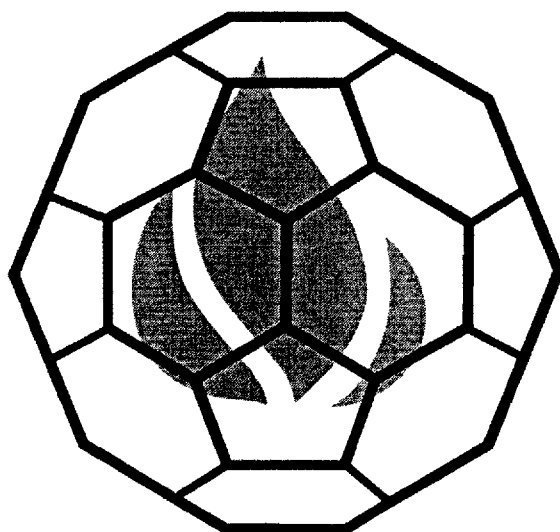


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
УДМУРТСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕЗОСКОПИЯ



Том 13, № 1

Ижевск-2011

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ С УГЛЕРОДОМ

НИКОНОВА Р.М., ПОЗДЕЕВА Н.С., ЛАДЬЯНОВ В.И.

Физико-технический институт УрО РАН, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова. 132

АННОТАЦИЯ: Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, металлографии и измерением микротвердости изучены особенности механохимического синтеза (МС) нанокompозитов Cu-C (5 и 25 ат.% C) в шаровой планетарной мельнице. В качестве углерода рассматривались различные его аллотропные формы: графит, нанотрубки, фуллериты. В зависимости от применяемой формы углерода наблюдается разный механизм деформации частиц Cu, о чем свидетельствуют их форма, дисперсность, значение микротвердости. В образцах с меньшим содержанием углерода (5 ат.%) наблюдаемые отличия более существенны.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: механохимический синтез, нанокompозиты, медь, графит, фуллериты, многослойные нанотрубки.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозитное модифицирование металлов и сплавов является одним из перспективных направлений в разработке материалов нового поколения. При этом рассматриваются несколько подходов для их получения, к которым относятся, например, получение прочных пленочных покрытий при совместном осаждении Me и углерода, применение сверхвысоких деформаций при равноканальном воздействии и в наковальнях Бриджмена. Перспективной технологией также является механический размол в высокоэнергонапряженных мельницах. Использование механохимического синтеза в некоторых случаях позволяет получить пересыщенный твердый раствор углерода в металлах, которые при обычных условиях неактивны к углероду. Методом механоактивации в работах [1 - 4] показана возможность получения пересыщенного твердого раствора углерода в меди (в качестве углерода использовался графит). При этом растворимость углерода по разным данным увеличивается до 25 ат.% C [1], 28,5 ат.% C [2].

Цель настоящей работы - исследование особенностей механохимического синтеза (МС) нанокompозитов системы Cu-C с различными аллотропными формами углерода: графитом C_g, фуллеритами C_{60/70}, углеродными нанотрубками C_{УНТ}.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для МС использовали смесь порошков меди марки ПМА ПМС-2 (99,5 %) и углерода (5 и 25 ат.% C). В качестве углеродных материалов выбраны порошки смеси фуллеритов C_{60/70} (смесь с преимущественным содержанием C₆₀, ~18% C₇₀, ~1 % высших фуллеренов, полученная по стандартной методике Кретчера-Хуффмана с последующей экстракцией из раствора толуола), графита C_g марки ОСЧ-2 и многослойных углеродных нанотрубок C_{УНТ} (производитель УНМ «Таунит», ТГТУ, г. Тамбов). Смешанные исходные порошки меди и углерода механоактивировали (МА) в течение различных времен в шаровой мельнице АГО-2С. Барабаны, выполненные из закаленной нержавеющей стали 40Х13, наполнялись смесью порошков массой 30 г и шарами диаметром 8 мм (сталь ШХ15) общей массой 170 г. При этом мощность составляла 28,1 Вт. Механическое сплавление (МС) проводили в инертной среде (P_{ат} = 0,1 МПа). Через определенные промежутки времени процесс МС прерывали и отбирали для анализа некоторое количество порошка (~0,5 г), максимальное время механического измельчения составляло 24 ч.

