



УДК 544.032.2: 546.55/.56,26

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ Cu-C

В.И. Ладьянов, Р.М. Никонова, Н.С. Поздеева

Физико-технический институт УрО РАН,
ул. Кирова, 132, Ижевск, 426000, Россия, e-mail: Nastasya2601@mail.ru

Аннотация. Методом ТГА/ДСК/ДТА исследована термическая стабильность компози- тов Cu-Cg и Cu-C_{60/70}, полученных механическим сплавлением.

Ключевые слова: механоактивация, медь, графит, фуллерит, термическая стабильность.

Введение

Обработка порошков в шаровой мельнице является технической основой перспектив- ных технологий получения наноструктурированных металлических сплавов различного типа. В основе метода механического сплавления (МС) лежит пластическая деформа- ция исходных порошков, в результате которой возможно сплавление таких элементов, взаимная растворимость которых ничтожно мала [1-3].

Ранее [4] нами было показано, что при механоактивации (МА) системы Cu-C (5 и 25 ат.%C) в зависимости от используемой формы углерода (графит, фуллерит или уг- леродные нанотрубки) наблюдается разный механизм деформации меди. В этой статье также рассматривалась возможность образования пересыщенного твердого раствора углерода в меди.

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований структуры и температурной стабильности композитов Cu-C, полученных при МА меди с графитом и смесью фуллеритов.

§1. Материал и методика исследований

Для МС использовали смесь порошков меди марки ПМА ПМС-2 (99,5%) и углеро- да. В качестве последнего были выбраны графит (Cg) марки ОСЧ-2 и фуллерит C_{60/70} (смесь с преимущественным содержанием C₆₀, ~18% C₇₀, ~1% высших фуллеренов, по- лученная по стандартной методике Кретчмера–Хаффмана с последующей экстракцией раствором толуола). Углерод брали из расчета 25 ат.%. Измельчение осуществляли в шаровой мельнице АГО-2С мощностью 28,1 Вт. Барабаны, выполненные из закаленной нержавеющей стали 40X13, наполнялись смесью порошков массой 30 г и шарами диа- метром 8 мм (сталь ШХ15) общей массой 170 г. Механосплавление (МС) проводили в инертной среде (P_{ар}=0,1 МПа). Максимальное время МА составляло 16 часов.

Исследования механосинтезированных порошков проведены методом рентгенострук- турного (BRUKER D8 ADVANCE, CuK α излучение) и термического анализа (совме- щенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q600, скорость нагрева 10 °С/мин, проточ- ный аргон). Параметр решетки рассчитан по всем дифракционным линиям меди с ис- пользованием пакета программ MISA [5].

§2. Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы порошков Cu-25%С60/70 после различных времен МС представлены на рис. 1. На дифрактограмме исходного образца в области углов от 10 до 35° 2θ наблюдаются линии от фуллеритов. С увеличением длительности размола линии, соответствующие меди, уширяются и сдвигаются в область малых углов, что указывает на увеличение параметра ГЦК-решётки меди. Уже после 0,5 часа МА линии фуллерита отсутствуют. Аналогично ведет себя система Cu-25%С_g.

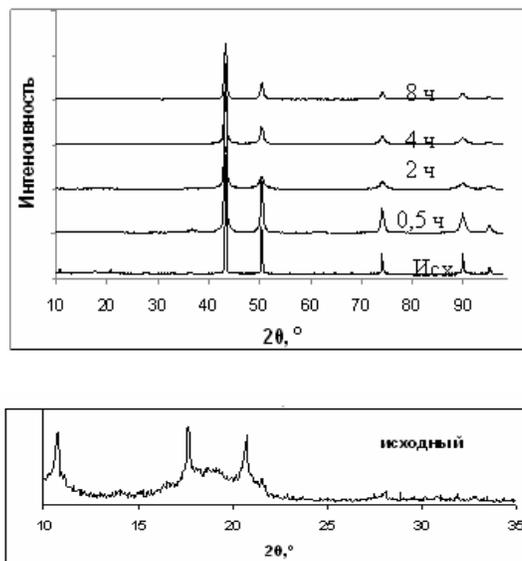


Рис. 1. Дифрактограммы смеси Cu-25%С60/70 после различных времен МА.

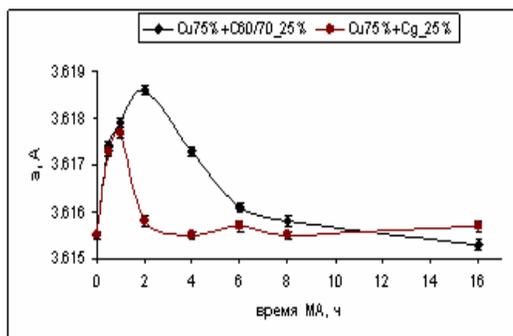


Рис. 2. Изменение параметра решетки меди в зависимости от времени МА.

