
Х И М И Я

УДК 550.4:553.81+541.16+541.18

Т.А. КЕТЕГЕНОВ, В.С. ШЕВЧЕНКО, О.А. ТЮМЕНЦЕВА, Ф.Х. УРАКАЕВ

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И КРЕМНИЯ
МЕТОДОМ АБРАЗИВНО-РЕАКЦИОННОГО ИЗНОСА**

(Представлена академиком НАН РК Жубановым К.А.)

Получена информация по механизмам и количественным характеристикам абразивного износа, имеющая технологическое значение. В данной работе акцент сделан на двух аспектах:

- 1) наноразмерный износ частиц обрабатываемых веществ и материала мелющих тел;
- 2) образование покрытия на поверхности мелющих тел.

Новая технология, названная абразивно-реакционным синтезом, которая использует частицы износа как составной компонент реакционной системы, применена при синтезе медно-углеродно-кремниевых композитов и покрытий. Показано, что в процессе механической обработки системы алмаз-графит-кремний с применением медных мелющих тел, происходит образование порошковых медьсодержащих полупродуктов и устойчивых покрытий на поверхности мелющих тел.

Введение. Феноменология, кинетика и прикладные аспекты наноразмерного абразивно-реакционного износа (ARI) обрабатываемых веществ и материала мелющих тел механохимических реакторов были достаточно подробно рассмотрены нами в [1, 2]. Одним из прикладных направлений использования АРИ является получение композиционных материалов на основе алмаза [2, 3]. В [3] впервые было отмечено интенсифицирующее влияние графита на АРИ в процессе механической активации (МА). Интенсификация АРИ имеет принципиальное значение для практического получения нанокомпозитных материалов данным способом [2, 3].

В настоящей работе на примере МА систем «алмаз – графит – кремний» в планетарной мельнице с медной фурнитурой, изучен процесс синтеза нанокомпозитных порошковых полупродуктов и влияние графита на АРИ.

Известно, что медь не реагирует с углеродом и кремнием. Следовательно, системы «алмаз – медь», «графит – медь», «алмаз – графит – медь» и «кремний – медь» можно отнести к модельным гетерогенным системам. Кремний обладает исключительным средством к углероду, их смеси реагируют в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с образованием карбида кремния [4]. Поэтому системы, содержащие углерод и кремний, представляют интерес в плане изучения гетеро-

генных систем сопряженных с протеканием химических реакций. Добавки кремния могут также способствовать получению функциональных композиционных материалов с заданными значениями электропроводности, теплопроводности и коэффициентов термического расширения.

Эксперимент

Для МА применялась программируемая планетарная мельница «pulverisette 6» с медной фурнитурой. В качестве мелющих тел использовали медные цильпебсы с размерами $\sim 6 \times 6 \times 3$ мм [5]. Перед экспериментом поверхность медной фурнитуры подвергалась очистке последовательной обработкой азотной кислотой и деионизованной водой. Внутренние размеры барабанов составляли: высота $h = 7,4$ см; диаметр $D = 8,0$ см; объем $V = h \times p D^2 / 4 = 370$ см³. Относительные скорости W соударения мелющих тел планетарных мельниц описываются выражениями [2,3]:

$$|W| = \rho \pi D [(k+1)^2 + \Gamma^2 - 2\Gamma(k-1) \cos \varphi + (\Gamma+1)^2]^{0.5}; W_n = W \cos \varphi, \quad 1$$

где геометрический фактор $\Gamma = D'/D$, диаметры барабана и водила D и D' ; кинематический фактор $k = \omega'/\omega$, угловые скорости вращения барабана и водила ω и ω' (как правило, оппозитное); $\cos \varphi = -(1+k)/\Gamma$. Для «pulverisette 6» в данной комплектации имеем [6]: $D' = 12,0$ см и $\Gamma = 1,5$; $|\omega'| = |\omega| = 2\rho\omega$ (частота вращения водила и барабана варьируется в интервале

Таблица 1. Результаты расчета скорости W соударения мелющих тел по выражению (1)

