

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.3:621.762

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕДИ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ В ХОДЕ МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ

© 2023 г. Т. Ф. Григорьева^{a, *}, Т. Л. Талако^b, Е. Т. Девяткина^a, С. В. Восмерилов^a,
А. И. Анчаров^{a, c}, С. В. Цыбуля^d, П. А. Витязь^e, Н. З. Ляхов^{a, f}

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

^bОтделение Физико-Технических наук НАНБ, пр. Независимости, 66, Минск, 220072 Республика Беларусь

^cИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090 Россия

^dИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^eОбъединенный институт машиностроения НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072 Республика Беларусь

^fНовосибирский государственный университет, Факультет естественных наук,
ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 18.07.2022 г.

После доработки 15.11.2022 г.

Принята к публикации 21.11.2022 г.

Методами ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, в том числе с использованием синхротронного излучения, изучены процессы механохимического восстановления оксида меди алюминием при стехиометрическом соотношении компонентов, а также в присутствии избытка оксидобразующего металла и твердого раствора алюминия в меди. Показана возможность механохимического восстановления оксида меди алюминием и твердым раствором алюминия в меди с формированием композитной структуры Cu/Al₂O₃. Для модифицирования меди оксидом алюминия предпочтительным является твердый раствор алюминия в меди.

Ключевые слова: механически стимулированные реакции, механохимическое восстановление, оксид меди, твердый раствор алюминия в меди, алюминий, медь

DOI: 10.31857/S0015323022600915, **EDN:** KPAUGG

ВВЕДЕНИЕ

Медь обладает высокой электро- и теплопроводностью, стойкостью к коррозии, и эти качества позволяют широко использовать ее в производстве проводов, кабеля, радиаторов и бесшовных трубопроводов для транспортировки газов и воды. Однако медь имеет относительно низкую твердость и механическую прочность, что приводит к необходимости применения модифицирующих упрочняющих добавок, в качестве которых широко используются термодинамически устойчивые оксиды [1–9], например, оксид алюминия.

Известно, что введение в расплав шихты малого количества наноразмерных наполнителей оказывает модифицирующее действие и способствует повышению твердости, микротвердости, износостойкости получаемых композиционных материалов вследствие увеличения количества центров кристаллизации и формирования мелкозернистой структуры, а также за счет механизма дисперсного упрочнения [10, 11].

Природа наполнителя, его количество в металлической матрице и особенно его смачиваемость металлом оказывают влияние как на структуру, так и на свойства металломатричных композитов. Смачивание определяет прочность адгезионных связей, и в случае отсутствия смачивания частиц упрочняющей фазы расплавленной матрицей на границе раздела образуются поры, что может являться причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности.

Оксидные фазы не смачиваются металлами, и обеспечить смачиваемость возможно плакированием их металлами. Одним из решений этой проблемы является синтез оксидов непосредственно в металлической матрице. Перспективным методом получения таких материалов является механохимический синтез. В условиях интенсивных механических воздействий в высокоэнергетических активаторах планетарного типа реализуются различные физико-химические процессы, приводящие к изменению структурного состояния веществ с формированием большой контактной поверхности между исходными компонентами и

интенсификации химических реакций. Химические взаимодействия могут быть реализованы в локальных объемах вещества в процессе каждого соударения как с постепенной реализацией превращения, так и с иницированием реакции горения в объеме смеси с высокой скоростью протекания (механически стимулированные самораспространяющиеся реакции). Одним из возможных типов химического взаимодействия с протеканием реакций горения являются окислительно-восстановительные реакции в экзотермических смесях оксидов с активными металлами. Ранее было показано, что использование механически стимулированных реакций (МСР) при восстановлении оксида железа алюминием позволяет сформировать оксид алюминия в матрице алюминида железа [12]. При стехиометрическом соотношении оксида железа и алюминия реакция восстановления проходит в режиме теплового взрыва, и в продуктах реакции, кроме оксида алюминия, образуется значительное количество (до 20 мас. %) герцинита, $Fe_xAl_{2-x}O_4$. Высокоэкзотермические реакции восстановления оксидов переходных металлов (например, железа и никеля) могут быть проведены в присутствии избыточного содержания как металла-восстановителя, так и оксидобразующих металлов [13]. При увеличении содержания металла-восстановителя температуры реакций восстановления снижаются, и основными продуктами реакций являются интерметаллиды [12].