Применяемые методы исследования изменений структуры образцов после активации - рентгеноструктурный анализ (BRUKER D8 ADVANCE, ДРОН-6, CuK α излучение).

оптическая металлография, растровая электронная микроскопия и измерения микротвердости. Расчеты изменения субструктуры меди выполнены из анализа профиля рентгеновских дифракционных линий 2-х порядков отражений от линий (111) и (222) с использованием аппроксимирующей функции Фойгта. Параметр решетки меди рассчитан по дальней дифракционной линии (222) с использованием пакета программ MISA. Для металлографического анализа полученные образцы заливались эпоксидной смолой, затем изготавливался шлиф. Микроструктуру металла исследовали на микроскопе Neohpot 21 с возможностью вывода изображения на цифровой фотоаппарат и растровом электронном микроскопе Philips SEM 515¹.

Измерения микротвердости отдельных частичек Cu осуществляли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г (глубина проникновения индентора 2,20 – 2,46 мкм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что в процессе синтеза меди с различными формами углерода в исходной смеси наблюдается разный механизм деформации частиц Cu, что проявляется в существенных отличиях текстурованности образцов и кинетики измельчения кристаллитов (форма и дисперсность). При этом в образцах с меньшим содержанием углерода (5 ат.%) наблюдаемые отличия более существенны. Уже после МА в течение 30 мин частицы смеси Cu + 5 ат.% C_g приобретают чешуйчатую форму, а после 60 мин размолла наблюдается еще большая их коагуляция и частицы приобретают форму шара (рис. 1). При этом образец с 5 ат.% C_{60/70} сохраняет мелкодисперсную равноосную форму, с увеличением времени механического воздействия увеличивается их дисперсность.

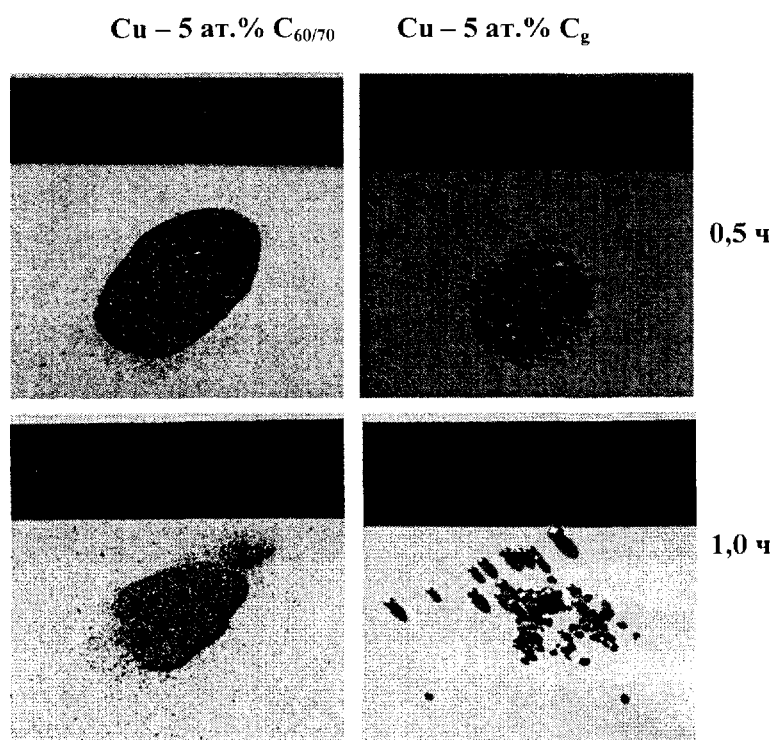


Рис. 1. Общий вид образцов Cu – 5 ат.% C после разных времен механоактивации

До 2 ч механического измельчения частицы Cu в зависимости от используемого углерода имеют разную форму - равноосных порошков, шариков и чешуек для смесей с C_{60/70}, C_g и C_{УНТ}, соответственно. При дальнейшем размолле все три системы Cu-C_{60/70}, Cu-C_g и Cu-C_{УНТ} выравниваются и после 8 ч МА частицы меди приобретают шаровидную форму.

¹Исследования на РЭМ выполнены совместно с к.ф.-м.н. Пушкаревым Б.Е., ФТИ УрО РАН.