щ, об/мин (с^{-1})	100 (1,67)	200 (3,33)	300 (5)	400 (6,67)	500 (8,33)	600 (10)
W = W _n , м/с	1,22	2,44	3,66	4,88	6,11	7,33

щ = 100÷600 об/мин = 1,67÷10 с^{-1} и $k = -1$; $\cos \varphi = 0$ ($\varphi = 90^\circ$ определяет угол отрыва мелющих тел от боковой стенки барабана); выражение (1) переходит в $W = \rho \omega D [\Gamma^2 + (\Gamma + 1)^2]^{0.5}$, нормальная составляющая $W_n = W$, а тангенциальная $W_t = 0$. Численные значения W представлены в таблице 1.

Условно для «pulverisette 6» в зависимости от W можно выделить три режима МА: гомогенизация-измельчение (1,22 ÷ 3,66 м/с); измельчение (3,66 ÷ 4,88 м/с); активационное измельчение (4,88 ÷ 7,33 м/с).

Общее время МА составляло 120 мин. Для корректного сопоставления результатов опытов был выбран единый режим МА всех систем:

- 280 об/мин., 7 мин., пауза 1 мин., реверс, повторов 1, 14 мин.; 350 об/мин., 7 мин., пауза 1 мин., реверс, повторов 1, 14 мин.; переворот барабана и повторение тех же условий; общее время МА в режиме гомогенизации-измельчения $28 \times 2 = 56$ мин.;

- переворот барабана; 420 об/мин., 7 мин., пауза 1 мин., реверс, повторов 1, 14 мин.; 490 об/мин., 7 мин., пауза 1 мин., реверс, повторов 1, 14 мин.; 560 об/мин., 2 мин., пауза 1 мин., реверс, повторов 1, 4 мин.; переворот барабана и повторение тех же условий; общее время активационного измельчения $32 \times 2 = 64$ мин.

В качестве исходных абразивных материалов использовались алмазный природный микропорошок (ГОСТ 9206-80, номинальный размер

1,5 ÷ 0,5 мкм, суммарное количество примесей не более 1 % весовых), порошковый ромбоэдрический графит R-3м (МГ-ОСЧ [7] и фирмы Alfa Aesar) и монокристаллический кремний.

Полученные после МА образцы изучались методом рентгенофазового анализа (РФА) [2 – 4, 11, 12] в отражении $2\bar{I}(\text{Cu}K_\alpha)$. В качестве эталона (St.) использовался карбонильный кремний.

Степень износа – количественный состав композитов определялся весовым методом по разнице весов медной фурнитуры мелющих тел до и после проведения опыта, а также пиролизом образцов в атмосферных условиях. При нагреве до ~ 900 °С алмаз и графит выгорают, а кремний и медь окисляются по реакциям $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ и $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$.

Получение композитов и покрытий

МА алмаза (навеска 4,192 г). Медные цильпебсы: $m = 132,583$ г, число $N = 146$, средний радиус $R = (3m/4Npc)^{1/3} = 0,289$ см, где $c = 8,960$ г/см³ плотность меди. После опыта вес цильпебсов составил 132,339 г. Вес медной фурнитуры до опыта составлял 389,808 г, после опыта – 389,799. Таким образом, уменьшение веса медной фурнитуры после опыта составило 0,253 г.

Визуальное наблюдение процесса МА алмаза показало, что поверхности мелющих тел футеруются слоем продукта МА. Футеровка усиливается с увеличением времени МА. После завершения МА извлечено 3,794 г медно-алмазного порошка (композита) и получено прочное по-

