

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.12.003

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В СИСТЕМЕ
[CuO-Al] ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ
ОБРАБОТКИ

Т. А. КОСТАНЫАН, А. Р. ТОРОСЯН и В. Г. МАРТИРОСЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 XII 1997

Известно, что механохимическая обработка ряда оксидов и сульфидов металлов с более активными металлами (Mg, Al) приводит к восстановлению металлов с образованием оксидов и сульфидов активных металлов [1,2], причем в работе [3] отмечается, что в системах $[\text{MoS}_2\text{-Mg}]$ и $[\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Si}]$ образуются аморфные металлические порошки Mo и Fe. Образование аморфных металлов, по-видимому, является одним из неизбежных этапов в процессе этого восстановления и требует более детального и обширного исследования.

Несмотря на многочисленные исследования в этой области механизм взаимодействия твердофазных компонент и кинетика протекания реакции, инициированной механическим воздействием, остаются невыясненными.

С этой точки зрения интерес представляет механохимическое восстановление оксида меди (II). Нами была исследована стехиометрическая смесь $[\text{CuO-Al}]$, в которой при механичес-

кой обработке реакция восстановления протекает за строго определенное время и заканчивается взрывом.

В качестве реагентов использовались оксид меди (II) квалификации "ч.д.а.", порошок металлического алюминия квалификации "ч.", с размером частиц $1-30 \cdot 10^{-6}$ м. Стехиометрическая смесь в количестве 5 г засыпалась в барабан вибрационной мельницы объемом 200 мл, заполненный на 2/3 стальными шарами диаметром 8 мм. Механическая обработка проводилась при амплитуде 4 мм в течение 20-21 мин. Учитывая, что при описанных условиях через 20-21 мин после начала механической обработки происходит взрыв, исследования в рассмотренной системе проводились после взрыва и непосредственно перед взрывом (в активированном состоянии). Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре "Дрон-3" с $\text{Cu-(K}_\alpha)$ излучением. Электронно-микроскопические исследования проводились сканирующим электронным микроскопом ("Тесла", Чехословакия).

На рис.1 приведены результаты рентгенофазового анализа реакционной смеси [Cu-Al]. Как видно из рисунка, взаимодействие реагентов происходит уже на промежуточной стадии (рис.1,б). Об этом свидетельствует то, что наряду с исходными CuO и Al на рентгенограмме фиксируются характерные пики металлической меди с искаженной кристаллической структурой (частичная аморфизация), причем пики, соответствующие Al_2O_3 , отсутствуют (рис.1,б). Это может быть обусловлено либо аморфностью Al_2O_3 и Cu , либо мелкодисперсностью продуктов.

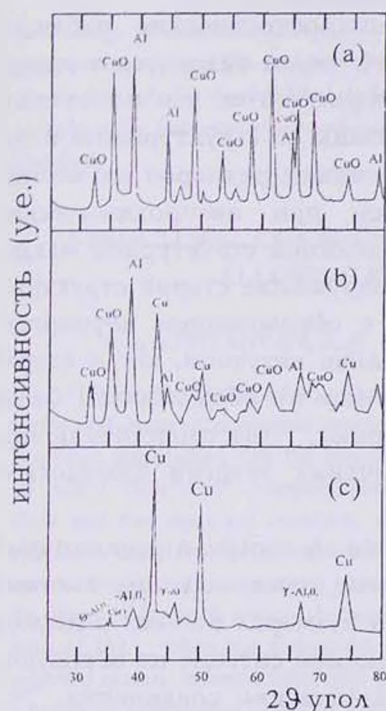


Рис.1. Рентгенограммы смеси [Cu-Al]: а) исходная смесь, б) активированная смесь, в) после взрыва.

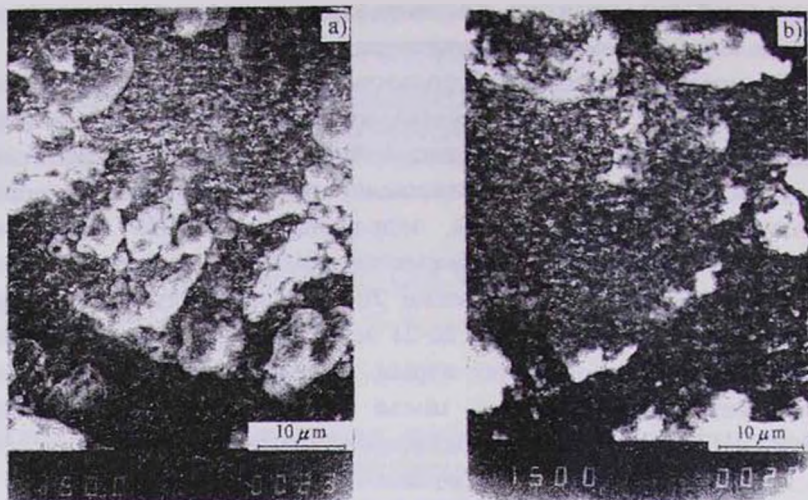


Рис.2. Электронно-микроскопические данные смеси [Cu-Al]:
а) исходная смесь, б) активированная смесь.

