

УДК 544.463:[546.55/59+546.72:546.261]

Механосинтез нанокompозитов Cu-Fe₃C с использованием жидкого углеводорода

М. А. ЕРЕМИНА, С. Ф. ЛОМАЕВА, Е. П. ЕЛСУКОВ, А. Л. УЛЬЯНОВ, А. А. ЧУЛКИНА

Физико-технический институт Уральского отделения РАН,
ул. Кирова, 132, Ижевск 426000 (Россия)

E-mail: mrere@mail.ru

Аннотация

Методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии, сканирующей электронной и оптической микроскопии, измерения динамической магнитной восприимчивости исследованы особенности формирования макро- и микроструктурного состояния и фазового состава нанокompозитов состава Cu-30 об. % Fe₃C, полученных механическим сплавлением порошков меди и железа в жидком источнике углерода (ксилоле) с последующей термообработкой. Показано, что в процессе механического сплавления карбида железа не образуются, однако при отжиге с температурой выше 500 °С сплавов, полученных измельчением в течение 96 ч, образуется цементит с объемной долей примерно 30 %. Размер зерна медной матрицы такого композита составляет 10 нм, а после отжига при 800 °С – 30 нм.

Ключевые слова: механическое сплавление, нанокompозиты, медь, цементит

ВВЕДЕНИЕ

Получение объемных композитов Cu-Fe₃C традиционными в металлургии методами невозможно. Наиболее успешно наноструктурные медные сплавы с объемной долей цементита 25–30 % производят механическим сплавлением (МС) порошков меди, железа и графита и последующей термообработкой и компактированием [1–3]. Композиты на основе меди и карбидов переходных металлов перспективны в качестве электродных материалов благодаря высоким электро- и теплопроводности, твердости, стабильности электрофизических характеристик при повышенных температурах, сопротивлению коррозии и т. д. [4–8]. Необходимые показатели обеспечиваются за счет добавления в медь относительно небольшого количества переходного металла и графита или карбида переходного металла (не более 10 об. %) [5, 6, 9]. Однако низкое содержание упрочняющей фазы усложняет технологию получения сплавов Cu-Fe₃C. Медь – очень пластичный материал, и в ходе ее об-

работки в шаровой планетарной мельнице при недостаточном содержании графита происходит ее агломерация и налипание на шары и стенки измельчающих контейнеров. Как следствие, нецелесообразно получать порошковые сплавы меди с объемной долей цементита до 10 %, используя МС без введения специальных реагентов, препятствующих слипанию. Как правило, для предотвращения агломерации в измельчающие контейнеры вводят некоторое количество спирта, гептана, толуола и др. [10]. Экспериментально нами установлено, что порошковые композиты на основе меди с содержанием цементита 5–10 % можно получать при МС только в жидких бескислородных средах. Известно [11–13], что цементит легко образуется при механоактивации железа в толуоле, гептане и др. Однако до сих пор не исследована возможность производства нанокompозитов Cu-Fe₃C с использованием жидких углеводородов в качестве источника углерода, а также влияние жидкой среды измельчения на процесс МС в системе Cu-Fe.

Цель данной работы – получение нанокомпозитов Cu–Fe₃C при МС порошков меди и железа в жидком углеводороде (ксилоле), исследование их структурного и фазового состояния и выбор оптимальных режимов синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные композиты состава Cu–30 об. % Fe₃C получены методом высокоэнергетической механоактивации смеси порошков меди и железа с массовой долей меди 72.7 % (99.72 мас. %, средний размер частиц 18 мкм), железа – 25.5 % (98 мас. %, примеси азота 0.6 мас. %, кислорода – 0.42 мас. %, углерода – 0.8 мас. %, размер частиц 3–20 мкм) в примерно 20 см³ ксилола C₆H₄(CH₃)₂ квалификации “ч. д. а.”. Механоактивацию проводили в шаровой планетарной мельнице Pulverisette-7 (Fritsch) с энергонапряженностью 2.0 Вт/г, используя принудительное воздушное охлаждение. Разогрев внешней стенки контейнеров во время работы мельницы не превышал 80 °С. Измельчающие тела – цилиндрические контейнеры (объемом 45 см³) и шары (20 шт., диаметром 10 мм) – выполнены из стали марки ШХ15. Для каждого заданного времени МС ($t_{MC} = 3, 6, 12, 24, 48, 96$ ч) масса загружаемой смеси порошков составляла 10 г. После МС порошки дополнительно термически обрабатывали в среде аргона (с предварительной откачкой на форвакуум) при 600 и 800 °С в течение 1 ч.

