

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ Cu/ZrO₂ КОМБИНИРОВАНИЕМ МЕТОДОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Т. Ф. Григорьева¹, А. И. Лецко², Т. Л. Талако², С. В. Цыбуля³,
И. А. Ворсина¹, А. П. Барина¹, А. Ф. Ильющенко², Н. З. Ляхов¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск, grig@solid.nsc.ru

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, 220071 Минск

³Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

Методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии исследована возможность получения композитов Cu/ZrO₂ комбинированием методов механической активации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Показано, что композиты Cu/ZrO₂ формируются при СВС, когда в качестве прекурсора применяется механокомпозит CuO/Cu/Zr.

Ключевые слова: механическая активация, композиты, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является эффективным энерго- и ресурсосберегающим методом получения композиционных материалов [1]. Благодаря особенностям процесса: высокой температуре, кратковременности химических и физических процессов, высокой скорости внутреннего саморазогрева, протеканию реакций в условиях резкого градиента температур и др. — удается синтезировать композиции, получение которых другими известными способами требует больших затрат и/или сложного дорогостоящего оборудования либо вообще невозможно [2]. Важное технологическое преимущество СВС заключается также в возможности получения композиционных материалов в одну стадию даже в многокомпонентных системах, значительно отличающихся свойствами (например, температурой плавления).

Большой интерес в качестве материала электротехнического назначения представляет композиция Cu/ZrO₂ [3]. Реакция восстановления оксида меди металлическим цирконием ($2\text{CuO} + \text{Zr} = 2\text{Cu} + \text{ZrO}_2$) является весьма экзотермичной ($\Delta \approx -188$ ккал/моль), что открывает возможности получения композиций Cu/ZrO₂ в результате реакции замещения методом СВС. Ранее было показано [4], что использование в качестве прекурсоров СВС механокомпозитов, сформированных на этапе механоактивации реакционных смесей в системах

с алюминиотермическими реакциями, позволяет получать композиции типа металл/оксид алюминия и интерметаллид/оксид алюминия с ультрамелкозернистой и даже наноконпозиционной структурой.

Целью этой работы было изучение возможности получения композитов Cu/ZrO₂, в которых содержание оксидов можно было бы варьировать в широком интервале концентраций, сочетанием методов механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В работе использовались оксид меди CuO (чда) и цирконий М-41. Механическую активацию проводили в планетарных шаровых мельницах АГО с водяным охлаждением [5] (объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ≈ 1000 об/мин). Активированную смесь прессовали при давлении $4 \div 6$ т в прессформе до диаметра ≈ 17 мм и высоты ≈ 25 мм (до прочности, достаточной, чтобы перенести образец в реактор). СВС осуществляли в среде аргона, образец поджигали вольфрамовой спиралью, нагреваемой электрическим током. Температуру и скорость горения оценивали микротермопарным методом.

Рентгенодифракционные исследования проводили с помощью дифрактометров X'TRA

(Thermo ARL, Швейцария) с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) и URD-63 с использованием CoK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Эффективные размеры области когерентного рассеяния (о.к.р.) рассчитывали по формуле Шерера с использованием наиболее сильных пиков анализируемых фаз.

Структуру полученных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения MIRA/Tescan с приставкой для микрорентгеновского спектрального анализа. Диаметр электронного зонда составлял 5.2 нм, область возбуждения — 100 нм. Получены изображения в прямых и обратнорассеянных электронах, что позволило исследовать распределение химических элементов по поверхности. Распределение яркости на изображении зависит от среднего атомного номера элемента на каждом микроучастке.

