

УДК 669.14.018.28:621.762

Влияние механической активации металлических порошков на их реакционную способность и свойства плазменных покрытий

В. А. ПОЛУБОЯРОВ¹, А. Е. ЛАПИН¹, З. А. КОРОТАЕВА¹, А. Н. ЧЕРЕПАНОВ² О. П. СОЛОНЕНКО²,
Н. С. КОБОТАЕВА³, Е. Е. СИРОТКИНА³, М. А. КОРЧАГИН¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: sanych@solid.nsk.su

²Институт теоретической и прикладной механики Сибирского отделения РАН,
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: popov@itam.nsk.ru

³Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 3, Томск 634021 (Россия)

E-mail: see@ipc.tsc.ru

Аннотация

Исследовано влияние предварительной механической обработки порошка меди на качество покрытий, полученных плазменным напылением, показано существенное улучшение их внутренней структуры и прочностных свойств. Установлено, что удельный тепловой эффект взаимодействия механически обработанного порошка меди с уксусной кислотой возрастает при механической обработке в течение 15 мин, вероятно, за счет накопления дефектов в объеме металла, после чего происходит их релаксация. Показано, что химическая активность механически активированных порошков металлической меди и порошков меди, полученных методом электрического взрыва проволок, коррелирует с межплоскостными расстояниями между плоскостями с индексами Миллера (111).

ВВЕДЕНИЕ

Свойства ультрадисперсных порошков (УДП) как металлов [1], так и керамики [2] существенно отличаются от свойств крупнодисперсных порошков или монолитов. Это связано прежде всего с наличием избыточной поверхностной энергии, что нарушает равновесие и симметрию в распределении сил и масс и приводит к изменению равновесных межатомных расстояний по сравнению с их значениями в макрокристаллах (нормальная релаксация), а также к сдвиговым деформациям, изменению мотива упорядочения атомов на поверхностных гранях, “сглаживанию” вершин и ребер за счет малых угловых деформаций межатомных связей (тангенсальная составляющая) [1]. Изменение длины хими-

ческих связей по сравнению с макрокристаллом приводит к изменению реакционной способности ультрадисперсных частиц: быстрому окислению, способности спекаться при необычно низких температурах с саморазогревом [3].

Один из методов получения УДП металлов – это метод электрического взрыва проволок (ЭВП) [3]. Метод ЭВП приводит не только к измельчению частиц металла, но и к сохранению неравновесных состояний, в которых фиксируются деформированные связи, так как после взрыва происходит очень быстрое охлаждение частиц. Однако к деформациям длины химических связей приводят и механические воздействия на твердые тела [4, 5]. Другими словами, реакционную способность твердых тел можно менять не только

диспергированием, но и с помощью механической деформации. Уменьшение размера частиц металла до ультрадисперсного состояния возможно с помощью поверхностно-активных веществ. В данной работе изучалось влияние механических воздействий на реакционную способность металлической меди и прочностные характеристики покрытий из УДП меди, полученных плазменным напылением, а также сравнивалась реакционная способность механически активированных порошков меди с реакционной способностью УДП меди, полученного методом ЭВП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали порошок меди марки ПМС-А (ГОСТ 4960–75) с дендритной структурой и удельной поверхностью $0.16 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание кислорода в порошке меди не превышало 1 %. Механическая обработка порошка осуществлялась в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 [6], в стальных барабанах, загруженных стальными шарами диаметром 8 мм, общая масса которых составляла 200 г при загрузке порошка 10 г. Для проверки влияния материала шаров и барабанов, а также среды, аналогичную обработку проводили в медных барабанах медными шарами в среде аргона, при этом существенных отличий в свойствах порошков не наблюдали. Механическую обработку порошков меди осуществляли в течение 30 с, после чего мельницу отключали на 2 мин для охлаждения материала и шаров, затем эту процедуру проводили вновь до набора необходимого времени механической обработки.