Соответственно, все три сравниваемые системы Cu-C имеют различную величину микротвердости. На рис. 2 представлены результаты измерения микротвердости частиц Cu после 2-х часов МА. Микротвердость исходной меди из-за высокой ее дисперсности измерить не удалось. Видно, что наибольшей микротвердостью после 2 ч МА характеризуется композит Cu-C_g – H₂₀ = 1560 МПа, для составов Cu- C_{60/70} эта величина составляет 1200 и Cu-C_{уИТ} – 1400 МПа. Различная величина микротвердости частиц меди указывает на разную кинетику упрочняющего воздействия анализируемых форм углерода (C_g, C_{60/70} и C_{уИТ}).

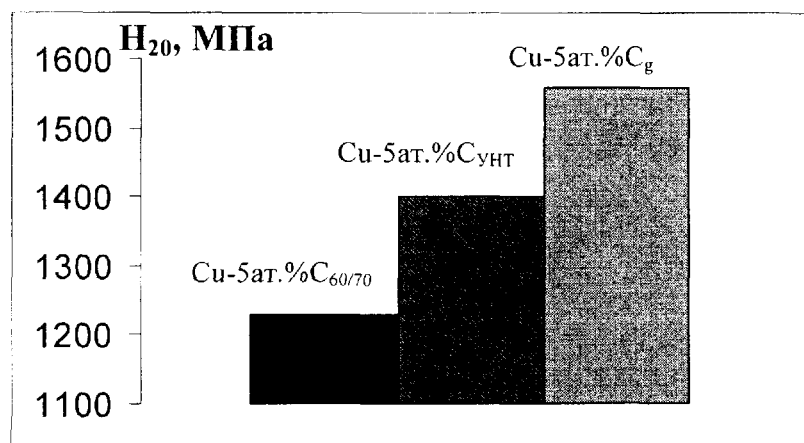


Рис. 2. Микротвердость образцов Cu + 5 ат.% C

При 25 ат.% C полученные композиты отличаются, главным образом, средним размером частиц (рис. 3, 4). На рис. 3 представлены металлографические изображения частиц исходной меди (а) и порошков, полученных после 2 ч МА с различными формами углерода (б - г). Видно, что при МА меди с углеродом (б-г) наблюдается измельчение частиц меди. При этом кинетика их измельчения различна при применении различных форм углерода. Наименьший размер частиц меди наблюдается после ее МА с C_{60/70} и составляет 1 - 4 мкм (б). Для составов с C_g и C_{уИТ} средний размер частиц несколько больше и составляет 5 и 9 мкм, соответственно.

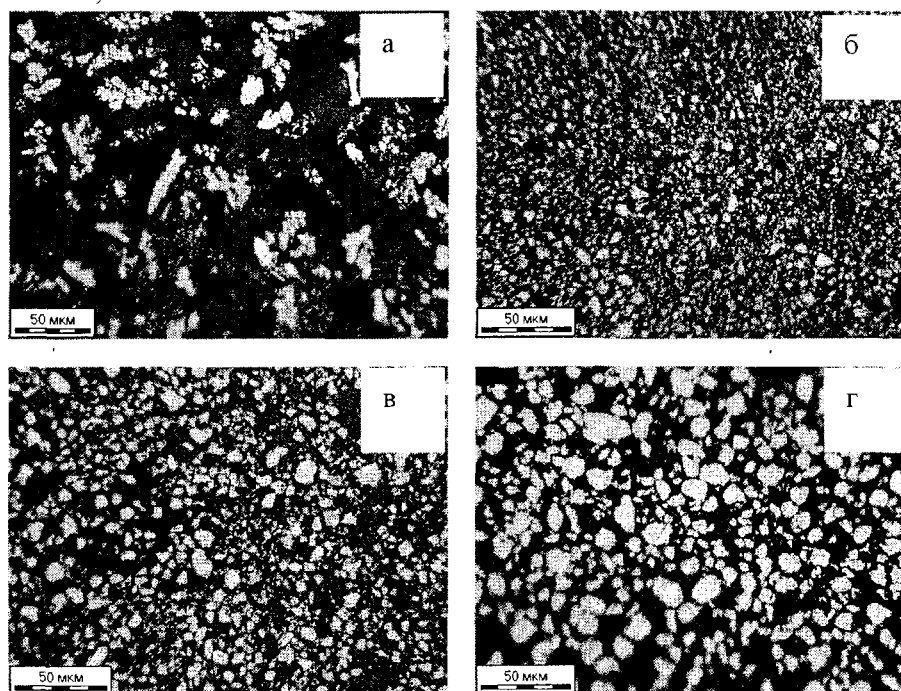


Рис. 3. Общий вид МС порошков: исходная медь (а) и системы Cu+25 ат.% C после МА в течение 2 ч, где C – C_{60/70} (б), C_g (в) и C_{уИТ} (г)

