

МЕХАНОХИМИЧЕСКИ ПОЛУЧЕННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ВО ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ Cu/Ti И Cu/Zr

ГРИГОРЬЕВА Т.Ф.¹, ИЛЮЩЕНКО А.Ф.², ЛЕЦКО А.И.²,
ТАЛАКО Т.Л.², КУЗНЕЦОВА Т.А.², БАРИНОВА А.П.¹,
ВОСМЕРИКОВ С.В.¹, ЦЫБУЛЯ С.В.³, ЛЯХОВ Н.З.¹

¹*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
г.Новосибирск, Россия, тел.:(+7 383) 217-09-58, e-mail: grig@solid.nsc.ru*

²*Институт порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь*

³*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск, Россия*

Целью работы являлось изучение возможности формирования в условиях механоактивации (МА) наноразмерных прекурсоров для термического синтеза из взаимодействующих металлов. Исследования проводили в системах Cu-Ti ($\Delta H_{см} \approx -17$ кДж/моль) и Cu-Zr ($\Delta H_{см} \approx -30$ кДж/моль) [1, 2]. Согласно равновесной диаграмме состояния, в обеих системах существует несколько интерметаллидов и область твердых растворов. Для таких систем характерно формирование интерметаллидов в ходе механоактивации.

В качестве исходных материалов использовали порошки меди ПМС-1, циркония М-41 и титана ПТОМ. Механоактивацию осуществляли в планетарных шаровых мельницах АГО с водяным охлаждением [3] (объём барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин).

Рентгенодифракционные исследования проводили с помощью дифрактометров X'TRA (Thermo ARL, Швейцария) с использованием $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$) и URD-63 с использованием $CoK\alpha$ излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Расчёт эффективных размеров о.к.р. производили по формуле Шерера с использованием наиболее сильных пиков анализируемых фаз.

Исследования структуры полученных образцов выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения MIRA\TESCAN с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Получены изображения в прямых и обратно рассеянных электронах, что позволило исследовать распределение химических элементов по поверхности.

Исследование поверхности шлифов композиционных порошков проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) НТ-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь) со стандартными кремниевыми кантилеверами балочного типа. Использовали стандартный кремниевый зонд с радиусом закругления 10 мкм. Разрешение АСМ составляло: вертикальное – 0,2 нм, горизонтальное – 2 нм. Структуру анализируемых образцов исследовали в статическом режиме с использованием изображений топографии поверхности, а также режима латеральных сил («Torsion»), . Последний дает изображение, которое отражает угол закручивания консоли в плоскости XY. Режим более чувствителен к границам зерен и включениям различных фаз, чем стандартный режим топографии, так как отражает микромеханические свойства материала (силы трения).

Рентгенографические исследования полученного из исходной смеси Cu – 20 мас.% Zr механокомпозита после 2, 12 и 20 минут МА (рис. 1) показали, что дифракционные отражения и меди, и циркония существенно уширяются. При этом отражения циркония после 20 минут МА настолько размыты, что размер ОКР не поддается расчету, а ОКР для меди (20 мин.) составляет ~ 20 нм. Однако, несмотря на существенное уширение дифракционных отражений меди, они не изменили своего положения, и можно полагать, что цирконий не вошел в решетку меди, т.е. сформировался механокомпозит Cu/Zr, а не твердый раствор (рис. 1в).

Электронномикроскопические исследования структуры механокомпозитов Cu/Zr свидетельствуют о достаточно однородном распределении компонентов в объеме материалов уже после четырех минут механоактивации. Однако, если после активации в течение 4 минут в структуре материала четко выявляются частицы циркония размером от ~100 нм до 3 мкм (рис. 2а, б), равномерно распределенные в объеме медной матрицы, то после 30 минут активации на фоне гомогенного распределения и меди, и циркония имеются лишь слабые всплески яркости, соответствующие небольшому локальному повышению концентрации циркония. По данным МРСА, разница в локальных концентрациях элементов механокомпозита, полученного после 30 минут активации, не превышает 9-12 масс. % (рис. 3).

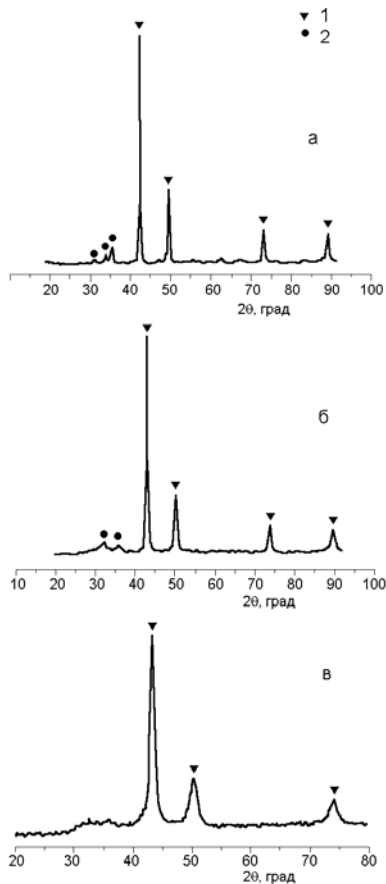


Рис. 1. Дифрактограммы механоактивированных образцов Cu – 20 % Zr; а - 2 мин, б – 12 мин, в – 20 мин МА: 1 – Cu; 2 - Zr