Для исследования структурных изменений, происходящих в порошках меди, использовали рентгенофазовый анализ (ДРОН 4.0, монохроматизированное CuK_α -излучение). Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном. Погрешность определения значений удельной поверхности не превышала 10 %. Реакционную способность порошков меди определяли по теплоте их взаимодействия с уксусной кислотой при $+80 \text{ }^\circ\text{C}$ на микрокалориметре МКДП-2 производства ИХН СО РАН. Погрешность определения теп-

лоты не превышала 5 %. Для получения электронно-микроскопических снимков использовали электронный сканирующий микроскоп JSMT-20.

Напыление проводили с помощью электродугового плазмотрона линейной системы с секционированной межэлектродной вставкой (МЭВ) [7]. Мощность плазмотрона в номинальном режиме составляет $\sim 50 \text{ кВт}$. В качестве плазмообразующего газа использовали воздух, массовый расход которого составлял 2 г/с . Ток дуги плазмотрона 180 А, напряжение на дуге $\sim 280 \text{ В}$. Расход напыляемого материала 1.39 г/с . Расход транспортирующего газа, в качестве которого использовался воздух, составлял $\sim 0.1 \text{ г/с}$. Ввод порошка осуществлялся путем односторонней инъекции под срез сопла. Дистанция напыления (расстояние от среза сопла до напыляемой поверхности) $\sim 200 \text{ мм}$. Напыление производилось на стальные пластинки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование металлических покрытий, полученных плазменным напылением механически активированных и не активированных порошков металла, показало, что предварительная механическая обработка (МО) приводит к существенному увеличению усилий на отрыв и к снижению пористости этих покрытий. Чтобы понять, чем обусловлено улучшение структуры и механических свойств таких покрытий, проведено электронно-микроскопическое исследование (рис. 1). Так как условия напыления исходного и механически активированного порошка совершенно одинаковы, то различия в покрытиях могут быть обусловлены только изменением свойств самого порошка. Вероятно, это происходит потому, что механически обработанные металлические порошки обладают запасенной энергией в виде различного типа дефектов, энергия которых выделяется при плазменном напылении, что приводит к лучшему плавлению напыляемых покрытий и улучшению их адгезионных и прочностных характеристик. В связи с этим интересно выяснить, как энергия накапливается в порошке металла при его механической обработке.

Для исследования процесса накопления механической энергии в механически обрабо-

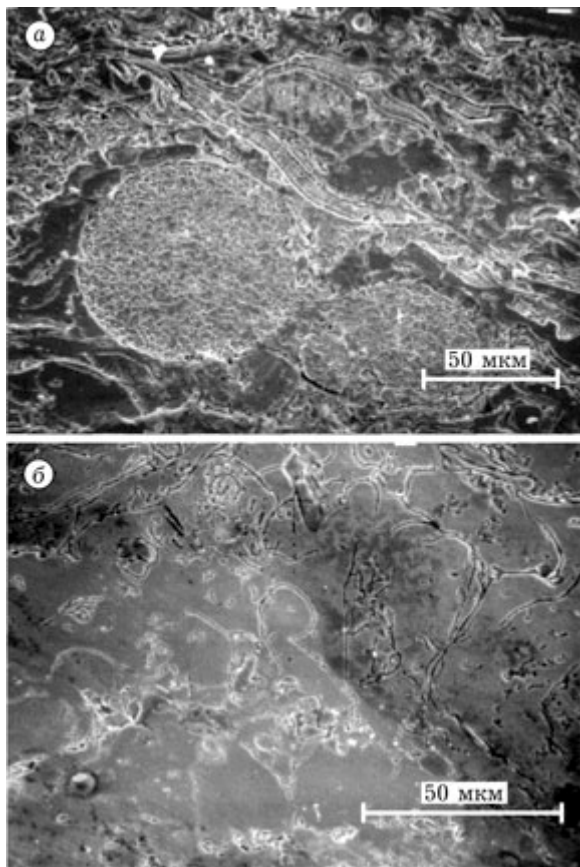
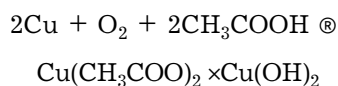
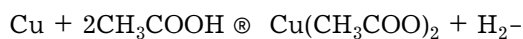


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки поперечного разреза покрытия, полученного плазменным напылением исходного (а) и механически обработанного (б) металлического медного порошка.