Анализ структурно-фазового состояния сплавов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном (графит) медном излучении при комнатной температуре. Качественный и количественный анализ полученных спектров проводили с помощью пакета программ, разработанных в МИСиС. Размер зерна кристаллической меди оценивали по диаметру областей когерентного рассеяния (ОКР), определенному методом Уоррена–Авербаха по профилю одной линии (311) в соответствии с [14]. Мессбауэровские исследования проводили при комнатной температуре на спектрометре ЯГРС-4М, работающем в режиме постоянных ускорений с источником γ -излучения ⁵⁷Со в матрице хрома и родия. Функции распределения $P(H)$

сверхтонких магнитных полей (СТМП) находили с использованием обобщенного регулярного алгоритма решения обратных задач по методу Тихонова [15]. Термомагнитные измерения выполняли на установке для исследования динамической магнитной восприимчивости (ДМВ) с амплитудой переменного магнитного поля 0.8 Э и частотой 5 Гц в инертной атмосфере (Ar) со скоростью 30 °С/мин в температурном интервале 5–800 °С. Размер частиц меди и железа определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора Analysette 22 Esonomu. Оже-спектры и изображения во вторичных электронах получены на спектрометре JAMP-10S при ускоряющем напряжении 10 кВ, силе тока 10⁻⁷ А, диаметре электронного зонда 300 нм. Микроструктуру изучали на оптическом микроскопе МИМ-8М. Шлифы травили 10 % раствором хлорного железа в спирте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические изображения порошков, полученных при $t_{MC} = 6, 48$ и 96 ч, свидетельствуют о том, что после 6 ч измельчения характерный размер частиц составляет почти 10 мкм, а после 48 ч не превышает 5 мкм (рис. 1). Распределение частиц по размерам достаточно однородное. Анализ микроструктуры порошков, полученных при $t_{MC} = 6$ ч (рис. 2, а), показал, что частицы состоят из меди с округлыми включениями железа размером 0.5–10 мкм, которые равномерно распределены внутри медных частиц. Железо – менее пластичный материал по сравнению с медью, поэтому при интенсивной механической обработке его частицы окружены слоем меди. Исходя из размеров и формы частиц железа исходного порошка, можно сделать вывод о том, что на начальном этапе механообработки ($t_{MC} = 6$ ч) скорость измельчения включений железа незначительная. По видимому, это обусловлено относительно небольшим размером частиц порошка исходного железа – в среднем 10 мкм. В работах [16, 17] показано, что это предельная величина среднего размера частиц порошка железа, измельченного в жидкой органической среде.

При более длительном измельчении ($t_{MC} = 96$ ч) морфология медных порошков становится