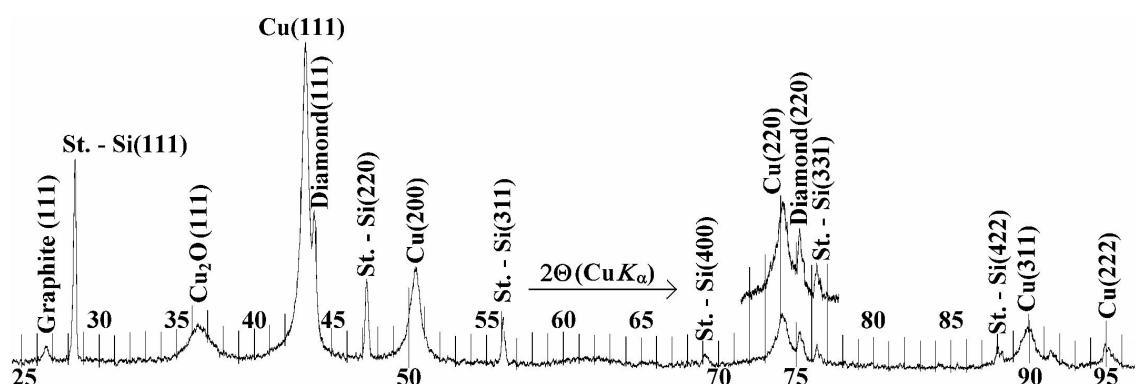


Рис. 1. Рефлексы РФА медно-алмазного композита и линии эталона.

Сверху те же линии при усилении сигнала датчика

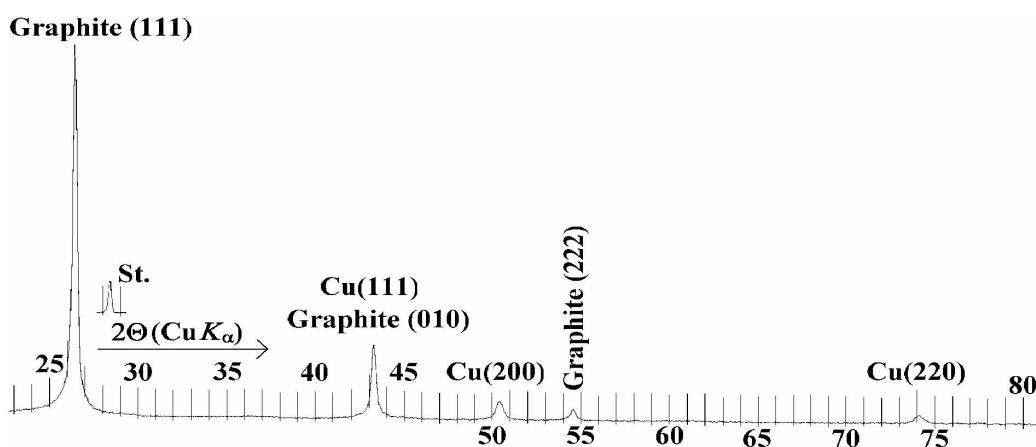


Рис. 2. РФА медно-графитного композита. Сверху линия эталона

крытие серого цвета на поверхности фурнитуры мельницы. На рисунке 1 представлен результат РФА образца композита, снятого совместно с 12 % содержанием растертого порошка эталона.

Данные РФА показывают наличие в спектре двух веществ, не связанных с составом композита: графита $2\text{И} = 26 - 27^\circ$; закиси меди $2\text{И} = 36 - 37^\circ$. Появление этих линий является подтверждением возникновения высоких импульсов температуры на ударно-фрикционном контакте обрабатываемых частиц в механохимических реакторах [8,9].

Появление линии графита связано с частичной графитизацией алмаза в процессе МА, протекающей при температурах $T > 1000^\circ\text{C}$ [3, 10]. Появление линии Cu_2O связано с реакцией окисления для случая избытка меди $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$, имеющей место при $T > 200^\circ\text{C}$ по механизму, изученному в [11]. Для исключения процесса окисления в последующих опытах барабаны закрывались в атмосфере аргона и в процессе МА не вскрывались.

С целью установления микродеформаций и размеров блоков D когерентного рассеяния частиц (кристаллитов) меди (Cu), алмаза (Dia), графита (Gr) и закиси меди (Cu_2O) в композите использовались методики [3, 12]. В результате обработки данных РФА (рис. 1) получено: $D_{\text{Cu}} = 246 \text{ E} \approx 25 \text{ нм}$, $e_{\text{Cu}} = 0,0021 (0,21\%)$, $D_{\text{Dia}}(220) \approx 38 \text{ нм}$; $D_{\text{Gr}}(111) \approx 24 \text{ нм}$; $D_{\text{Cu}_2\text{O}}(111) \approx 6 \text{ нм}$.