таных порошках меди определяли теплоту взаимодействия механически обработанных порошков меди с уксусной кислотой. Известно [8, 9], что металлическая медь реагирует с уксусной кислотой в присутствии молекулярного кислорода с образованием основного ацетата двухвалентной меди:

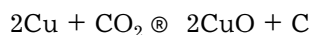


Нами показано, что взаимодействие механически обработанного медного порошка с уксусной кислотой, очищенной от кислорода продувкой аргона, приводит к повышению давления реакционной смеси, что, вероятно, обусловлено реакцией



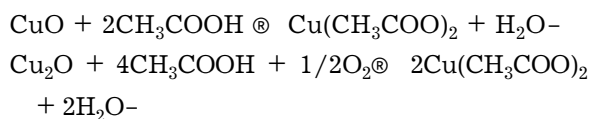
Хорошо известно, что медь в электрохимическом ряду стоит после водорода и по-

этому не может его восстанавливать в реакциях с кислотами. Однако также известно [2], что уравнения классической термодинамики лишь ограниченно применимы к механохимическим реакциям. Так, при механическом воздействии некоторые реакции идут с положительным изменением свободной энергии ΔG . Например, в работе [2] показана возможность протекания реакции механически активированной меди с диоксидом углерода:



для которой $\Delta G = +140$ ккал/моль. Термодинамический расчет свободной энергии в реакции металлической меди с водой дает значение $\Delta G = +118$ ккал/моль, а в реакции с соляной или серной кислотой $\Delta G = +20$ ккал/моль, что существенно меньше, чем изменение свободной энергии в реакции меди с диоксидом углерода. Поэтому взаимодействие механически активированной меди с уксусной кислотой с выделением водорода вполне возможно. Кроме того, в работе [2] показано, что отрицательный сдвиг электродного потенциала меди достигает 100 мВ при макроскопической деформации даже массивных образцов металлической меди. В работе [10] обнаружено увеличение отрицательных сдвигов равновесного потенциала медных электродов при искажении кристаллической решетки, возникающем при механическом воздействии на них.

Так как порошки меди довольно трудно уберечь от окисления кислородом воздуха, то кроме вышеописанных реакций должны происходить реакции оксидов меди с уксусной кислотой:



Поэтому мы также определяли теплоту взаимодействия механически активированных оксидов меди с уксусной кислотой.

На рис. 2 представлена кинетика тепловыделения при взаимодействии порошков исходной и механически обработанной в течение 30 с металлической меди с уксусной кислотой. Видно, что во втором случае происходит уменьшение длительности реакции.

На рис. 3 показана зависимость удельной поверхности и теплового эффекта взаимодей-

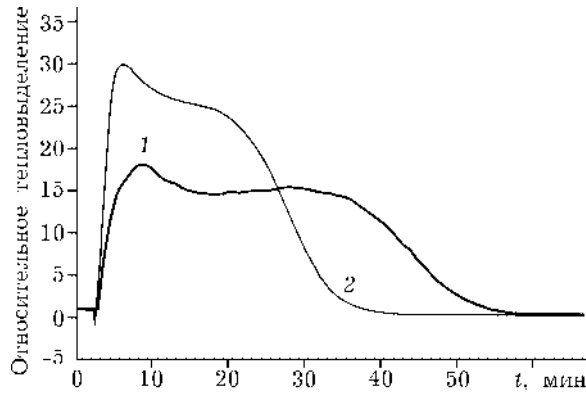


Рис. 2. Кинетика тепловыделения при взаимодействии порошков металлической меди с уксусной кислотой: 1 – исходная медь, 2 – механически обработанная в течение 30 с.