Согласно данным атомно-силовой микроскопии, структуру механокompозита Cu-20 % Zr после МА в течение 30 мин по цветовым контрастам режима *torsion* можно считать трёхфазной (рис. 4). Светлые области на АСМ-изображениях можно считать фрагментами, обогащёнными цирконием до 35 %. Из-за большей твердости эти обогащенные цирконием фрагменты выступают над поверхностью шлифа на 20 нм, некоторые из них окружены слоями более мягкой темной фазы толщиной 20-50 нм, предположительно содержащей, главным образом, медь.

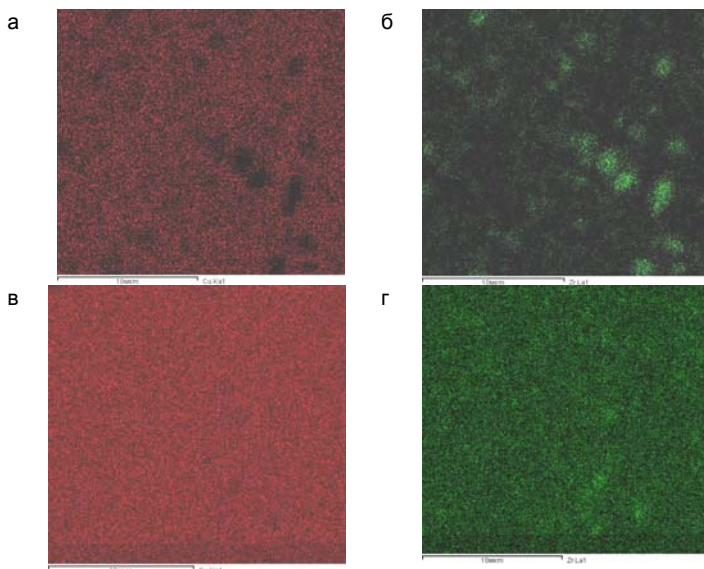
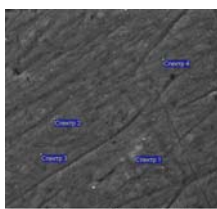


Рис. 2. Изображение поверхности шлифов образцов Cu-20 % Zr после МА в течение 4 мин (а, б) и 30 мин (в, г) в характеристических излучениях меди (а,в) и циркония (б,г)



Спектр	Cu	Zr
Спектр 1	66.11	33.89
Спектр 2	75.02	24.98
Спектр 3	78.47	21.53
Спектр 4	74.96	25.04

Рис. 3. СЭМ- изображение поверхности шлифа и результаты МРСА образца Cu-20 % Zr после 30 мин МА в указанных точках.

Учитывая очень сильное отличие контраста этой фазы в режиме *torsion* от матричных фаз, можно предположить, что она представляет собой «зародыши» богатого медью интерметаллида, формирующегося на границе раздела в процессе механо-активации.

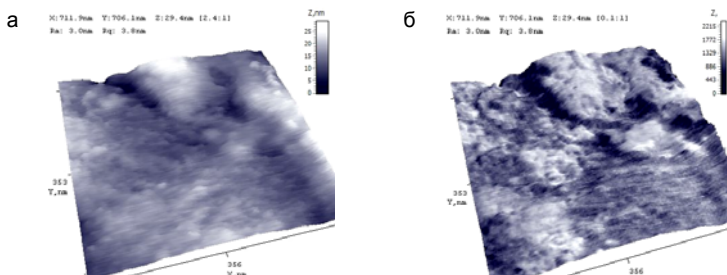


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности шлифа образца Cu-20 % Zr после МА в течение 20 мин в режиме топографии (а) и латеральных сил (Torsion) (б)

Рентгенографические исследования продуктов механохимического взаимодействия системы Cu- 20 мас.% Ti показали, что после 10 минут механоактивации наблюдается резкое снижение интенсивности дифракционных отражений Ti и их уширение, в то же время положение дифракционных отражений меди сохраняется неизменным, что позволяет говорить о формировании механокомпозита (рис. 5).

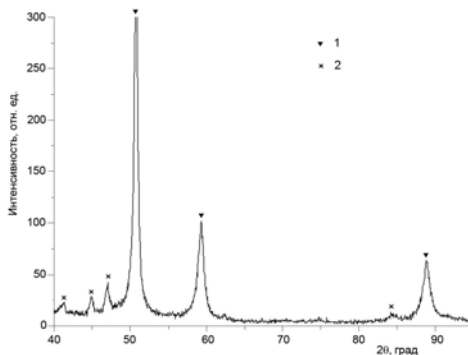
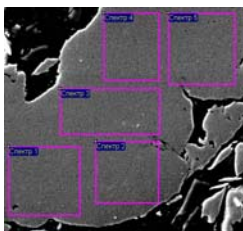


Рис. 5. Дифрактограмма смеси Cu - 20 % Ti после 10 мин механоактивации:
1 – Cu; 2 – Ti

Увеличение времени механоактивации этой смеси до 30 минут также не приводит к образованию твердого раствора. Наблюдается только еще более гомогенное распределение Ti, что подтверждают данные микрорентгеноспектрального анализа (рис. 6). Следует принять во внимание, что увеличение времени МА приводит к появлению в активируемой смеси железа вследствие натирания шаров и стенок барабана.