Фрактографические изображения МС-х порошков Cu - 25 ат.% C_g после измельчения в течение 2 и 7,5 ч представлены на рис. 4. После 2 ч МА (а) в смеси наряду с крупными частицами наблюдаются и более мелкие. С увеличением длительности размола до 7,5 ч (б) размер частиц выравнивается и в системе остаются только частицы с большим размером (5 - 10 мкм).

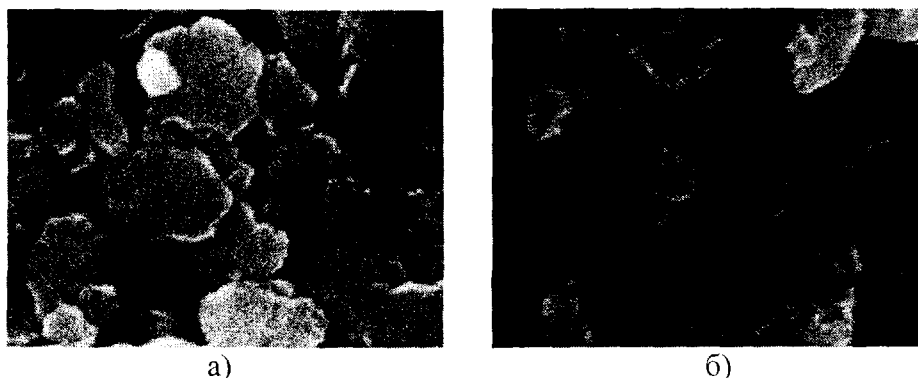


Рис. 4. РЭМ - изображения нанокompозитных порошков частиц Cu – 25 ат% C_g после 2 ч (а) и 7,5 ч (б) размола, ×20 000

Рентгеноструктурные исследования показали, что при механоактивации Cu-C (независимо от аллотропной формы углерода) с увеличением длительности размола наблюдается рост уровня микроискажений ($\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$) в решетке меди (рис. 5, а), уменьшение размера блоков когерентного рассеяния $\langle L \rangle$ (ОКР, рис. 5, б) и увеличение параметра решетки меди a (рис. 5, в). Видно, что кинетика изменения среднего размера кристаллитов (ОКР), полученного из анализа профиля дифракционных линий меди, в зависимости от типа углеродной добавки различна. Для фуллеренсодержащих образцов уже при МС в течение 1 ч наблюдается резкое падение среднего размера кристаллитов $\langle L \rangle$ от более чем 500 нм до 18 нм, тогда как в C_{унт}-содержащем образце $\langle L \rangle$ уменьшается до той же величины в течение 2 ч. По скорости формирования нанокристаллической структуры в процессе МС система Cu-C_g занимает промежуточное положение. В интервале от 2 до 12 ч максимальное измельчение наблюдается для системы Cu-C_{60/70}, при больших временах МА величина $\langle L \rangle$ возрастает и соответствует Cu-C_g и Cu-C_{унт}. Известно [5], что указанное время (12 ч МА) при аналогичном режиме МА C_{60/70} является необходимым для полного разрушения фуллеритов. Это указывает на то, что пока фуллериты сохраняют свою структуру, кинетика МС Cu-C_{60/70} отличается от других образцов. После разрушения структуры фуллеритов система ведет себя как Cu-C_g и Cu-C_{унт}.