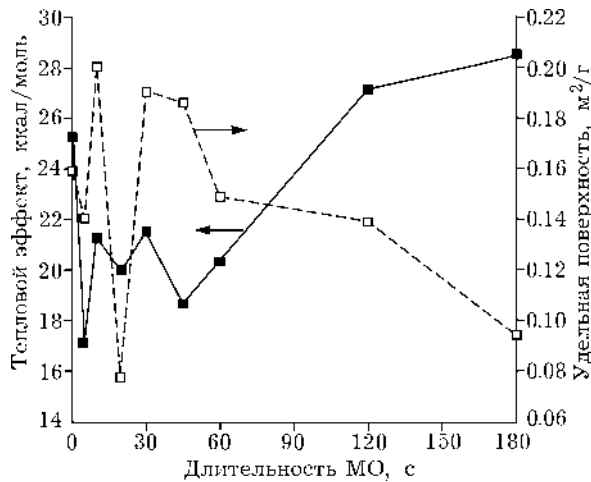


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности и теплового эффекта взаимодействия с уксусной кислотой порошка механически активированной меди от времени МО.

ствия порошка металлической меди с уксусной кислотой от времени его механической обработки. Видно, что до 60 с механической обработки порошка меди тепловой эффект его взаимодействия с уксусной кислотой коррелирует с удельной поверхностью порошка, а после 60 с удельная поверхность уменьшается, а тепловой эффект возрастает.

На рис. 4 представлена зависимость теплового эффекта взаимодействия порошка металлической меди с уксусной кислотой от времени его механической обработки. Наблюдается монотонное увеличение теплового эффекта до 43 ккал/моль в течение 15 мин механической обработки при мощности воздействия шарами 55 Вт/г (40 г), затем на 16-й минуте он падает до 22 ккал/моль и далее опять начинает возрастать.

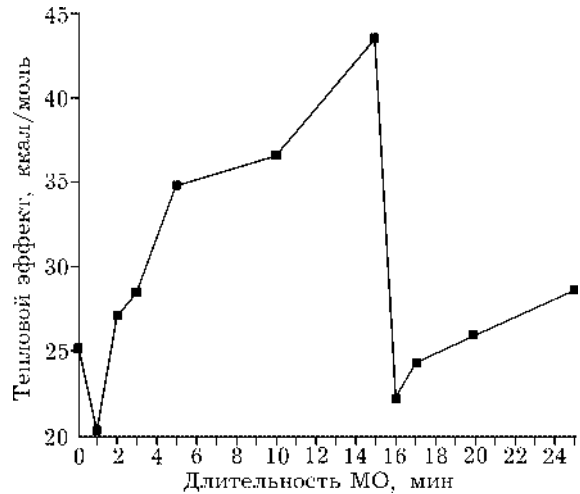


Рис. 4. Зависимость теплового эффекта взаимодействия уксусной кислоты с порошком меди от времени его МО.

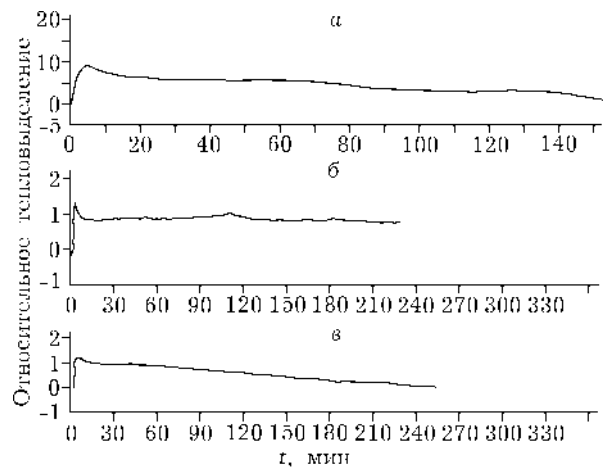


Рис. 5. Кинетика тепловыделения при взаимодействии уксусной кислоты с механически обработанными в течение 3 (а), 15 (б) и 16 мин (в) порошками меди.