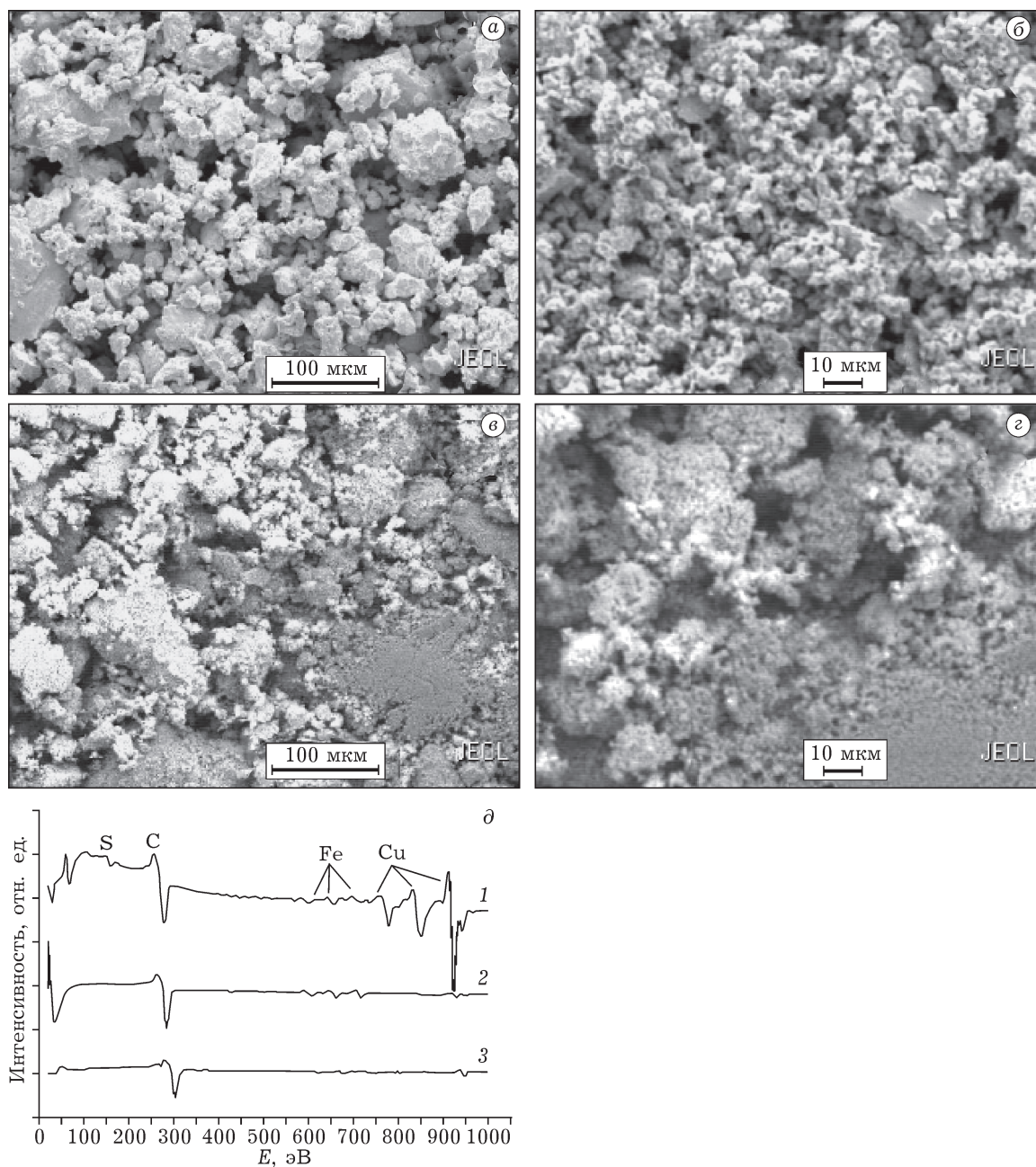


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков, подвергнутых механосплавлению (МС) (а-г) и их Оже-спектры (д). Время МС, ч: 6 (а), 48 (б), 96 (в, г); 1-3 – Оже-спектры порошков с временем МС 6, 48 и 96 ч соответственно.

ся более дисперсной (см. рис. 1 и 2, б), а размер медных частиц порошка меньше 1 мкм. Появление агломератов из очень мелких частиц (см. рис. 1, в, г), вероятно, связано с условиями подготовки образца к электронно-микроскопическим исследованиям. По результатам металлографических исследований шлифа МС-порошка, агломератов нет, а светлые частицы МС сплава равномерно распределе-

ны в темной связующей матрице эпоксидного клея (см. рис. 2, б).

Концентрация углерода на поверхности частиц с увеличением времени измельчения повышается до 92 ат. % (остальные 8 ат. % – медь и железо), что следует из результатов Оже-анализа (см. рис. 1, д) и свидетельствует об интенсивном процессе разложения ксилола. Деструкция ксилола происходит, глав-

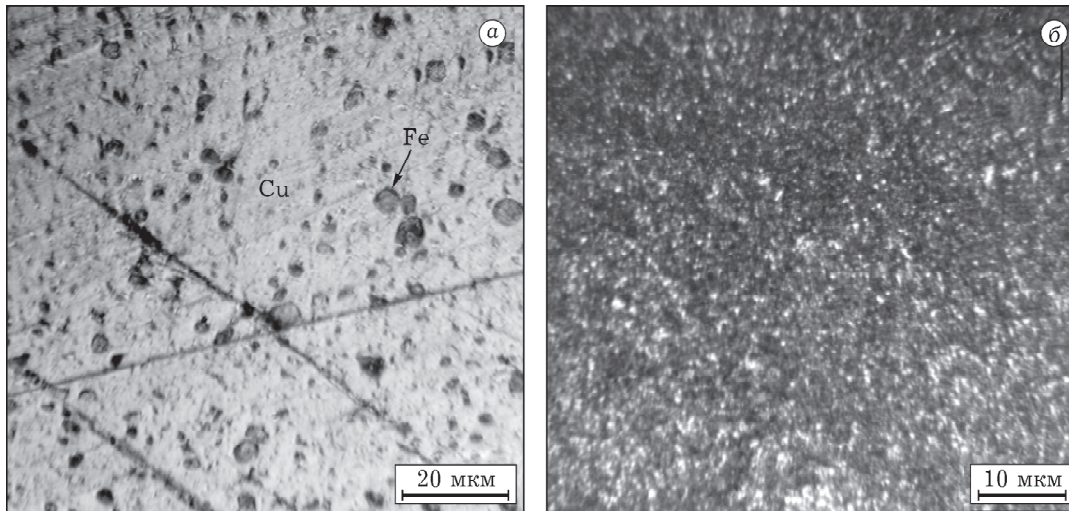


Рис. 2. Микроструктура порошков после МС продолжительностью 6 (а) и 96 ч (б).

ным образом, на поверхностях измельчающих шаров и контейнера, поскольку железо служит катализатором разложения жидких углеводородов [13].