Весовое содержание меди в композите – 63,3 %.

2,8 г алмаза израсходовано на футеровку поверхности мелющих тел.

МА графита (навеска 5,090 г). Цильпебсная загрузка: $m = 128,953 \text{ г}$, $N = 144$, $R = 0,288 \text{ см}$. После МА вес цильпебсов – 128,591 г. Вес фур-

нитуры до опыта – 397,128 г, а после – 396,183 г. Величина АРИ – 1,307 г.

После завершения МА извлечено 6,237 г медь-графитового композита и получено прочное покрытие маслянисто-черного цвета на поверхности фурнитуры мельницы. На рисунке 2 показан результат РФА композита.

Обработкой данных РФА (рис. 2) получено: $D_{\text{Gr}} = 380 \text{ A} \approx 38 \text{ нм}$, $e_{\text{Gr}} = 0,0008 (0,08\%)$, $D_{\text{Cu}}(111) \approx 20 \text{ нм}$.

Весовое содержание меди в композите – 32,5 %. 0,9 г графита ушло на покрытие поверхности мелющих тел. Сравнительные абразивные свойства графита и алмаза оказались близки.

МА кремния (условная навеска 3,100 г). Опыт проводился в два этапа. На первом этапе методом износа монокристаллов кремния готовился кремниевый порошок в барабане мельницы при мягком режиме гомогенизации-измельчения. Время износа составило 168 мин. Фурнитура мельницы 386,978 г. Медные цильпебсы: $m = 48,811 \text{ г}$, $N = 64$, $R = 0,273 \text{ см}$. Кубические образцы кремния $m = 49,777 \text{ г}$, $N = 64$ со средним радиусом $R = (3m/4Npc)^{1/3} = 0,430 \text{ см}$, где $c = 2,331 \text{ г}/\text{см}^3$ плотность кремния. После МА извлечено 63 «кубика» весом 46,677 г. Следовательно, получено 3,100 г порошка кремния.

Второй этап МА кремния проводился по стандартной программе. Цильпебсная загрузка $m = 77,565 \text{ г}$, $N = 99$, $R = 0,275 \text{ см}$. Фурнитура мельницы 386,978 г. После МА разница в весе медных мелющих тел составила (-0,060 г). Фурнитуры – 0,193 г. АРИ – 0,133 г.

Медно-кремниевого композита было извлечено – 2,667 г. Кремний показал очень высокую способность к футеровке поверхности мелющих