Целью работы было сравнительное изучение механохимического взаимодействия оксида меди с медью и механически стимулированных реакций взаимодействия оксида меди с алюминием и твердым раствором алюминия в меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах были использованы порошки оксида меди (ТУ 6-09-02-391-85), меди (ПМС-1) и алюминия ПА-4 и порошок твердого раствора алюминия в меди, механохимический синтез и структурно-морфологические характеристики которого описаны в [14, 15].

Механохимическое взаимодействие компонентов изучали в смесях $CuO + Al$ и $CuO + Cu(Al)$ при стехиометрическом соотношении оксида меди и алюминия, рассчитанном на полное восстановление оксида, а также в смеси $CuO + Cu$. Все эксперименты осуществляли в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см^3 , диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~ 1000 об/мин [16].

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Tensor-27 в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре D8 Advance, Bruker (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC1, шаг $\Delta 2\theta = 0.021^\circ$). Фазовый состав образцов и кристаллическую структуру фаз определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA [17] и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы Celref. Количественное содержание фаз определяли из полнопрофильного анализа по методу Ритвельда [18] с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: TOPAS.

Дифракционные исследования проводили также на станции 4-го канала синхротронного излучения (СИ). Использован метод, при котором тонкий пучок (0.4×0.4 мм) монохроматического излучения ($\lambda = 0.3686\text{ \AA}$) проходит сквозь тонкий слой образца и дает дифракционную картину, регистрируемую плоским двухмерным детектором. Для регистрации дифрагированного излучения использована детектирующая система на основе запоминающего экрана MAR345 Marresearch [19].

Морфологические характеристики получены с использованием растрового электронного микроскопа JEOL 6601 LV. Изображения получены во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ с увеличением до $\times 10000$.

Замешивание механокомпозита Cu/Al_2O_3 в расплав меди осуществляли с помощью установки с низкочастотными колебаниями [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция восстановления оксида меди алюминием ($3CuO + 2Al = Al_2O_3 + 3Cu$) является высокоэкзотермической ($\Delta H_{298} \approx -801\text{ кДж/моль}$ [21]). Полагают, что механически стимулированные реакции, как и в случае классического самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, имеют место при адиабатических температурах [22]. Адиабатическая температура восстановления оксида меди алюминием чрезвычайно высока [23].

ИК-спектроскопические исследования этого процесса в условиях механической активации (МА) показали, что после МА в течение 40 с в ИК-спектре появляются валентные и деформационные полосы поглощения $\alpha\text{-Al}_2O_3$. Если в ИК-спектре исходного образца имеется полоса с двумя максимумами 575 и 520 см^{-1} , принадлежа-

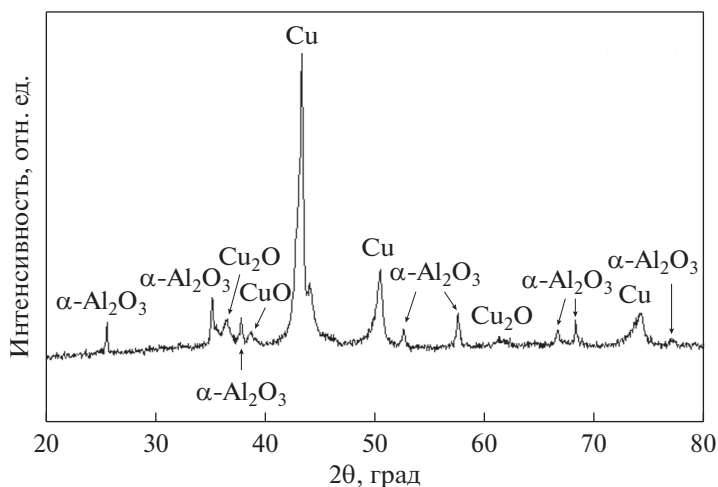


Рис. 1. Дифрактограмма смеси $3\text{CuO} + 2\text{Al}$ после МА в течение 40 с.