ИК-спектры поглощения регистрировались спектрометром IFS-66. Образцы к съемке готовили по стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально проводилось исследование механохимической реакции восстановления оксида меди металлическим цирконием, которая, благодаря достаточно высокому экзотермическому эффекту, может реализовываться в условиях механической активации. ИК-спектроскопические исследования показали, что после 20 с активации смеси $\text{CuO} + \text{Zr}$ стехиометрического состава полоса $\nu = 505 \text{ см}^{-1}$ исходного оксида меди $\text{Cu}-\text{O}$ заметно уширяется, что свидетельствует об определенных нарушениях его структуры (рис. 1, кривая 2). После 30 с активации в ИК-спектре продукта имеются полосы 505 см^{-1} (исходный оксид CuO), 615 см^{-1} (низший оксид меди Cu_2O) [6] и $415, 585, 735 \text{ см}^{-1}$ (оксид циркония, рис. 1, кривая 3) [7, 8]. Рентгенофазовым анализом обнаружено присутствие некоторого количества Cu_2O уже после 20 с активации, а на дифрактограмме продукта 30-секундной активации, наряду с рефлексами двух оксидов меди, видны четкие рефлексы меди (о.к.р. $\approx 80 \text{ нм}$) и оксида циркония (о.к.р. $\approx 100 \text{ нм}$), т. е. при продолжительности активации 30 с происходит механохимическое восстановление оксида меди и формирование механокомпозита. Такая скорость реакции свидетельствует о том, что она протекает, по-видимому, в режиме теплового

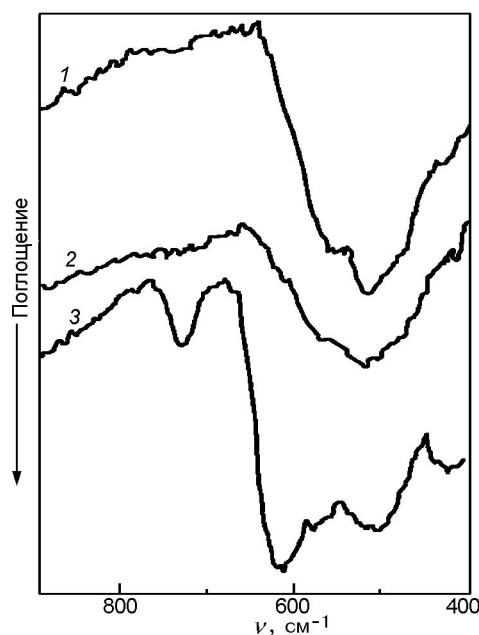


Рис. 1. ИК-спектры смеси $\text{CuO} + \text{Zr}$ до (1) и после 20 (2) и 30 с (3) механоактивации

взрыва, когда необходима чрезвычайно высокая скорость отвода тепла, что трудно осуществить даже в наиболее эффективно охлаждаемых высокоэнергетических шаровых планетарных мельницах типа АГО. Так как масштабирование данного процесса в условиях механохимии представляется абсолютно невозможным, была предпринята попытка получить механокомпозит Cu/ZrO_2 методом СВС.

Первоначально в качестве прекурсора СВС использовался механокомпозит CuO/Zr , полученный после 20 с механоактивации смеси стехиометрического состава, в котором кроме исходных оксида меди и циркония содержалось незначительное количество закиси меди Cu_2O . В этой системе СВС-процесс протекал также в режиме теплового взрыва, так что даже зафиксировать параметры горения не удалось из-за инертности применяемого оборудования.

Для того чтобы снизить скорость и температуру реакции, в качестве восстанавливающего оксид агента можно использовать не чистый металл, а твердые растворы, интерметаллиды или нанокомпозиты, в которых металл-восстановитель (в данном случае цирконий) распределен в инертной для реакции матрице. При сохранении нужного соотношения реагентов их концентрация в исходной смеси будет существенно ниже, а значит, уменьшится и тепловыделение.

В данной работе для восстановления оксида меди взят механокомпозит, полученный путем механической активации смеси $\text{Cu} + 20\% \text{Zr}$ в течение 20 мин, причем цирконий предварительно диспергировался в среде аргона в течение 4 мин. Размер о.к.р. циркония при этом уменьшился до ≈ 20 нм. На дифрактограмме этого композита видны уширенные интенсивные дифракционные отражения меди (о.к.р. ≈ 20 нм) и очень размытые отражения циркония, размер о.к.р. которого не поддается расчету (рис. 2). Поскольку дифракционные отражения меди не изменили своего положения, можно считать, что цирконий не вошел в решетку меди, т. е. получен механокомпозит Cu/Zr , а не твердый раствор.