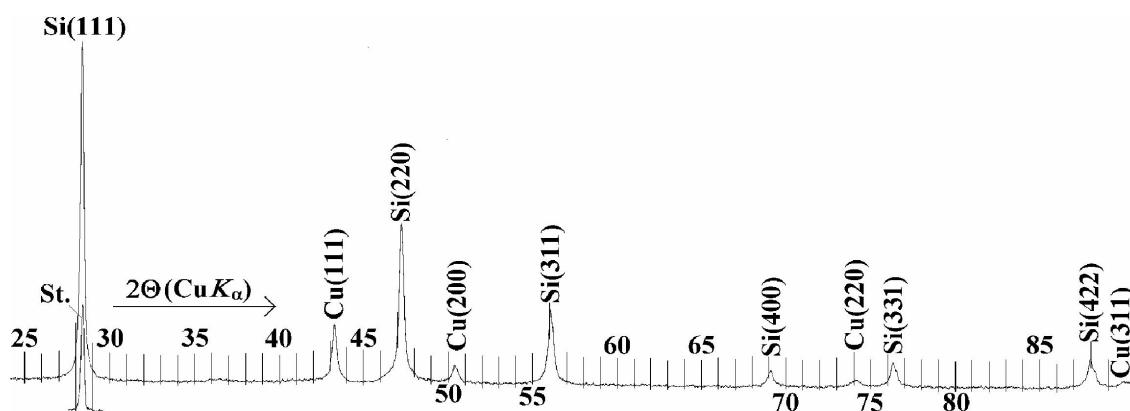


Рис. 3. Рефлексы РФА медно-кремниевого композита. Снизу линия эталона

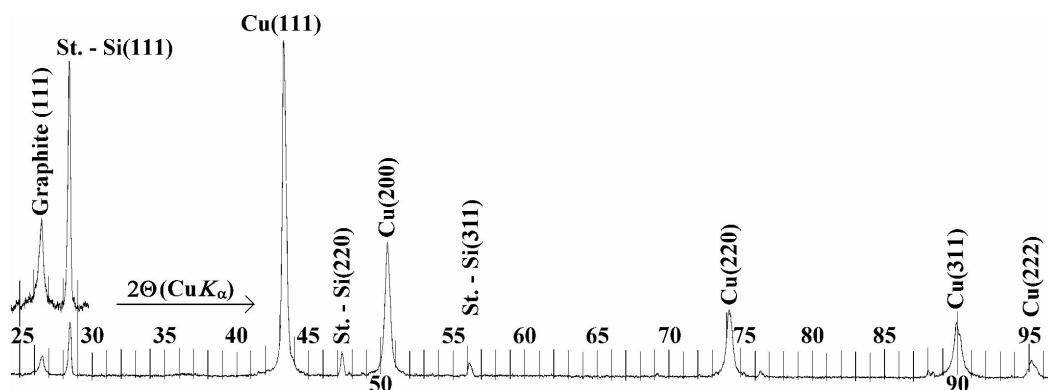


Рис. 4. Рефлексы РФА меди-алмаз-графитового композита и линии эталона.
Сверху представлены те же линии при усилении сигнала

тел, получено стойкое покрытие на поверхности фурнитуры мельницы. Весовое содержание меди в композите — 47,5 %. 1,7 г кремния израсходовано на покрытие.

На рисунке 3 показан результат РФА образца композита. После обработки данных, представленных на рисунке 3, было получено: $D_{\text{Si}} = 462 \text{ E} \approx 46 \text{ нм}$, $e_{\text{Si}} = 0,0020$ (0,2 %), а по рефлексам $D_{\text{Cu}}(111) \approx 34 \text{ нм}$.

Интенсификация АРИ графитом

МА системы алмаз — графит (навеска: алмаз 2,833 г + графит 2,902 г = 5,735 г). Цильпебсная загрузка: $m = 166,155 \text{ г}$, $N = 193$, $R = 0,284 \text{ см}$. После МА $m = 135,903 \text{ г}$. Вес медной фурнитуры до МА — 386,303 г, после МА 365,139 г. Суммарное уменьшение веса — 51,416 г.

Медь — алмаз — графитового композита было извлечено 56,933 г (тяжелый порошок с цветом медного отлива, легко отделяющийся с поверхности мелющих тел). Содержание меди в композите 89,9 %. Визуально поверхности фур-

нитуры не футерованы. Однако как показал пиролиз $\approx 1,4 \text{ г}$ алмазно-графитной смеси затрачено на покрытие поверхности.

На рисунке 4 приведен результат РФА образца композита. Обработка данных РФА (рис. 4) показала: $D_{\text{Cu}} = 352 \text{ A} \approx 35 \text{ нм}$, $e_{\text{Cu}} = 0,0022$ (0,22 %), а по $D_{\text{Gr}}(111) \approx 26 \text{ нм}$.

МА системы алмаз — графит (навеска: алмаз 10,244 г + графит 10,128 г = 20,372 г). Характеристики цильпебсной загрузки были $m = 251,704 \text{ г}$, $N = 393$, $R = 0,257 \text{ см}$. После МА вес цильпебсов стал 204,302 г. Износ медных подвижных мелющих тел — 47,402 г. АРИ фурнитуры мельницы — 30,714 г. Медь-алмаз-графитного композита было извлечено 98,488 г (текущий, маслянистый порошок черного цвета).

Методом гравиметрии определен состав композита, в процентном весе: алмаз — 10,4; графит — 10,3; медь — 79,3. Содержание меди по методу пиролиза — 80,5 %. 1,2 г алмазно-графитовой смеси ушло на покрытие поверхности.