щими валентным колебаниям связи $\nu \text{Cu(II)-O}$, то после МА в течение 40 с появляются полосы с максимумами $650, 615 \text{ см}^{-1}$, плечо 790 и 455 см^{-1} , характерные для алюминия в октаэдрическом окружении, принадлежащие валентным колебаниям Al-O .

Дифракционные исследования также свидетельствуют об образовании $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и восстановлении меди при МА в течение 40 с (рис. 1), однако в продуктах реакции присутствуют небольшие количества Cu_2O и CuO .

Поскольку реакция восстановления оксида меди алюминием высокоэкзотермична, химическое взаимодействие идет с очень высокой скоростью, при этом достигаются высокие температуры, в этих условиях в продуктах реакции кроме

меди и оксида алюминия присутствуют Cu_2O и CuO . Снижение температуры синтеза возможно при введении в реакционную смесь в качестве разбавителя тех же соединений, которые образуются в процессе реакции, например, меди [24].

Система CuO-Cu

Для того чтобы оценить влияние меди на процесс механохимического восстановления оксида меди твердым раствором алюминия в меди, было проведено исследование механохимического взаимодействия оксида меди с медью.

ИК-спектроскопическое изучение продуктов взаимодействия в смеси $\text{CuO} + \text{Cu}$ при различной продолжительности активации показало, что уже после 40 с активации заметно появление низшего оксида Cu_2O (рис. 2, кривая 2): на полосе с двумя максимумами 520 и 575 см^{-1} , принадлежащей валентным колебаниям $\nu \text{Cu-O}$ оксида двухвалентной меди (CuO), появляется плечо 635 см^{-1} , положение которого соответствует полосе характеристических валентных колебаний связей Cu-O оксида одновалентной меди (Cu_2O). При дальнейшей активации его интенсивность увеличивается, и к 12 минутам активации практически весь оксид CuO превращается в Cu_2O (рис. 2, кривая 3).

Рентгенофазовый анализ также свидетельствует о несомненном наличии фазы Cu_2O после 1 мин активации (рис. 3), при этом размер областей когерентного рассеяния (ОКР) этой фазы составляет ~ 7 нм. Размер ОКР фазы CuO ~ 15 нм, меди ~ 40 нм. Через 12 мин активации на дифрактограммах смеси имеются отражения фаз Cu и Cu_2O , размеры ОКР их составляют ~ 10 нм.

Проведенные исследования показали, что механохимически из смеси оксида меди CuO с медью может быть синтезирован низший оксид ме-

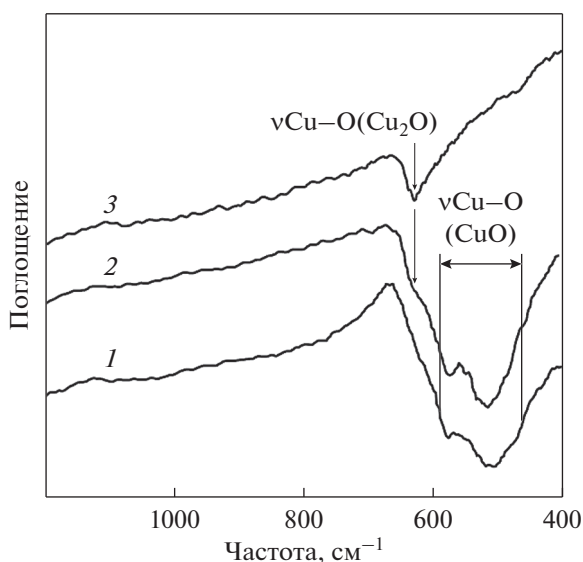


Рис. 2. ИК-спектры смеси $\text{CuO} + \text{Cu}$ после активации в течение (1) 20, (2) 40 с, (3) 12 мин.