Наблюдаемый рост параметра решетки (рис. 5, в), вероятно, вызван деформационным растворением углерода и, как следствие, образованием пересыщенного твердого раствора (ПТР) углерода в меди. Кинетика образования твердого раствора определяется количеством и формой углерода, а также временем МА. При МС более 4 ч для систем Cu-C_{60/70} и Cu-C_g наблюдается падение величины параметра решетки меди, обусловленное, вероятно, распадом ПТР, при этом проявляется значительный разброс данных. Наибольшее значение параметра решетки наблюдается при достижении минимальных значений $\langle L \rangle$ меди, что значительно облегчает сегрегацию углерода к межзеренным границам. Движущей силой образования ПТР может быть запасенная избыточная энергия когерентных границ Cu-C, образующихся при 1 - 3 ч МС.

Для определения механизма, кинетики и термодинамики образования пересыщенного твердого раствора углерода в меди при механическом сплавлении Cu-C, выявления роли формы углерода в различном поведении меди необходимо проведение дополнительных специальных исследований с привлечением ДСК, РЭФС- методов.

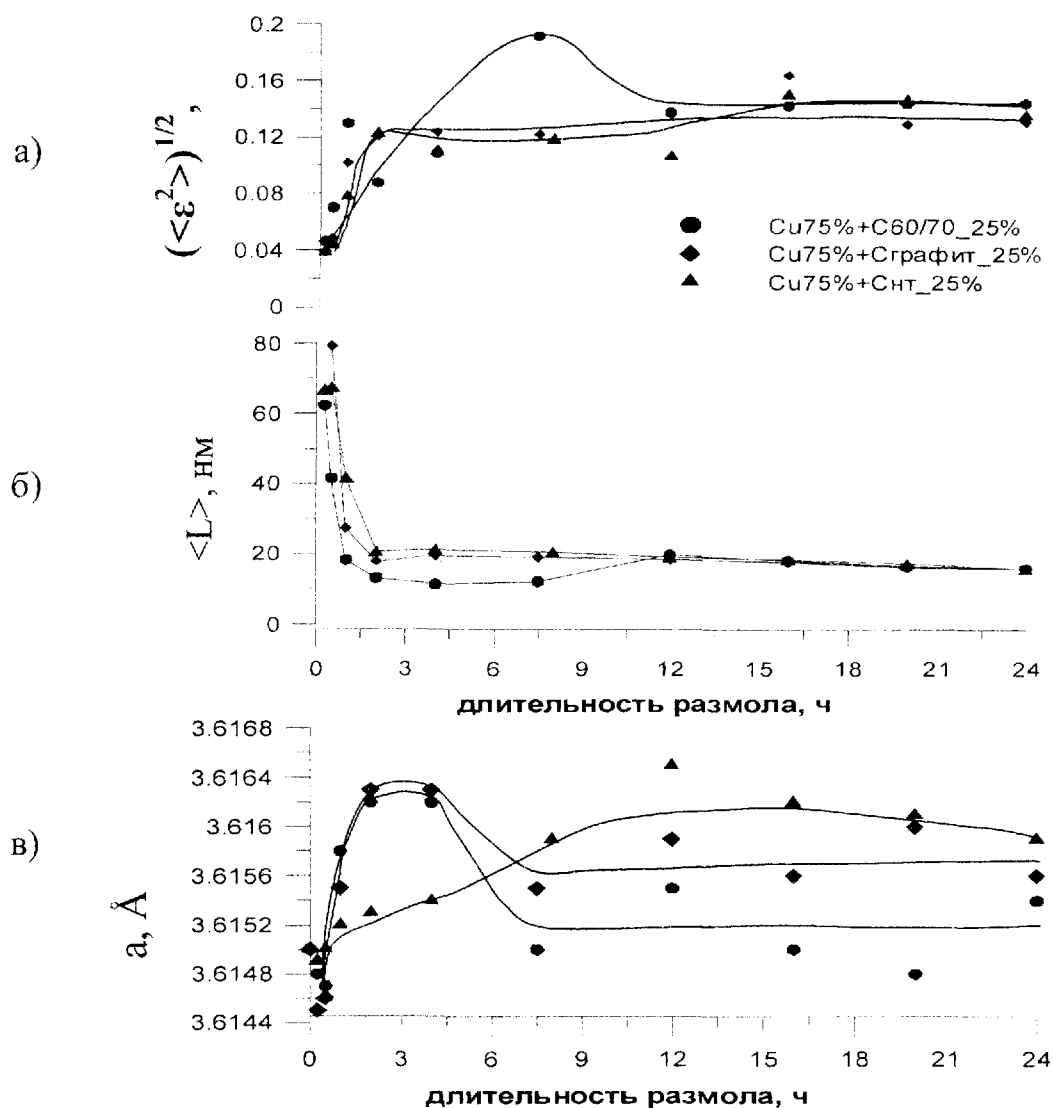


Рис. 5. Влияние длительности размола на уровень микронсажений ГЦК фазы $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (а), размер блочной структуры $\langle L \rangle$ (б) и параметр решетки меди a (в)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, металлографии и измерением микротвердости изучены особенности МС в шаровой планетарной мельнице нанокмозитов Cu-C (5 и 25 ат.% C). В качестве углерода рассматривались различные его аллотропные формы: графит (C_g), нанотрубки ($C_{нТ}$), фуллериты ($C_{60/70}$). Исследования показали, что в процессе синтеза меди с различными формами углерода в исходной смеси наблюдается разный механизм деформации частиц Cu, что проявляется в существенных отличиях их формы и дисперсности. При этом в образцах с меньшим содержанием углерода (5 ат.%) отличия более существенны. Наибольшей микротвердостью характеризуется композит Cu-C_г-H₂O = 1560 МПа, для составов Cu-C_{60/70} - 1200 и Cu-C_{нТ} - 1400 МПа. Различная величина микротвердости частиц меди указывает на разную кинетику упрочняющего воздействия анализируемых форм углерода (C_g , $C_{60/70}$ и $C_{нТ}$). С увеличением длительности размола наблюдается рост уровня микронсажений, уменьшение размера ОКР и увеличение параметра решетки меди, кинетика изменений которых определяется количеством и формой углерода, а также временем МС. Рост параметра решетки может быть вызван деформационным растворением углерода и, как следствие, возможно образование пересыщенного твердого раствора углерода в меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект 09-Т-1008).