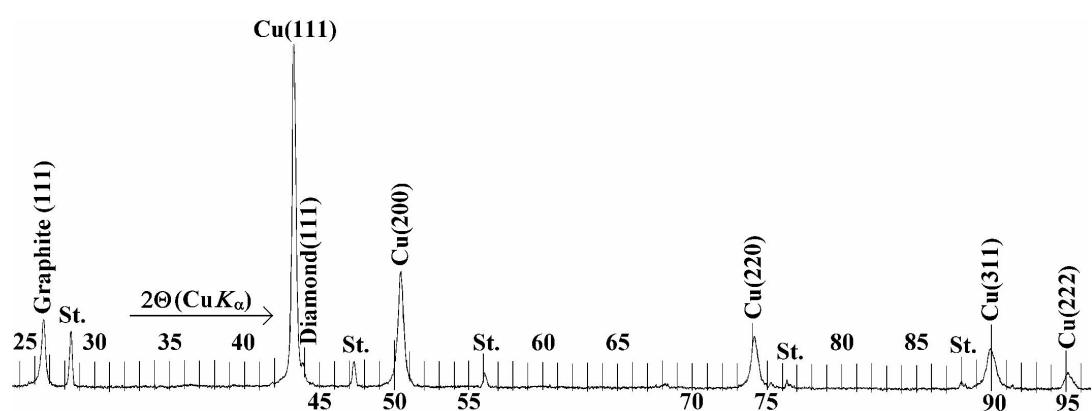
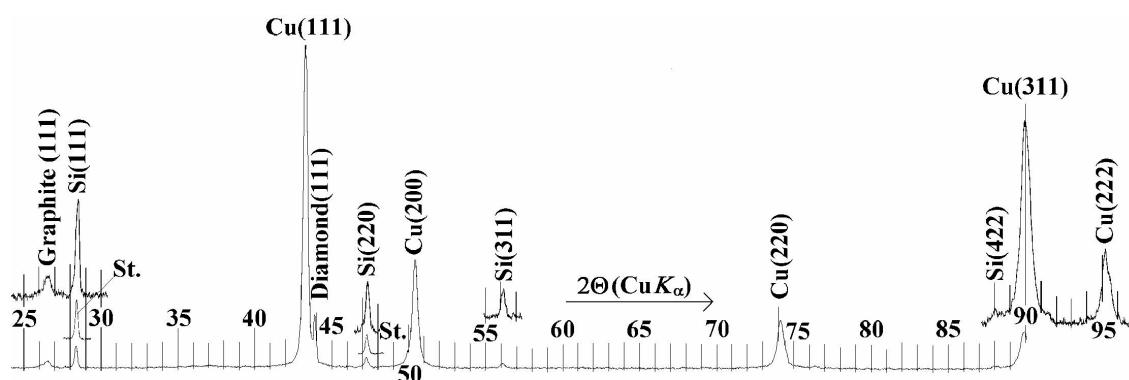


Рис. 5. Рефлексы РФА меди-алмаз-графитового композита и линии эталона

Рис. 6. Рефлексы РФА меди – алмаз – графит – кремниевого композита и линии эталона.
Сверху представлены линии, при усилении сигнала

На рисунке 5 приведен результат РФА образца композита. После обработки данных (рис. 5) получено: $D_{\text{Cu}} = 243 \text{ E} \approx 24 \text{ нм}$, $e_{\text{Cu}} = 0,0011 (0,11\%)$, а по рефлексам $D_{\text{Gr}}(111) \approx 34 \text{ нм}$.

МА системы алмаз – графит – кремний (навеска: графит 5,418 г + алмаз 4,917 г + кремний 5,715 = 16,060 г). Цильпебсная загрузка: $m = 191,869 \text{ г}$, $N = 299$, $R = 0,258 \text{ см}$. После МА вес цильпебсов – 154,862 г. Износ медных подвижных мелющих тел – 37,007 г. Износ медной фурнитуры – 46,044 г. Композита было извлечено 99,111 г (текущий, маслянистый порошок с коричневатым отливом).