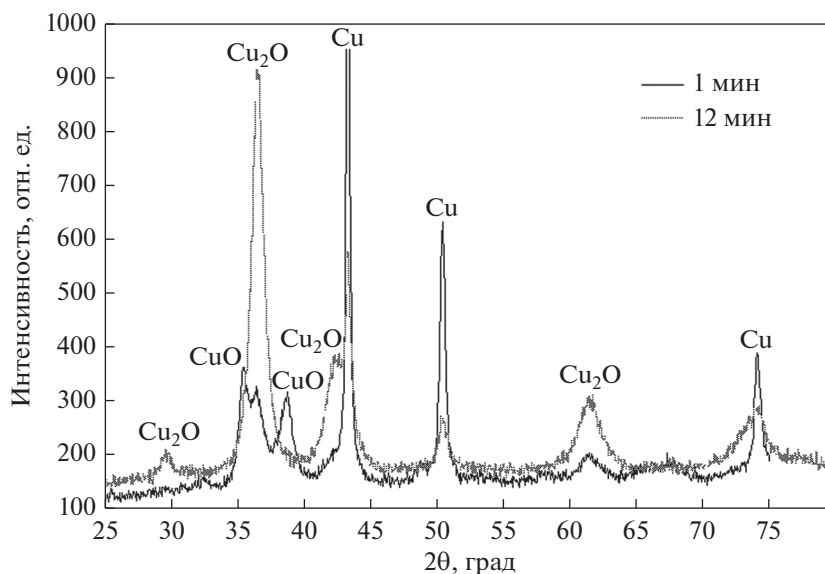


Рис. 3. Дифрактограммы смеси Cu + CuO после механической активации в течение 1 и 12 мин.

ди Cu_2O , т.е. медь также может вносить свой вклад в восстановление оксида меди, но он менее значителен, поскольку восстановление алюминием идёт со значительно большей скоростью.

Система $\text{CuO}-\text{Cu}(\text{Al})$

Для увеличения содержания меди при сохранении стехиометрического соотношения оксида меди и алюминия в качестве восстановителя был использован механохимически полученный твердый раствор алюминия в меди, содержащий 10% алюминия [14]: $\text{CuO} + \text{Cu}(\text{Al}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cu}$.

ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия оксида меди с твердым раствором $\text{Cu}(\text{Al})$ показало, что процесс начинается к концу второй минуты механической активации. Интенсивность полосы валентных колебаний $\nu \text{Cu}-\text{O}$ к этому времени уменьшается, полоса становится размытой, что может свидетельствовать о нарушениях в структуре оксида меди. Последующая активация в течение 10 с ведет к значительным изменениям в ИК-спектрах, появляются четкие полосы валентных и деформационных колебаний октаэдров $[\text{AlO}_6]$, что характерно для фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Проведенный рентгенофазовый анализ с использованием СИ показал, что уже после 10 с МА в смеси кроме исходных компонентов образуется оксид Cu_2O . При последующей механической активации в течение 90 с, кроме уменьшения размеров ОКР сосуществующих фаз (о чем свидетельствует снижение интенсивностей и уширение рефлексов на дифрактограмме), никаких существенных изменений в системе не происходит (рис. 4).