Как показывают электронно-микроскопические наблюдения, размеры частиц в реакционной смеси находятся в пределах $10\text{-}15 \cdot 10^{-6}$ м (рис.2, б.). Это говорит о том, что искажения, показанные на рентгенограмме, связаны со структурными искажениями продуктов, а не с уменьшением размеров их частиц. Образование аморфных продуктов при механохимических реакциях хорошо согласуется с идеологией структурной макрохимии (СМК), согласно которой, разрушение старой структуры и образование новой происходит с образованием неупорядоченного состояния вещества [4]. Такие ситуации, когда старая структура уже разрушена, а новая еще не образовалась, более вероятны для высокотемпературных, быстропротекающих процессов, имеющих высокие значения энергии химической активации [5].

При механической обработке еще до взрыва в реакционной среде образуется конгломерат частиц, составляющих систему $\text{CuO-Cu-Al-Al}_2\text{O}_3$. Из-за различий в размерах ионных радиусов и структурных типов компонент в данной системе не образуются твердые растворы и интерметаллические соединения. Это приводит к искажению кристаллической структуры всех компонент и возникновению локальных напряжений в них. Об этом свидетельствует увеличение на несколько порядков скорости

горения активированной смеси при уменьшении температуры воспламенения в 2-3 раза. Важно отметить, что возникновение такого состояния происходит не скачкообразно, а непрерывно, что позволяет после определенного времени механической обработки в активированной смеси проводить низкотемпературный синтез продуктов (до 400°C) [2] с сохранением искаженной структуры. Таким образом, в результате структурных изменений, происходящих при механической обработке, в системах с высокой энергией активации $E_a \sim 400-500 \text{ кДж/моль}$ (какой является рассматриваемая система [CuO-Al]) представляется возможным проведение низкотемпературного синтеза с получением аморфных продуктов.

CUO-AL ՀԱՍՆԱԿԱՐԳՈՒՄ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՍԱՆ ՀԵՏԵՎԱՆՔՈՎ ԱՌԱՋԱՅՈՂ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՅԻՆ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Տ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Վ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մեխանիկական մշակման հետևանքով CuO-Al համակարգում ստեղծվում են ունենում առաջացող կոմպոնենտների (Cu, Al₂O₃) կառուցվածքային փոփոխություններ: Դա բացատրվում է մեխանիկական ազդեցության հետևանքով Cu-CuO-Al-Al₂O₃ մասնիկների կոնգլոմերատների և հետագա մշակման ընթացքում բյուրեղային կառուցվածքի աղավաղման և տեղային լարվածությունների առաջացմամբ:

STRUCTURAL CHANGES ACCUMULATED BY MECHANICAL ALLOYING IN THE (CuO-Al) SYSTEM

T. A. KOSTANYAN, A. R. TOROSYAN and V. G. MARTIROSYAN

The mechanisms of solid-phase chemical reduction of CuO-Al by aluminum under influence of impulsive mechanical alloying (IMA) have been investigated. It has been established that the explosive kinetics of this reaction is the result of the so called "activated" complex particles. Being conglomerated during the plastic flow and the chemical reaction, these particles represent a compact mixture of reactants and form products with crystalline structure irregularities. Due to the current structural changes part of mechanical energy is continuously accumulated in the form of internal energy decreasing the value of activation energy. After some time of IMA, when the activation energy becomes comparable with the energy of external action, inflammation and detonation take place. It has been shown, that as a result of mechanical alloying in CuO-Al system, it is possible at low temperature of synthesis to work up amorphous products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Rusanov V., Chakuruv C.* // J. of Solid State Chemistry, 1989, vol.79, №2, p.181.
- [2] *Danelyan N.G., Janazyan S.K., Melnichenko V.V., Yenikalopyan N.S.* // Modern Physics Letters B, 1991, vol.5, №19, p.1301.
- [3] *Danelyan N.G., Janazyan S.K., Melnichenko V.V.* // Modern Physics Letters B, 1991, vol.5, №20, p.1355.
- [4] *Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок, Пленарный доклад на Международном симпозиуме "Combustion and Oslasma of Synthesis of High-Temperature Materials", San-Fransisco, 23-26 October, 1988.
- [5] *Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Питюлин А.Н.* В сб.: "Процессы горения в химической технологии и металлургии", Черногловка, 1975, с.113.