По данным рентгеноструктурного анализа порошков (рис. 3), фазовый состав образ-

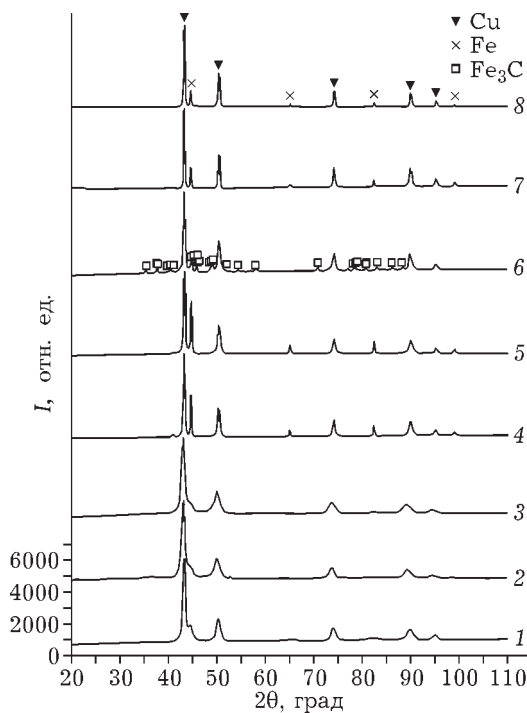


Рис. 3. Дифрактограммы порошков, подвергнутых механическому сплавлению в течение 6, 48, 96 ч (1–3 соответственно), далее отожженных при 600 (4–6 соответственно) и 800 °С (7, 8 соответственно).

цов после МС представлен кристаллически Cu и Fe. Из расчетов размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) следует, что обе фазы нанокристаллические уже после измельчения порошков в течение 6 ч. В пределах погрешности определения параметр решетки железа близок к эталонному значению и не зависит от времени механической обработки. Параметр решетки меди (0.3615 нм) возрастает со временем измельчения и к 96 ч достигает 0.3639 нм (рис. 4) вследствие образования твердого раствора замещения железа в ГЦК меди [18–20].

Формирование твердого раствора замещения Cu–Fe подтверждается появлением дублета Д1 парамагнитной фазы в мессбауэровских спектрах МС-порошков с параметрами изомерного сдвига $IS = 0.13(1)$ мм/с, квадрупольного расщепления $QS = 0.50(1)$ мм/с (рис. 5, график 1), которые соответствуют, согласно [21], атомам железа в решетке меди с двумя и более соседними атомами железа. В то же время близкие параметры дублета могут иметь и парамагнитные нанокластеры ОЦК железа в медной матрице [22, 23]. Необходимо отметить, что в спектре порошка с $t_{MC} = 12$ ч фиксируются два дублета от парамагнитных фаз. Величины $IS = 0.30(2)$ мм/с и $QS = 1.02(4)$ мм/с дублета Д2, меньшего по площади, близки к таковым для фаз на основе оксида меди Cu_2O , где часть атомов меди замещена атомами железа [24–26].

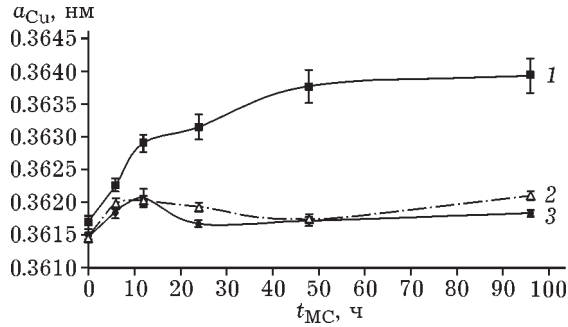


Рис. 4. Зависимости параметра решетки меди (a) от времени МС порошков до (1) и после отжига при 600 (2) и 800 °С (3).

С увеличением продолжительности измельчения до 96 ч возрастает площадь дублетов и, соответственно, доля парамагнитных фаз (см. рис. 5, график 2). Параметры дублета Д2 сохраняются, а для Д1 несколько увеличиваются до значений $IS = 0.22(1)$ мм/с и $QS = 0.56(1)$ мм/с. При этом содержание железа в оксидной фазе повышается с 0.5 до 4 ат. %, а в твердом растворе замещения железа в меди — от 2 до 11 ат. %, что составляет почти половину от всего железа сплава. В спектре образца

с $t_{МС} = 96$ ч присутствуют фазы карбидов железа, на долю которых приходится почти 5 ат. % Fe. Определить тип и состав карбидных фаз не представляется возможным.

Таким образом, с ростом $t_{МС}$ повышаются степень растворения железа в меди и доля твердого раствора, при этом заметного образования карбидов железа не происходит. По-видимому, углерод накапливается на поверхности медных частиц, в межфазных областях и по границам зерен и не проникает в их объем. Для образования карбидов железа необходимо увеличить диффузионную подвижность углерода и, по-видимому, железа, что реализуется при термической обработке полученных композитов.