Спектр	Ti	Fe	Cu
Спектр 1	19.43	5.30	75.27
Спектр 2	19.58	5.51	74.91
Спектр 3	19.83	5.78	74.39
Спектр 4	20.03	5.79	74.18
Спектр 5	19.86	5.73	74.41
Среднее	19.74	5.62	74.63

Рис. 6. СЭМ-изображение поверхности шлифа и результаты МРСА образца Cu-20 % Ti после МА в течение 30 мин

Тем не менее, согласно данным АСМ, структура композита Cu - 20 % Ti является двухфазной. Округлые темные частицы размером 10–20 нм равномерно распределены в светлой матрице. Контраст и, следовательно, отличие в микромеханических свойствах (коэффициенте трения) округлых частиц и матрицы значительно. Процентное содержание по площади распределенных темных частиц близко к 20 %, что позволяет предположить в них частицы титана, которые внедрены в матрицу меди. Строение матрицы также наноразмерное, однако, в отличие от частиц титана, ее кристаллиты имеют не округлую форму, в них присутствуют фрагменты граней. Размер зерна матрицы можно определить в диапазоне 10–30 нм (рис. 7).

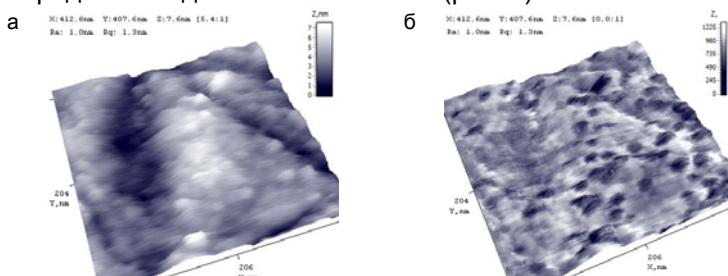


Рис. 7. АСМ-изображение поверхности шлифа образца Cu-20 % Ti после МА в течение 30 мин в режиме топографии (а) и латеральных сил (Torsion) (б)

Т.о., проведенные исследования показали, что для взаимодействующих металлов (Cu-Ti, Cu-Zr) механохимически могут быть получены нанокompозиты с гомогенным распределением наноразмерных компонентов (циркония и титана) в объеме материала (меди) без существенного взаимодействия между ними в процессе механоактивации. Это делает их перспективными прекурсорами для последующего синтеза, например, восстано-

ления оксидов в режиме горения при низких температурах, что может позволить регулировать морфологию и структуру СВС продукта.

Литература:

1. Miedema A.R., Boom R., Boer F.R. On the heat of formation of solid alloys. J. Less-Common Met., 1975, v. 41, No 2, p. 283-298.
2. Miedema A.R. On the heat of formation of solid alloys (II). J. Less-Common Met., 1976, v. 46, No 1, p. 67-83.
3. Аввакумов Е.Г., Поткин А.Р., Самарин О.И. . Планетарная мельница. А.с. СССР № 975068, БИ, № 43, 1982.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ ФОРМУЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ СВЯЗУЮЩЕГО И ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ

ДОВЫДЕНКОВ В.А.¹, МЕРЗЛЯКОВА О.С.²

¹ООО «Наномет», г. Йошкар-Ола, Россия,

тел.: (+78362)41-42-99, e-mail: metma@yoshkar-ola.ru

²Марийский государственный технический университет,

г. Йошкар-Ола, Россия, e-mail: MerzlyakovaOS@mail.ru

При изготовлении деталей из композиций порошков и связующего инъекционным, мундштучным, прямым пресованием важнейшим параметром технологии является степень наполнения композиций твердой фазой, поскольку, чем выше степень наполнения, тем меньше усадка и коробление изделий при спекании и, соответственно, выше размерная точность, что является решающим для конкурентоспособности этих технологий. Вместе с тем увеличение степени наполнения увеличивает вязкость композиций, и при определенной критической степени наполнения композиции вообще теряют текучесть. Известно, что приемлемые для технологии соотношения между вязкостью и степенью наполнения могут быть достигнуты за счет применения полидисперсных наполнителей, в которых частицы меньшего размера могут размещаться в полостях между более крупными частицами, как бы «выдавливая» из этих полостей связующее, в результате чего связующего на поверхностях скольжения становится больше и это приводит к уменьшению вязкости композиции. Как показано в работах [1,2] вязкость композиции, в которой твердая фаза состоит из одного монодисперсного компонента,