При взаимодействии механически активированного в течение 3 мин порошка меди с уксусной кислотой (рис. 5, а) время реакции увеличилось почти в три раза по сравнению с исходным порошком (см. рис. 2). Увеличение времени механической активации до 15 мин приводит к наибольшему времени (~40 ч) и наибольшей полноте реакции (см. рис. 5, б, табл. 1). 16-минутная механическая активация порошка меди приводит к уменьшению времени реакции до 260 мин и к 25 % полноте реакции (см. рис. 5, в). Эти данные свидетельствуют о том, что объем частиц меди, механически активированных в течение 15 мин, полностью насыщен дефектами, поэтому они наиболее реакционноспособны. После 16 мин механической активации 75 % объема дезактивируется.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики механически обработанного в АГО-2 порошка меди

Время механической обработки, с	Тепловой эффект, ккал/моль	Время реакции, мин	Степень превращения, %	Удельная поверхность, м ² /г
0	25.2	60	40.2	0.16
5	17.1	42	56.9	0.14
10	21.3	55	50.3	0.20
20	20.0	35	52.5	0.08
30	21.5	45	49.8	0.19
45	18.7	37	57.5	0.19
60	20.3	50	47.9	0.15
120	27.1	63	38.5	0.14
180	28.5	155	29.0	0.09
300	34.7	160	33.3	
600	36.6	340	13.9	
900	43.5	2400	100	
960	22.1	215	8.4	
1020	24.2	135	19.2	
1200	25.8	190	11.7	
1500	28.6	180	35.6	

В отличие от механически активированных металлических медных порошков теплота реакций взаимодействия исходных и механически активированных CuO и Cu₂O не превышает 16 ккал/моль (табл. 2 и 3) и уменьшается с ростом времени механической обра-

ботки, хотя удельная поверхность и степень превращения возрастают в отличие от металлического порошка (см. табл. 1).

Разделение механически активированного 15 мин порошка на крупную и мелкую фракции показало, что взаимодействие крупной

ТАБЛИЦА 2

Характеристики механически обработанного в АГО-2 Cu₂O

Время механической обработки, с	Тепловой эффект, ккал/моль	Степень превращения, %	Удельная поверхность, м ² /г
0	16.4	72.3	0.37
30	14.8	87.1	2.5
60	13.3	94.3	4.9
120	15.2	97.6	6.5
180	9.2	98.5	2.4

ТАБЛИЦА 3

Характеристики механически обработанного в АГО-2 CuO

Время механической обработки, с	Тепловой эффект, ккал/моль	Степень превращения, %	Удельная поверхность, м ² /г
0	10.6	40.9	0.20
30	8.5	94.7	1.4
60	9.1	98.6	1.9
120	8.9	99.2	2.2
180	5.1	99.2	3.3

фракции с уксусной кислотой приводит к выделению ~60 ккал/моль, а мелкой фракции – ~30 ккал/моль, что свидетельствует об аккумуляции энергии в основном в частицах крупных фракций.

Исследование порошков механически обработанной металлической меди методом рентгенофазового анализа показало, что область когерентного рассеяния (ОКР) монотонно уменьшается с ростом времени механической обработки от 160 нм (у исходного порошка) до 25 нм у механически активированного 25 мин, хотя, как видно из рис. 4, удельная теплота реакции механически активированного порошка меди с уксусной кислотой возрастает монотонно только до 15 мин механической обработки. Чтобы выяснить, с чем связана химическая активность механически активированных порошков меди и порошков металлической меди, полученных методом электрического взрыва проволочек, рассмотрим данные рентгенофазового анализа подробнее.

Из рис. 6 следует, что по сравнению с исходным образцом порошкообразной металлической меди (кривая 1) у механически активированного 15 мин порошка (кривая 2) и порошка, полученного методом ЭВП (кривая 3), межплоскостное расстояние между плоскостями с индексами Миллера (111) увеличено. Механическая активация порошка металлической меди в течение 18 мин (кривая 4) приводит к уменьшению этого межплоскостного расстояния до такого, как у исходной меди, чем можно объяснить падение химической активности порошка металлической меди после 15-минутной активации (см. рис. 4). Дальнейшая механическая активация в течение 25 мин (см. рис. 6, кривая 5) опять приводит к увеличению этого межплоскостного расстояния и химической активности образца (см. рис. 4).

