

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **57, №3, 2004** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 669.018.8

**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА Cu-TiO₂ ПОД
ВОЗДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ**

С. А. БАРСЕГЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 VI 2004

Исследован процесс механического диспергирования смеси Cu-TiO₂ с разными объемными соотношениями компонентов и разной продолжительностью размола. Определено минимальное количество TiO₂, при которой не происходит агломерация частиц меди. Установлена зависимость степени диспергирования и формирования наноструктуры композита Cu-8%TiO₂ от времени механической обработки. Показано, что минимальный размер частиц композита, которого можно достичь в этих условиях обработки, составляет 30-40 нм.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 13.

В последние десятилетия активно разрабатываются и исследуются ультрадисперсные материалы, интерес к которым обусловлен их уникальными механическими и физико-химическими свойствами [1-4]. Они обладают высокой прочностью при сохранении удовлетворительной пластичности, проявляют ускоренную диффузию и способность аккумулировать большие количества водорода и т.д. [5-6]. Известно несколько традиционных способов получения наноматериалов, например, конденсация в среде инертных газов, метод разложения карбониллов, магнитное распыление и т.д. [7]. Обычно эти методы предполагают использование дорогостоящего сложного оборудования, в котором, к тому же, часто затруднено получение материалов заданного химического состава.

В последние годы к этим методам присоединился метод механохимического синтеза, преимуществами которого являются простота применяемого оборудования

и возможность получения продуктов в больших количествах [8]. Основными проблемами синтеза наноматериалов этим методом являются нестабильность их неравновесной структуры и высокая чувствительность полученных продуктов к воздействию внешней среды [9]. Одним из эффективных способов повышения стабильности структуры, улучшения механических свойств и предотвращения конгломерации частиц металлов и сплавов является их дисперсное упрочнение с применением, например, оксидных фаз [10].

Целью данной работы является исследование процесса механического диспергирования смеси Cu-TiO₂ и определение условий формирования наноструктурного композита Cu-TiO₂ с минимальным содержанием оксидной фазы.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в центробежной планетарной мельнице, конструкция которой подробно описана в статье [11]. Барабан мельницы имеет гемисферическую форму и изготовлен из нержавеющей стали. Опыты проводились в инертной атмосфере аргона, который одновременно создавал в барабане давление, улучшающее эффект измельчения [12]. Соотношение массы шаровой загрузки к массе порошка составляло 30:1. В опытах были использованы 3 шара с диаметром 20 мм, изготовленных из нержавеющей стали. В барабан загружались 3,41 г Cu (99,94% чистоты) со средними размерами частиц 73 мкм и 0,137 г TiO₂ (99,8% чистоты, модификация рутил) со средними размерами частиц 44,5 мкм, что соответствует объемному соотношению компонентов смеси $V_{Cu}:V_{TiO_2} = 0,92:0,08$ или Cu-8%TiO₂.

Размеры частиц полученного нанокристаллического композита были определены рентгенографически, методами Шеррера и Вильямсона-Холла. Рентгенограммы образцов снимались на дифрактометре "Siemens D5000" с использованием монохромизированного CuK₁-излучения. При расчетах использовались линии рентгенограммы, соответствующие только K_{α1}-излучению, с учетом инструментального уширения.

Результаты и их обсуждение

Известно, что для сохранения малых размеров зерен механически диспергированного металла или механосинтезированного вещества достаточно эффективно используются оксидные добавки (например, ZrO₂, HfO₂, TiO₂). Эти добавки, с одной стороны, препятствуют агломерации измельченных зерен [12], с другой – резко уменьшают время наноразмола пластичных металлов [3]. Добавки обычно выбирают исходя из предназначения данного нанокompозита. В частности, исследованный в этой работе Cu-TiO₂ нанокompозит представляет определенный интерес в автомобильном производстве [13]. С точки зрения практического

применения важное значение имеет определение минимальной массовой доли оксида в композите (в данном случае TiO_2) для предотвращения коагуляции и сохранения пластических свойств металла, входящего в нанокompозит. Основными факторами, влияющими на процесс размол и образование нанокompозита в нашем эксперименте, были количество применяемого оксида TiO_2 и продолжительность размол, т. к. остальные параметры механической обработки (такие, как энергия размол, количество шаров, атмосфера) сохранялись неизменными. Нами рассмотрен процесс образования нанокompозита Cu-TiO_2 в зависимости от указанных параметров.