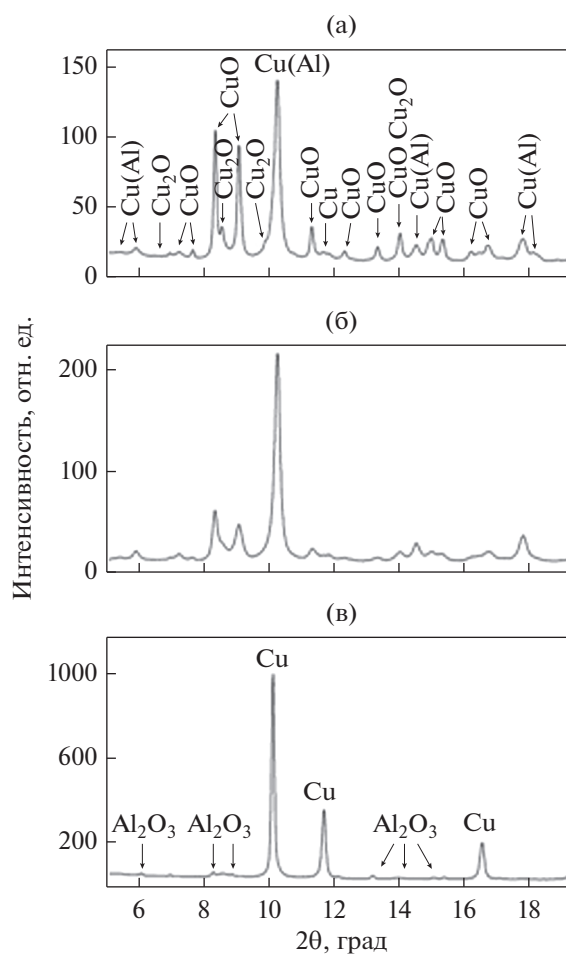


Рис. 4. Дифрактограммы смеси $\text{CuO} + \text{Cu}(\text{Al})$ после МА в течение: 10 с (а), 1 мин 40 с (б), 1 мин 50 с (в).

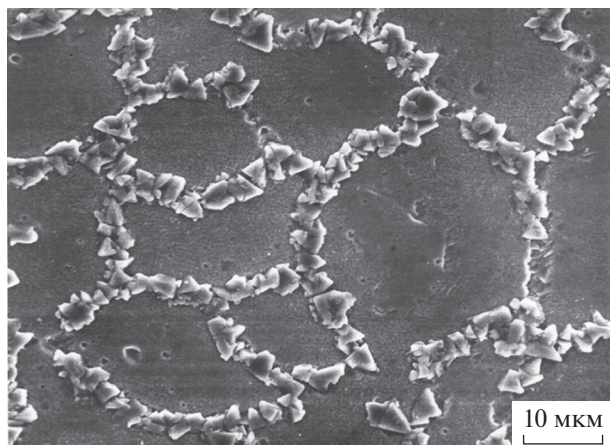


Рис. 5. СЭМ-изображение распределения частиц Al_2O_3 в литой меди.

Можно предположить, что на этом этапе между компонентами формируется развитая контактная поверхность, в результате чего следующие 10 с механической обработки приводят к резкому изменению фазового состава: восстановлению меди и образованию Al_2O_3 . Таким способом могут быть сформированы нанокompозиты $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным содержанием меди.

Проведенные исследования показали, что при механической активации смеси оксида меди с твердым раствором алюминия в меди (количество алюминия в твердом растворе соответствует стехиометрическому составу $3\text{CuO} + 2\text{Al}$) формируется композит $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Этот композиционный материал полностью замешивается в расплав меди. Данные электронной микроскопии подтверждают, что кристаллиты оксидной фазы распределяются по границам зерен литой меди (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Механохимическое взаимодействие оксида меди со стехиометрическим количеством алюминия идет с чрезвычайно высокой скоростью и при высоких температурах. Продуктами реакции являются Cu и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с небольшими примесями Cu_2O и CuO .

При взаимодействии оксида меди с медью при тех же условиях наблюдается восстановление оксида меди до Cu_2O .

При механохимическом восстановлении оксида меди твердым раствором $\text{Cu}(10 \text{ мас. } \% \text{ Al})$ с сохранением стехиометрического соотношения оксида меди и алюминия формируется высокодисперсный оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в матрице меди. Полученный материал может быть использован в качестве лигатуры для модифицирования пластичных металлов с целью их упрочнения.