Вид температурных зависимостей ДМВ (рис. 6) отражает протекание магнитных и фазовых превращений в полученных композитах. Небольшой участок падения ДМВ при температуре почти 200 °С для сплава с $t_{МС} = 96$ ч соответствует переходу в парамагнитное состояние цементита, сформировавшегося в процессе МС.

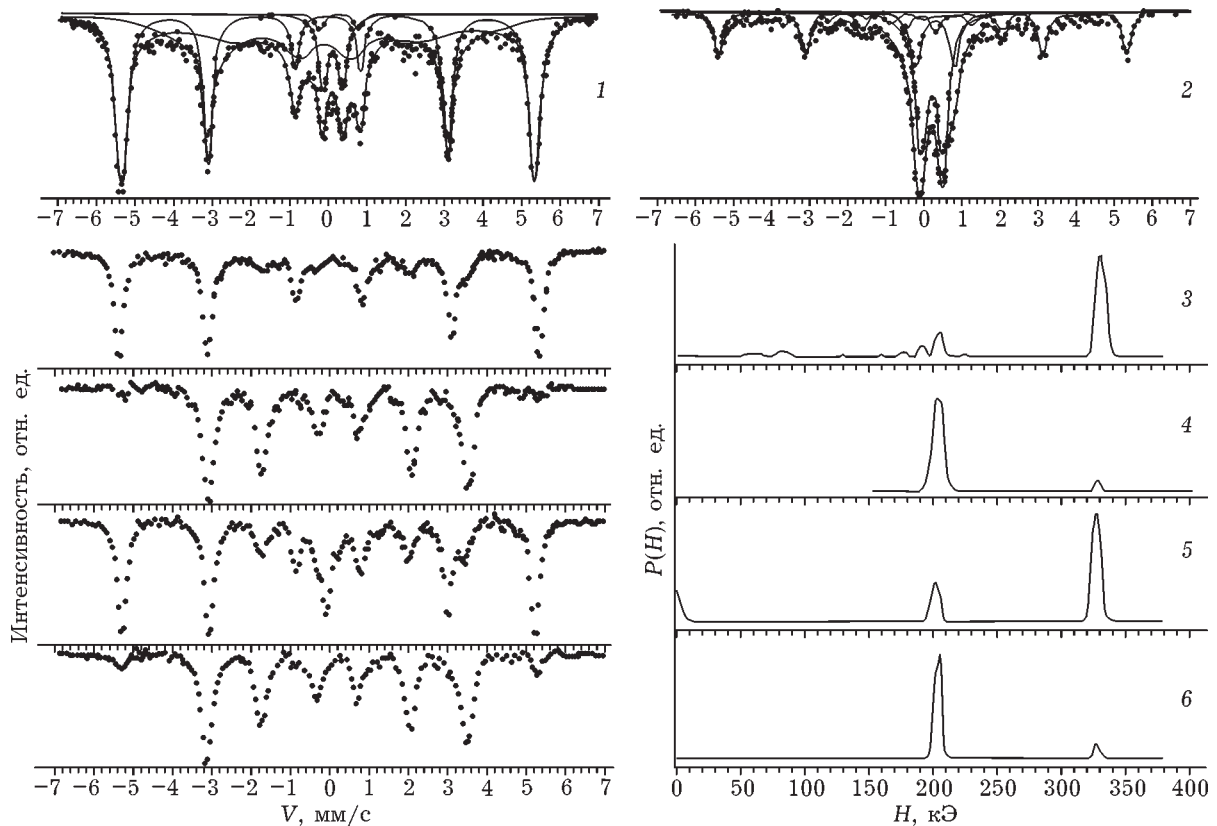


Рис. 5. Мессбауэровские спектры и соответствующие функции распределения $P(H)$ порошков, подвергнутых механосплавлению в течение 12 и 96 ч (1, 2 соответственно) и отожженных при 600 (3 и 4 соответственно) и 800 °С (5 и 6 соответственно).

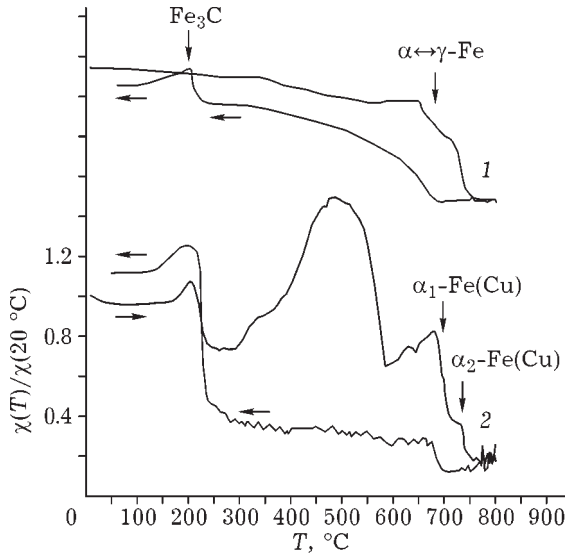


Рис. 6. Температурные зависимости динамической магнитной восприимчивости (нагрев и охлаждение) $\chi(T)$ порошков, подвергнутых МС в течение 12 (1) и 96 ч (2).