Это подтверждается результатами исследования СЭМ (рис. 3). Более четкое распределение циркония дают микрофотографии, полученные в характеристическом излучении, на которых видно, что локальные участки циркония очень размыты.

Рентгенографические исследования продукта совместной активации смеси $\text{CuO} + \text{механокомпозит Cu}/20\% \text{Zr}$ (состав смеси взят в расчете на стехиометрическое соотношение оксида меди и циркония) в течение 2 и 4 мин показали, что дифракционные отражения оксида меди сохраняются во всех случаях, хотя и значительно уширяются (рис. 4). Отражений оксида циркония не наблюдается, т. е. механохимического восстановления оксида меди за указанный промежуток времени не происходило. Механокомпозит $\text{CuO}/\text{Cu}/\text{Zr}$, полученный

путем совместной активации в течение 4 мин смеси $\text{CuO} + \text{механокомпозит Cu}/20\% \text{Zr}$, был использован в качестве прекурсора для СВС.

Механизм СВС-процесса с прекурсором $\text{CuO}/\text{Cu}/\text{Zr}$ менялся — от взрывного взаимодействия между реагентами к стационарному горению со скоростью ≈ 2 мм/с, при этом ско-

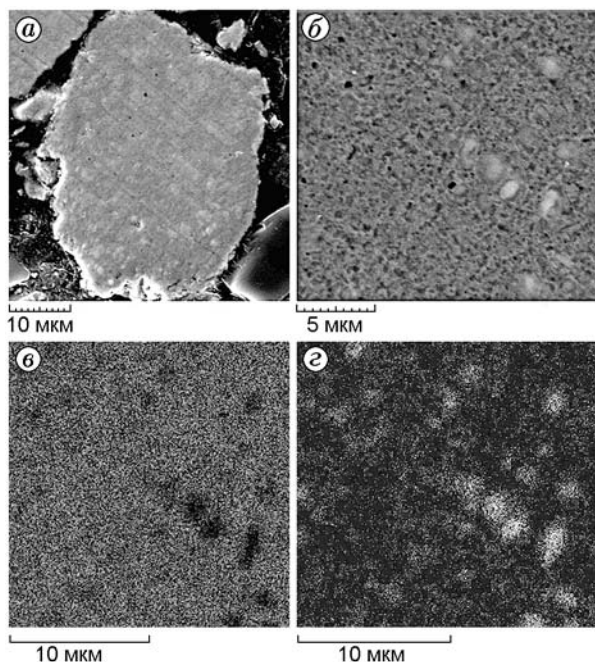


Рис. 3. СЭМ-изображение образца $\text{Cu} + 20\% \text{Zr}$ после 20 мин механоактивации:

a — общий вид; *b* — изображение в обратнорассеянных электронах; *c*, *d* — изображения в характеристических излучениях соответственно меди и циркония

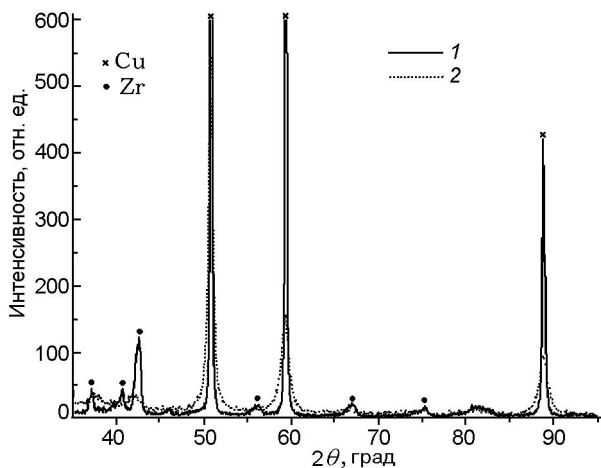


Рис. 2. Дифрактограммы смеси $\text{Cu} + 20\% \text{Zr}$ до (1) и после 20 мин механоактивации