Материалы статьи обсуждались на IX Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» с элементами научной школы (г. Ижевск, 22-26 ноября 2010 г.) и рекомендованы к публикации в журнале «Химическая физика и мезоскопия».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamane T., Okubo H., Hisayuki K. et al. Solid solubility of carbon in copper mechanically alloyed // Journal of materials science letters. 2001. №20. P.259-260.
2. Saji S., Kadokura T., Anada H. et al. Solid solubility of carbon in copper during mechanical alloyed // Materials transactions. 1998. V.39, №7. P.778-781.
3. Marques M.T., Correia J.B., Conde O. Carbon solubility in nanostructured copper // Scripta Materialia. 2004. №50. P.963-967.
4. Xueran Liu, Yongbing Liu, Xu Ran et al. Fabrication of the supersaturated solid solution of carbon in copper by mechanical alloying // Materials Characterization. 2007. №58. P.504-508.
5. Никонова Р.М., Аксенова В.В., Поздеева Н.С. Поведение фуллерен-фуллеритов $C_{60/70}$ при механическом воздействии // Сб. тез. докл. VIII Всерос. шк.-конф. молодых ученых «КоМУ-2010». Ижевск : ФТИ УрО РАН, УдГУ, ИжГТУ, 2010. С.89.

DEFORMATION BEHAVIOUR OF COPPER FOR MECHANICAL ACTIVATION WITH CARBON

Nikonova R.M., Pozdeeva H.C., Lad'yanov V.I.

Physical-Technical Institute, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The characteristics of mechanochemical synthesis (MS) nanocomposite Cu-C (5 and 25at.% C) in a planetary ball mill have been studied by the methods X-ray diffraction, scanning electron microscopy, metallography and microhardness measurements. As the carbon considered its various allotropic forms: graphite, nanotubes, fullerite. Depending on the applicable form of carbon, there is a different mechanism of deformation of particles of Cu, as evidenced by their shape, dispersity, microhardness. The observed differences are more significant in samples with lower carbon content (5 at.%).

KEYWORDS: mechanochemical synthesis, nanocomposites, copper, graphite, fullerenes, multiwalled nanotubes.

Никонова Роза Музафаровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник ФТИ УрО РАН, тел. (3412) 21-69-55, e-mail: RosaMuz@yandex.ru

Поздеева Настасья Сергеевна, аспирант ФТИ УрО РАН

Ладьянов Владимир Иванович, доктор физико-математических наук, директор ФТИ УрО РАН