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено влияние предварительной механической обработки порошков металла на качество покрытий, полученных плазменным напылением; показано существенное

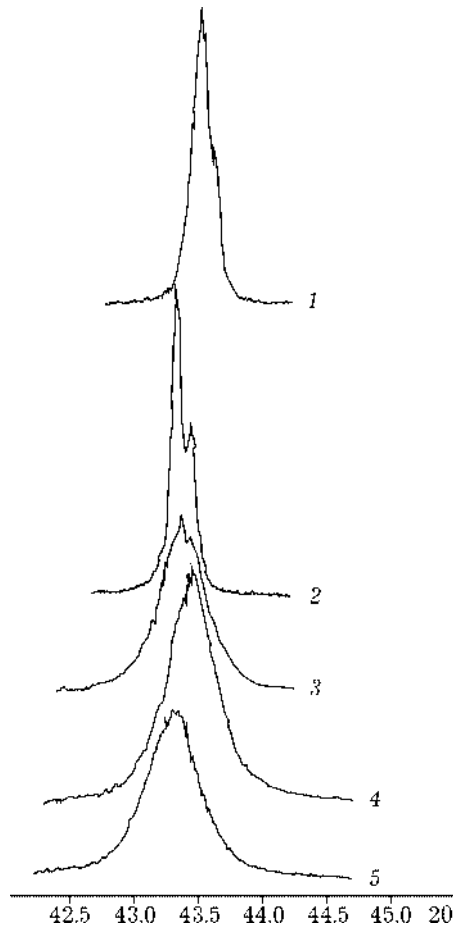


Рис. 6. Рентгенограммы порошков металлической меди: 1 – исходный; 2 – полученный методом ЭВП; 3–5 – механически обработанный в течение 15 (3), 18 (4) и 25 мин (5).

улучшение их внутренней структуры и прочностных свойств.

2. Найдено, что удельный тепловой эффект взаимодействия механически обработанного порошка меди с уксусной кислотой возрастает в течение 15 мин механической обработки, вероятно, за счет накопления дефектов в объеме металла.

3. Обнаружена релаксация накопления дефектов в объеме металла при механической обработке порошка металлической меди более 15 мин.

4. Показано, что химическая активность механически активированных порошков металлической меди и порошков, полученных методом электрического взрыва проволочек, коррелирует с межплоскостным расстоянием между плоскостями с индексами Миллера (111).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 И. Д. Морохов, В. И. Петин, Л. И. Трусов, В. Ф. Петрунин, *УФН*, 133, 4 (1981) 653.
- 2 Г. Хайнике, Трибохимия, Мир, Москва, 1987.
- 3 Г. В. Иванов, Н. А. Яворовский, Ю. А. Котов и др., *ДАН СССР*, 275, 4 (1984) 873.
- 4 В. А. Полубояров, О. В. Андриюшкова, Е. Г. Аввакумов и др., *Сиб. хим. журн.*, 1 (1993) 119.
- 5 В. А. Полубояров, О. В. Андриюшкова, Е. Г. Аввакумов и др., *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископ.*, 1 (1993) 93.
- 6 Пат. 975068 РФ, 1982.
- 7 Высокоэнергетические процессы обработки материалов, Наука, Новосибирск, 2000.
- 8 Р. Рипан, И. Четяну, Неорганическая химия, Мир, Москва, 1972, с. 692.
- 9 Е. Е. Сироткина, Н. С. Коботаева, Н. В. Сваровская, Матер. V Всерос. конф. "Физикохимия ультрадисперсных систем", Екатеринбург, 9–13 октября 2000 г., Москва, 2000, с. 51.
- 10 Э. М. Гутман, Механохимия металлов и защита от коррозии, Металлургия, Москва, 1974.