В интервале температур 250–450 °С происходит распад парамагнитного ГЦК твердого раствора железа в меди [27–30] и подъем ДМВ вследствие образования кластеров ферромагнитного ОЦК железа. Спад при 320–330 °С близок к температуре Кюри пересыщенного твердого раствора меди в α -Fe при

ее атомной доле от 3% и выше [31]. Наличие твердого раствора меди в железе дополнительно подтверждается и магнитными превращениями в фазах α_1 -Fe(Cu) и α_2 -Fe(Cu) с содержанием меди 0.5–0.6 (α_1) и 0.2–0.3 ат. % Cu (α_2) соответственно [31, 32]. Это проявляется спадами на кривых ДМВ при температурах 650–680 и 720–730 °С соответственно. Очевидно, что при МС, помимо пересыщенного твердого раствора железа в меди, образуется пересыщенный твердый раствор меди в железе, и обе фазы при нагревании практически полностью распадаются. Состав твердого раствора меди в железе в МС-образцах методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии определить сложно ввиду относительно небольшой доли наноструктурного железа.

При $T > 500$ °С заметно снижается магнитная восприимчивость сплавов вследствие термически индуцированного формирования цементита. Очевидно, при данной температуре углерод начинает взаимодействовать как с нанокристаллическим железом, не растворившимся в медной матрице сплава при МС, так и с кластерами железа, выделившимися в результате распада пересыщенных твердых растворов. Чем больше твердого раствора об-

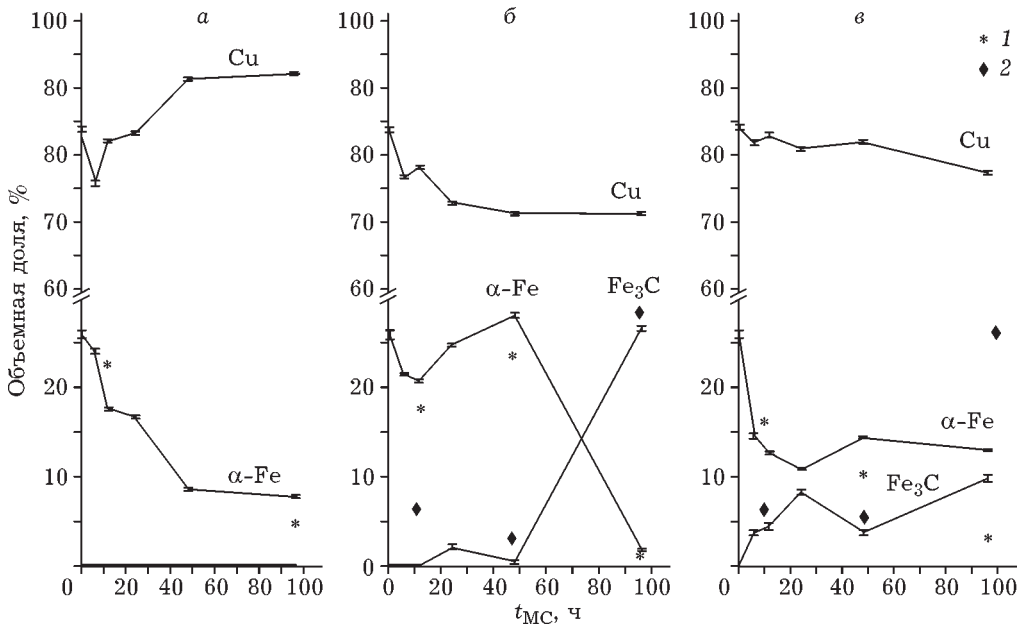


Рис. 7. Объемная доля фаз Cu, α -Fe и Fe_3C для МС порошков до (а) и после отжига при 600 (б) и 800 °С (в), определенная методом РСА: 1 – доля α -Fe, 2 – доля Fe_3C , определенные методом мессбауэровской спектроскопии.

разуется при МС и чем меньше размер частиц железа, не растворенного в медной матрице, тем больше цементита образуется.