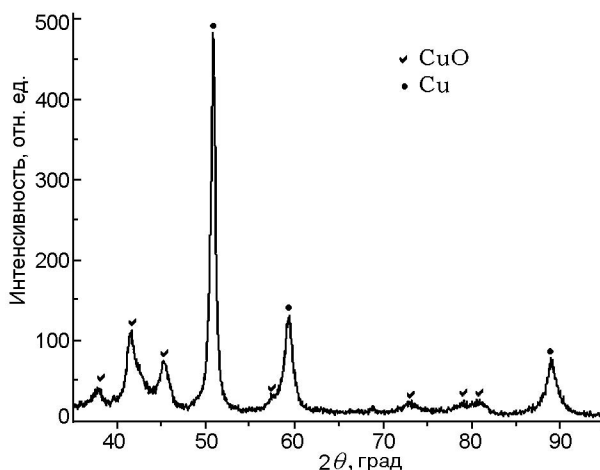


Рис. 4. Дифрактограмма образца $\text{CuO} + \text{Cu}/\text{Zr}$ после 8 мин механоактивации

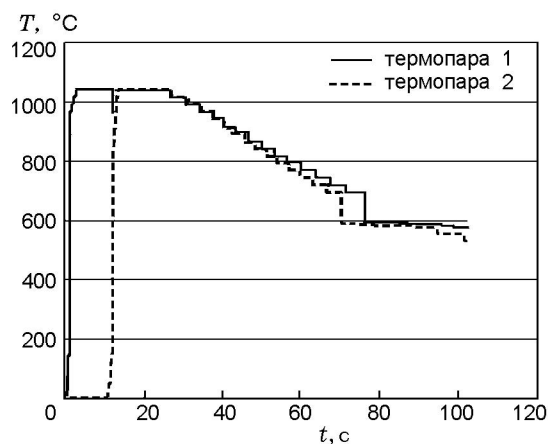


Рис. 5. Термограмма процесса СВС из механокомпози́та CuO/Cu/Zr

рость подъема температуры порядка $730\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Температура горения $1044\text{ }^{\circ}\text{C}$. На термограмме (рис. 5) присутствуют две изотермические площадки: первая — при достижении температурного максимума — скорее всего, свидетельствует о протекании процесса плавления и формирования композиционных частиц, вторая — при температуре $580 \div 590\text{ }^{\circ}\text{C}$ — отвечает за постпроцессы в зоне догорания.

В результате рентгенофазового анализа установлено, что продукт СВС состоит из меди и оксида циркония с примесью Cu_2O (рис. 6). Формирование композиционной структуры подтверждают электронная микроскопия и микрорентгеноспектральный анализ (рис. 7).