Была проведена серия экспериментов по определению минимального количества TiO_2 , при котором коагуляция частиц измельчаемого материала отсутствовала бы. На основе предварительных исследований в этой серии экспериментов был выбран 10-часовой временной порог механической обработки. Установлено, что если по истечении 10 ч измельчения в образцах остаются медные агломераты, то увеличение времени размол до 300 ч не приводило к их исчезновению. Присутствие агрегатов зависит только от количества ингибитора агломерации в смеси.

Начальное количество TiO_2 составляло 5% (по объемному соотношению) и в каждом следующем опыте оно дискретно увеличивалось на 1%. Отсутствие медных агломератов после 10-часового размол обнаруживается при восьми и более процентах. Обработанный композит представляет однородную массу, без визуальных признаков агрегации. Исходя из этих результатов нами было выбрано количество TiO_2 8% как пороговое и препятствующее процессу агрегации.

При сохранении найденного порогового количества оксида-добавки был исследован процесс изменения размеров частиц смеси $\text{Cu-8\%TiO}_2$ в зависимости от времени механической обработки. Продолжительность обработки в каждом следующем опыте была увеличена на 10 ч.

Таблица

**Зависимость среднего размера частиц композита
от продолжительности обработки**

t, ч	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Средний размер частиц, нм	1000 – 500	300	250	80	60	50	40	35	35

Как видно из приведенной таблицы, для выбранного состава композита минимальный размер частиц 35 нм достигается при 80 ч размол в планетарной мельнице. Дальнейшее увеличение продолжительности механической обработки не приводит к уменьшению размеров частиц. По-видимому, после 80 ч размол в

системе наступает равновесие между процессами агрегации и измельчения, и это время можно считать оптимальным.

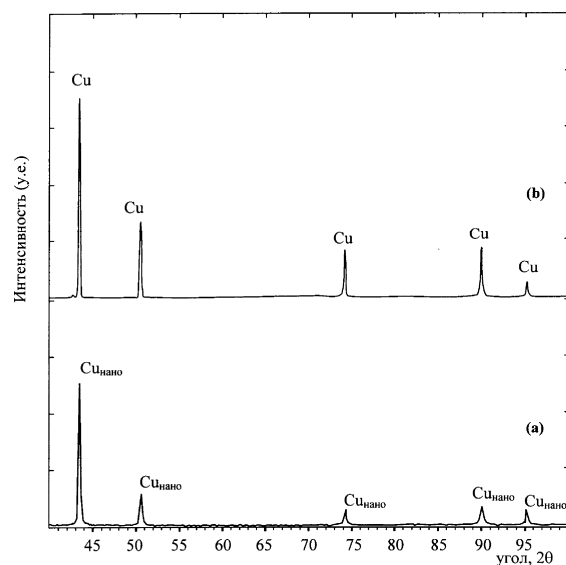


Рис. Рентгенографические данные смеси Cu-TiO₂ после механохимической активации (а) и исходной меди (б).

Результаты рентгенографического исследования образцов Cu-8%TiO₂ после 80 ч помола приведены на рисунке, из которого видно, что максимумов, относящихся к TiO₂, на дифрактограмме не наблюдается. Причиной, по-видимому, является аморфизация и равномерное распределение TiO₂ в матрице меди в результате механохимического диспергирования.

Размер зерен нанокристаллического композита, определенный по методу Вильямсона-Холла путем экстраполяции, составляет 28, а методом Шеррера – 36 нм. Хорошее согласие двух независимых расчетов указывает, что образованный материал находится в наноструктурном состоянии со средним размером частиц 30-40 нм.