Результаты исследований методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии сплавов, отожженных при температурах 600 и 800 °С, подтверждают выводы, сделанные выше. Снижение величины постоянной решетки меди до 0.3620(2) нм после отжига при 600 °С и до 0.3617(1) нм при 800 °С (см. рис. 4) обусловлено распадом пересыщенного твердого раствора железа в меди и сохранением 2–3 ат. % железа в меди [33]. Доля цементита в фазовом составе сплавов, полученных при $t_{МС} < 96$ ч, не превышает 7 об. %, что следует из данных рис. 7. При максимальном в данном случае времени измельчения (96 ч) и независимо от температуры отжига объемная доля цементита составляет почти 30 %. Оценка методом мессбауэровской спектроскопии дает большие объемные доли фаз, так как медная матрица сплавов является нанокристаллической, а формирующийся цементит характеризуется высокой дисперсностью.

Размер зерна в дисперсионно-упрочненных сплавах – один из наиболее существенных факторов, определяющих их твердость. Размеры ОКР медной матрицы сплавов (рис. 8) после МС не превышают 10 нм, после отжига при 600 °С – 12 нм. Отжиг при 800 °С приводит к некоторому увеличению размера зерна – до 60 нм, причем с увеличением времени измельчения наблюдается тенденция к уменьшению размеров зерна до 30 нм в результате термической обработки. Тот факт, что нанокристаллическая структура медной матрицы сплавов сохраняется при темпера-

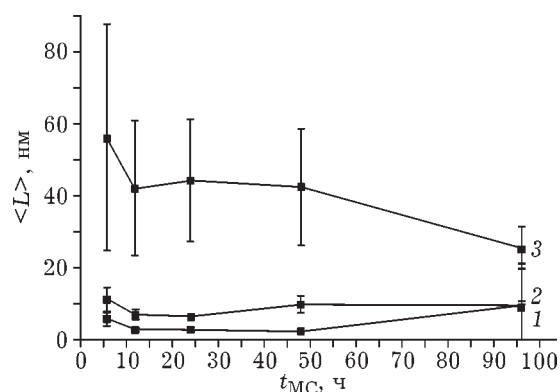


Рис. 8. Зависимости размера ОКР меди от времени МС порошков до (1) и после отжига при 600 (2) и 800 °С (3).

туре намного выше температуры рекристаллизации меди (около 300 °С) при временах МС меньше 96 ч, обусловлен присутствием избыточного углерода на границах нанозерен меди и железа. Углерод на границах зерен образует кластеры, как это показано в работах [34, 35] на примере МС-композитов Cu–C, замедляет процесс зернограницной диффузии и тем самым ограничивает рост медных нанозерен. При времени измельчения порошков более 96 ч обеспечивается максимально возможная при термообработке доля цементита благодаря минимальным размерам частиц и зерна меди и железа, большой удельной поверхности порошка и высокой концентрации углерода на поверхности частиц и границах нанозерен. В этом случае размер зерна матрицы отожженного сплава уменьшается по причине термически активированного зарождения большого числа дисперсных включений цементита на границах медных нанозерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены особенности формирования цементита в медной матрице при механическом сплавлении и последующей термообработке порошков Cu–Fe в жидкой органической среде (ксилол).

Показано, что при использовании ксилола в качестве среды измельчения и источника углерода после перехода исходных компонентов сплава в наноструктурное состояние формируются пересыщенные твердые растворы железа в ГЦК меди и меди – в ОЦК железа. Карбиды железа не образуются, независимо от длительности процесса механического сплавления. Длительная механообработка (96 ч) и последующий отжиг полученных сплавов при температуре свыше 500 °С приводят к формированию 30 об. % цементита в нанокристаллической медной матрице с размером зерна до 30 нм. Нанокристаллическое состояние медной матрицы полученных композитов сохраняется после отжига при 800 °С.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-00039).