Расчеты показали (рис. 2), что в результате МС параметр решётки меди (в исходном состоянии 3,6155 Å) достигает максимальных значений 3,6177 Å после 1ч. МА и

3,6186 Å после 2ч МА для систем с графитом и фуллеритами соответственно. Можно положить, по-видимому, последнее связано с образованием пересыщенного твердого раствора углерода в меди, кинетика которого различна для систем Cu-Cg и Cu-C60/70. Дальнейшее воздействие высоких деформаций в обоих случаях приводит к уменьшению параметра решётки меди практически до исходного значения (вероятно, из-за распада пересыщенного раствора).

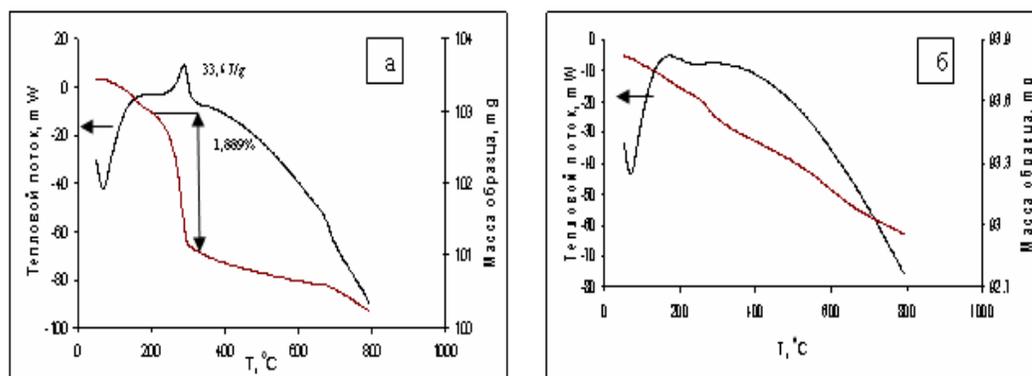


Рис. 3. ДСК/ТГА анализ системы Cu-25%C60/70 (а) и Cu-25%Cg (б) после 1ч. МА (скорость нагрева 10°C/мин, масса образцов 103, 4950 и 93,82912 мг соответственно).

Результаты исследований термической стабильности полученных композитов Cu-C представлены на рис. 3. При нагреве порошка Cu-25%C60/70 после 1ч. МА на кривой ДСК в интервале от 255 до 290 °С наблюдается экзотермический пик и зафиксирована потеря массы образца почти на 2%. При этом после нагрева в камере ТГА/ДСК/ДТА анализатора параметр решетки меди уменьшается до исходного значения. Можно предполагать, что в процессе нагрева композитов происходит распад пересыщенного раствора, что облегчает «выход» углерода из образца с соответствующим уменьшением его массы. После 8 часов МА, когда наблюдается снижение параметра решетки (рис. 2), какие-либо тепловые эффекты отсутствуют. Последнее косвенно подтверждает, что экзотермический пик, зафиксированный на ДСК-кривой при нагреве образца после 1 часа МА, обусловлен распадом пересыщенного твердого раствора углерода в меди. Однако для однозначного утверждения о природе наблюдаемого теплового эффекта и его связи с потерей массы образца необходимо проведение контроля содержания углерода до и после нагрева композитов.

Для системы Cu-25%Cg никаких пиков на ДСК – кривых как после 1 (рис. 3 б), так и после 8ч. МА не зафиксировано, наблюдается лишь потеря массы приблизительно на 1-2%. Если в данной системе и образуется пересыщенный твердый раствор, то он достаточно устойчив вплоть до 800 °С.

Выводы

Проведенные исследования показали, что при МА систем Cu-C увеличивается параметр решетки меди, что указывает на образование пересыщенного твердого раствора



углерода в меди. Кинетика его формирования, а также распада под действием высоких деформаций при увеличении времени МА определяется формой углерода. Установлено, что полученные композиты Cu-Cg и Cu-C60/70 характеризуются разной термической стабильностью.

Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (Госконтракт № 14.740.12.0865 по обобщенной теме «Исследование новых конструкционных и функциональных материалов и технологий их обработки») на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Литература

1. Yamane T., Okubo H., Hisayuki K., Oki N., Konishi M., Komatsu M. 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., Notoya K., Takano N. Solid solubility of carbon in copper during mechanical alloyed // Materials transactions. – 1998. – 39;7. – P.778-781.
3. Xueran Liu, Yongbing Liu, Xu Ran, Jian An, Zhanyi Cao Fabrication of the supersaturated solid solution of carbon in copper by mechanical alloying // Materials Characterization. – 2007. – 58. – P.504-508.
4. Никонова Р.М., Поздеева Н.С., Ладьянов В.И. Деформационное поведение меди при механоактивации с углеродом // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – 13;1. – С.88-93.
5. Шелехов Е.В., Свиридова Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // Материаловедение и термическая обработка металлов. – 2000. – 8. – С.16-19.

THERMAL STABILITY OF MECHANICAL SYNTHESIZED COMPOSITES Cu-C

V.I. Lad'yanov, R.M. Nikonova, N.S. Pozdeeva

Physical-Technical Institute of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
Kirova st., 132, Izhevsk, 426000, Russia, e-mail: Nastasya2601@mail.ru

Abstract. Thermal stability of composite Cu-Cg and Cu-C60/70 has been studied by method of TGA / DSC / DTA.

Keywords: mechanical activation, copper, graphite, fullerites, thermal stability.