Таким образом, исследовано влияние объемной (массовой) доли оксида TiO₂ на степень диспергирования микрокристаллического медного порошка. Определена объемная минимальная доля TiO₂ в смеси, при которой агрегация не происходит и образуется Cu-8%TiO₂ нанокомпозит. Исследована зависимость степени диспергирования Cu-8%TiO₂ композита от времени механической обработки. Найдена оптимальная продолжительность механической обработки, равная 80 ч, после которой устанавливается равновесие между размолотом и агрегацией. Определен минимальный размер частиц нанокристаллического композита Cu-8% TiO₂ (масс. доля 3,8%), который составляет 30-40 нм.

Автор выражает благодарность А.Р. Торосяну и В.Г. Мартиросяну за обсуждение рукописи.

ՆԱՆՈՔՑՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՏԻ՝ Cu-TiO₂-Ի ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Ա. ԲԱՐՍԵԴՅԱՆ

Հետազոտված է Cu-TiO₂ խառնուրդի մեխանիկական մանրացման պրոցեսը կոմպոնենտների տարբեր ծավալային հարաբերությունների և աղացման տարբեր տևողությունների դեպքում: Որոշված է տիտանի օքսիդի նվազագույն քանակությունը, որի դեպքում խառնուրդում տեղի չի ունենում մասնիկների ագլոմերացիա: Հետազոտված է մանրացման աստիճանի և Cu-8%TiO₂ կոմպոզիտի նանոբյուրեղային կառուցվածքի ձևավորման պրոցեսների կախվածությունը մեխանիկական մշակման տևողությունից: Մինթեզված նանոբյուրեղային նմուշները բնութագրվել են ռենտգենոգրաֆիկ եղանակով: Ցույց է տրված, որ կոմպոզիտի մասիկների նվազագույն չափսը գտնվում է 30-40 նմ սահմաններում:

THE FORMATION OF NANOCRYSTALLINE Cu-TiO₂ COMPOSITES BY MECHANICAL ALLOYING

S. A. BARSEGHYAN

The process of mechanical dispergation of Cu-TiO₂ mixture at different volume ratio and milling time has been investigated. The minimal quantity of TiO₂ preventing agglomeration of mixture particles has been established. The level of dispergation and formation of nanocrystalline Cu-8%TiO₂ composites has been investigated depending on the duration of mechanical processing. The synthesized nanostructured samples have been characterized by X-ray diffraction method and the minimal size of composite's particles found to be in 30-40 nm.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Новосибирск, Наука, 2001.
- [2] Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М., Логос, 2000.
- [3] Валиев Р.З., Иламгалиев Р.К. // Физика металлов и материалов, 1998, т. 85, с.161.
- [4] McFadden S.X., Mishra R.S., Valiev R.Z. // Nature, 1999, v.398, p.684.
- [5] Молчанов В.В., Зуев М.Г., Богданов С.В. // Химия в интересах устойчивого развития, 2002, т.10, №1-2, с.185.
- [6] Siegel R. W. // Material Science and Engineering, 1993, v. A168, p.189.
- [7] Shull R.D. // Journal of Applied Physics, 1990, v. 67, p. 4490.
- [8] Takacs L. // IEEE Transaction on Magnetics, 1992, v.28, p. 3186.
- [9] Korznikov A., Dimitrov O., Korznikova G. // Annales de Chemie. Science des Materiaux, 1996, v.21, p.443.
- [10] Колобов Ю.Р., Грабовецкая Г.П., Иванов К.В., Иванов М.Б. // Химия в интересах устойчивого развития, 2002, т.10, №1-2 с.111.
- [11] Tousimi K., Yavari A.R. // J. Metastable and Nanocrystalline Mater., 2000, v.7, p.7.
- [12] Yavari A.R. These Docteur De L'INPG, 1999.
- [13] Froes F.H., Friedrich H., Kiese J., Bergoint D. // J. of The Minerals, Metals & Materials Society, 2004, v.2, p.40.