Авторы выражают благодарность Л. Е. Бодровой за предоставленные порошки меди, Д. В. Сурнину за проведение электронно-микроскопических исследований и Д. С. Рыбину за анализ размера частиц порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Carvalho P. A., Fonesca I., Marques M. T., Correia J. B., Almeida A., Vilar R.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645404006652> // *Acta Mater.* 2005. Vol. 53. P. 967–976.
- 2 Correia J. B., Marques M. T. // *Mater. Sci. Forum.* 2004. Vol. 455–456. P. 501–504.
- 3 Correia J. B., Marques M. T., Carvalho P. A., Vilar R. // *J. Alloys Compounds.* 2007. Vol. 434–438. P. 301–303.
- 4 Райков Ю. Н., Ашихмин Г. В., Николаев А. К., Ревина Н. И., Костин С. А. // *Металлург.* 2007. № 8. С. 40–46.
- 5 Ichikawa K. and Achikita M. // *Mater. Trans. JIM.* 1993. Vol. 34, No. 8. P. 718–724.
- 6 Long B. D., Umemoto M., Todaka Y., Othman R., Zuhailawati H. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. Vol. 528. P. 1750–1756.
- 7 Palma R. H., Sepúlveda A. H., Espinoza R. A., Montiglio R. C. // *J. Mater. Proc. Technol.* 2005. Vol. 169, No. 1. P. 62–66.
- 8 Long B. D., Othman R., Umemoto M., Zuhailawati H. // *J. Alloys and Comp.* 2010. Vol. 505. P. 510–515.
- 9 López M., Samurri C., Vergara V., Jiménez J. A. // *Rev. Metal. Madrid.* 2005. Vol. 41. P. 308–312.
- 10 Ходаков Г. С. *Физика измельчения.* М.: Наука, 1972. 308 с.
- 11 А. с. SU 1678525 A1, 1991.
- 12 Yelsukov E. P., Barinov V. A., Ovetchkin L. V. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1992. Vol. 11. P. 662–663.
- 13 Ломаева С. Ф. // *ФММ.* 2007. Т. 104, № 4. С. 403–422.
- 14 Дорофеев Г. А., Стрелецкий А. Н., Повстугар И. В., Протасов А. В., Елсуков Е. П. // *Коллоид журн.* 2012. Т. 74, № 6. С. 710–720.
- 15 Voronina E. V., Ershov N. V., Ageev A. L., Babanov Yu. A. // *Phys. Stat. Sol. (B).* 1990. Vol. 160. P. 625–634.
- 16 Елсуков Е. П., Ломаева С. Ф., Коньгин Г. Н., Дорофеев Г. А., Повстугар В. И., Михайлова С. С., Загайнов А. В., Маратканова А. Н. // *Физика металлов и металловедение.* 1999. Т. 87, № 2. С. 33–38.
- 17 Васильев Л. С., Ломаева С. Ф. // *Физика металлов и металловедение.* 2002. Т. 93, № 2. С. 66–74.
- 18 Crivello J.-C., Nobuki T. and Kuji T. // *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49, No. 3. P. 527–531.
- 19 Lucas F. M., Trindade B., Costa B. F. O., Le Caër G. // *Key Eng. Mater.* 2002. Vol. 230–232. P. 631–634.
- 20 Harris V. G., Kemner K. M., Das B. N., Koon N. C. and Ehrlich A. E. // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, No. 10. P. 6929–6940.
- 21 Dunlap R. A., Eelman D. A., Mackay G. R. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1998. Vol. 17. P. 437–439.
- 22 Суздалев И. П., Максимов Ю. В., Имшенник В. К., Новичихин С. В., Матвеев В. В., Гуллилин Е. А., Чеканова А. Е., Петрова О. С., Третьяков Ю. Д. // *Рос. нанотехнологии.* 2007. Т. 2, № 5–6. С. 73–84.
- 23 Campbell S. J., Clark P. E. and Liddell P. R. // *J. Phys. F.: Metal. Phys.* 1972. Vol. 2. P. L114–L117.
- 24 Ogale S. B., Bilurkar P. G., Joshi S., Marest G. // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, No. 14. P. 9743–9751.
- 25 Stewart S. J., Goya G. F., Punte G. and Mercader R. C. // *J. Phys. Chem. Sol.* 1997. Vol. 58, No. 1. P. 73–77.
- 26 Joseph D. P., David T. P., Raja S. P., Venkateswaran C. // *Mater. Charact.* 2008. Vol. 59. P. 1137–1139.
- 27 Jiang J. Z., Pankhurst Q. A., Johnson C. E., Gente C. and Bormann R. // *J. Phys.: Cond. Matter.* 1994. Vol. 6. P. L227–L232.
- 28 Eckert J., Holzer J. C. and Johnson W. L. // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 73, No. 1. P. 131–141.
- 29 Macri P. P., Enzo S., Cowlam N., Frattini R., Principi G. and Hu W. X. // *Phil. Mag. B.* 1995. Vol. 71, No. 2. P. 249–259.
- 30 Eilon M., Ding J. and Street R. // *J. Phys.: Cond. Matter.* 1995. Vol. 7. P. 4921–4928.
- 31 Keune W., Lauer J. and Williamson D. L. // *J. de Physique.* 1974. Vol. 35, No. 12. P. C6-473 – C6-476.
- 32 Pearson W. B. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys.* London etc.: Pergamon Press, 1958.
- 33 Uenishi K., Kobayashi K. F., Nasu S., Hatano H., Ishihara K. N. and Shingu P. H. // *Z. Metallkd.* 1992. Vol. 83. P. 132–135.
- 34 Marques M. T., Correia J. B., Conde O. // *Scr. Mater.* 2004. Vol. 50. P. 963–967.
- 35 Jin Y. and Hu M. // *Adv. Mater. Res.* 2011. Vol. 306–307. P. 1747–1752.