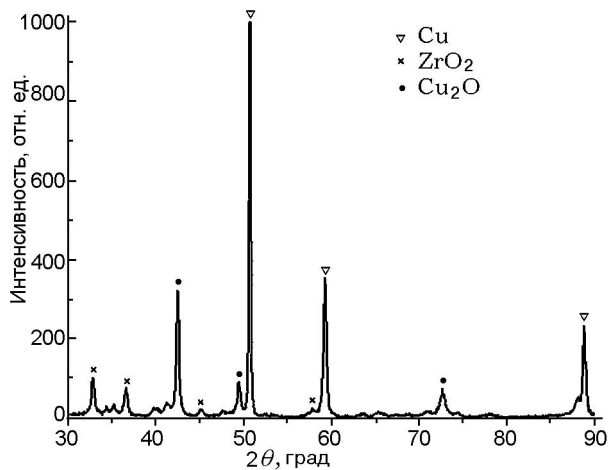


Рис. 6. Дифрактограмма продукта СВС из механокомпози́та CuO/Cu/Zr

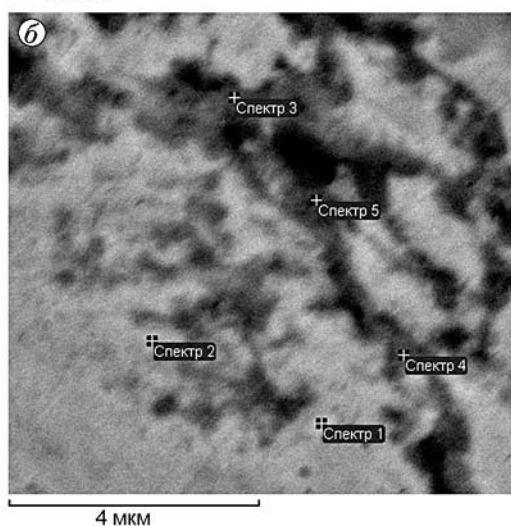
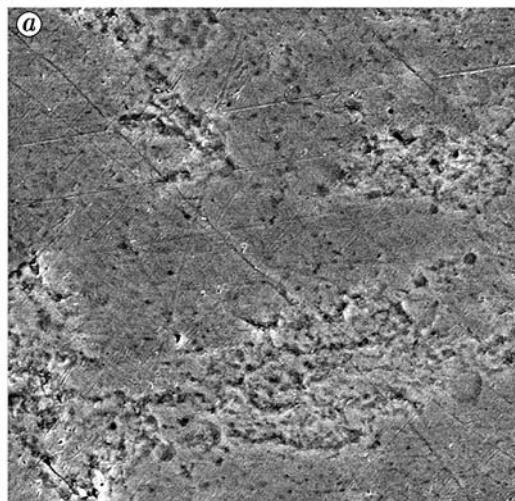


Рис. 7. СЭМ-изображение продукта СВС из механокомпози́та CuO/Cu/Zr (а) и результаты микрорентгеноспектрального анализа (б)

Спектр	O	Cu	Zr
	% (по массе)		
1	3.82	87.44	8.74
2	7.14	81.52	11.34
3	28.03	27.47	44.50
4	16.53	46.40	37.06
5	23.14	29.14	47.72

Таким образом, проведенные исследования показали, что механохимически можно восстановить оксид меди цирконием с образованием оксида циркония и меди, однако реакция протекает в режиме СВС с большой скоростью и выделением большого количества тепла. Для получения композита Cu/ZrO₂ более перспективно использовать в качестве восстановителя механокомпозит Cu/Zr (20 мин активации) и в качестве прекурсора процесса — композит CuO/Cu/Zr, полученный комбинированием методов механоактивации и СВС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия: современные проблемы / под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1983. — С. 6–45.
2. Левашов А. Е., Рогачев А. С., Юхвид В. И., Боровинская И. П. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. — М.: БИНОМ, 1999.
3. Iepure Gh., Vida-Simiti I., Jumate N., Ciurdas M., Hotea V., Juhasz I. Effect of ZrO₂ particles upon Cu—ZrO₂ material used for the spot welding electrodes // Metalurgia Intern. — 2009. — V. XIV, N 6. — P. 21–25.
4. Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / отв. редактор О. И. Ломовский. — Новосибирск: Параллель, 2008.
5. А. с. СССР 975068. Планетарная мельница / Е. Г. Аввакумов, А. Р. Поткин, О. И. Самарин // Бюл. изобрет. — 1982. — № 43.
6. Бацанов С. С., Бокарев В. П., Лазарева Е. В. О взаимодействии CuO с медью // Журн. неорганич. химии. — 1977. — Т. 22, вып. 4. — С. 888–892.
7. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов. — М.: Недра, 1976.
8. Каминский Б. Т., Плыгунов А. С., Прокофьева Г. Н. Инфракрасные спектры оксидов титана, циркония и гафния // Укр. хим. журн. — 1973. — Т. 35, № 9. — С. 946–977.

*Поступила в редакцию 31/III 2010 г.,
в окончательном варианте — 10/IX 2010 г.*