В дальнейших исследованиях будут подробно рассмотрены эффекты модифицирования и возможности более тонкого распределения оксидов в структуре литого модифицированного материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН, № государственной регистрации 121032500062-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang Y.-Ch., Chan S. Tensile properties of nanometric Al_2O_3 particulate—reinforced aluminum matrix composites // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 85. P. 438–443.
2. Hesabi Z.R. Structural evolution during mechanical milling of nanometric and micrometric Al_2O_3 reinforced Al matrix composites // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 428. P. 159–168.
3. Ozdemir I., Ahrens S., Mücklich S., Wielage B. Nanocrystalline Al– Al_2O_3 p and SiCp composites produced by high-energy ball milling // J. Mater. Process. Technol. 2008. V. 205. № 1–3. P. 111–118.
4. Poirier D., Drew R.A.L., Trudeau M.L., Gauvin R. Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminium nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. P. 7605–7614.
5. Khorshid M.T., Jahromi S.A.J., Moshksar M.M. Mechanical properties of tri-modal Al matrix composites reinforced by nano- and submicron-sized Al_2O_3 particulates developed by wet attrition milling and hot extrusion // Mater. Design. 2010. V. 31. № 8. P. 3880–3884.
6. Razavi–Tousi S.S., Yazdani–Rad R., Manafi S.A. Effect of volume fraction and particle size of alumina reinforcement on compaction and densification behavior of Al– Al_2O_3 nanocomposites // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 1105–1110.
7. Mazahery A., Abdizaden H., Baharvandi H.R. Development of high-performance A356/nano- Al_2O_3 composites // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 518. P. 61–64.
8. Mazahery A., Ostadshabani M. Investigation on mechanical properties of nano- Al_2O_3 -reinforced aluminium matrix composites // J. Comp. Mater. 2011. V. 45. № 24. P. 2579–2586.
9. Mula S., Padhi P., Panigrahi S.C., Pabi S.K., Ghosh S. On structure and mechanical properties of ultrasonically cast Al–2% Al_2O_3 nanocomposite // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. P. 1154–1160.
10. Das D., Samanta A., Chattopadhyay P.P. Synthesis of bulk nano- Al_2O_3 dispersed Cu-matrix composite using ball milled precursor // Mater. Manuf. Process. 2007. V. 22. № 4. P. 516–524.
11. Христенко В.В., Кириевский Б.А. Перспективные методы дисперсного упрочнения сплавов на основе меди для изготовления электродов контактной сварки // Наука та інновації. 2005. Т. 1. № 6. С. 84–90.
12. Григорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Петрова С.А., Таллако Т.Л., Восмеригов С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Новакова А.А., Ляхов Н.З. Механохимически стимулированные реакции восстановления оксида железа алюминием // ФММ. 2021. Т. 122. № 6. С. 614–620.

13. *Grigorieva T., Talako T., Vitiaz P., Lyakhov N., Letsko A., Varinova A.* Structure Peculiarities of Nanocomposite Powder $\text{Fe}_{40}\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Produced by MASHS // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 534–536. P. 1421–1424.
14. *Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмерилов С.В., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Поляков С.Н., Ляхов Н.З.* Механохимическое формирование твердого раствора алюминия в меди // ФММ. 2021. Т. 122. № 4. С. 396–401.
15. *Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Батраев И.С., Киселева Т.Ю., Жолудев С.И., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Поляков С.Н., Ляхов Н.З.* Механохимический синтез порошков сплавов системы Cu–Al и их консолидация методом электроискрового спекания // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 729–736.
16. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1986. 302 с.
17. *DIFFRAC^{plus}: EVA.* Bruker AXS GmbH, Ostliche Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
18. *Rietveld H.M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.
19. *Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Shermov M.A., Tolochko B.P., Tsukanov V.M.* New station at 4th beamline of the VEPP-3 storage ring // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2001. V. A 470. P. 80–83.
20. *Игнатъев И.Э., Киселев А.В., Долматов А.В., Концевой Ю.В., Пастухов Э.А., Игнатьева Е.В., Попова Э.А., Бодрова Л.Е.* Математическое моделирование движения жидкости в цилиндрическом сосуде, возбуждаемого поршнем-вибратором // Расплавы. 2006. № 6. С. 3–11.
21. *Подёргин В.А.* Металлотермические системы. М.: Металлургия, 1992. 272 с.
22. *Munir Z., Anselmi-Tamburini V.* Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion // Mater. Sci. Rep. 1989. V. 3. P. 277–365.
23. *Шевченко В.С.* Исследование экзотермических механически стимулированных реакций в оксидно-сульфидных системах. Автореф. дис. к. х. н. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. Новосибирск. 2003. 43 с.
24. *Zakaryan M.K., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L.* Preparation of Fine-grained Silicon from Serpentine Mineral by Magnesiothermic Reduction of Silica in the Presence of Reaction Products as Diluents // Silicon. 2017. V. 9. P. 841–846.