Определенный методом гравиметрии состав композита, в процентном вес.: алмаз – 4,96; графит – 5,47; кремний – 5,77; медь – 83,8. Содержание меди по методу пиролиза – 84,7 %. 0,9 г алмаз-графит-кремниевой смеси ушло на покрытие поверхности мелющих тел.

На рисунке 6 приведен результат РФА образца композита. После обработки данных РФА (рис. 6) получено: $D_{\text{Cu}} = 440 \text{ E} \approx 44 \text{ нм}$, $e_{\text{Cu}} = 0,0025$

(0,25 %), $D_{\text{Gr}}(111) \approx 24 \text{ нм}$, $D_{\text{Si}}(111) \approx 56 \text{ нм}$, $D_{\text{Si}}(220) \approx 52 \text{ нм}$.

Заключение

Технологический интерес имеют следующие полученные в этой работе результаты:

1. Влияние среды на МА. Даже в условиях ограниченного доступа воздуха при МА алмаза обнаружено протекание реакции окисления медной фурнитуры мелющих тел с образованием наночастиц (~ 6 нм) закиси меди (куприт, Cu_2O). При целенаправленном контроле среды МА, обнаруженный эффект можно использовать для получения нанокомпозитов, например на нитридной, оксидной или сульфидной основе.

2. Во всех проведенных экспериментах показана принципиальная возможность получения покрытий непосредственно в процессе МА.

3. Интенсифицирующая износ роль графита при АРИ. Обнаруженный в присутствии графита эффект ускорения износа материала мелющих тел более чем на порядок величины имеет хорошие перспективы для создания малотоннажной тех-

нологии производства накомпозитов и функциональных изделий на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Болдырев В.В. // Теоретическое и экспериментальное изучение механосинтеза наночастиц методом разбивания конечным продуктом. Химия в интересах устойчивого развития. – 2005, Т.13, №2. – С. 325 – 341.
2. Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Петрушин Е.И., Савиццев Ю.П., Тюменцева О.А., Чупахин А.П., Шевченко В.С., Юсупов Т.С., Болдырев В.В. // Комплексное изучение абразивно-реакционного модифицирования поверхности частиц кварца аморфными соединениями железа в мельницах со стальной фурнитурой. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2003, № 3. – С. 110 – 122.
3. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Логвинова А.М., Мадюков И.А., Петрушин Е.И., Юсупов Т.С., Соболев Н.В. // Механохимическая переработка некондиционного алмаза в нанокомпозитные материалы. Доклады Академии наук. – 2007, Т. 414, № 6. – С. 810 – 813.
4. Liu G.H., Yang K., Li J.T., Yang K., Du J.S., Hou X.Y. / Combustion synthesis of nanosized beta-SiC powder on a large scale. J. Phys. Chem. C. – 2008, V. 112, Iss. 16. – P. 6285 – 6292.
5. Уракаев Ф.Х., Шевченко В.С., Катранова З.А., Кетегенов Т.А. // Моделирование влияния формы мелющих тел на процессы механической активации веществ. Материаловедение. – 2007, № 3. – С. 13 – 17.
6. Инструкция оператора. Планетарная мономельница «пульверизетте 6». Germany: FRITSCH, Serial No. 06.2000/01810, Construction Date 2006.
7. Андреев Л.А., Новикова Е.А., Полушкин Н.И., Поздняков А.А., Яковцова С.М. // Исследование газовыделения из графита марки МГ-ОСЧ, используемого в качестве источника углерода при выращивании монокристаллов алмаза на затравке. Сверхтвёрдые материалы. Сб. науч. Тр. НИЛ ВТМ МИСиС. М.: «Учёба» МИСиС. – 2001. – С. 39 – 65.
8. Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов // Неорганические материалы. – 1999, Т. 35, № 2. – С. 248 – 256.
9. Urakaev F.Kh., Boldyrev V.V. // Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. 1. Theory. Powder Technology. – 2000, V. 107, Iss. 1-2. – P. 93 – 107.
10. Суров Д.В., Ломовский О.И., Болдырев В.В. // Низкотемпературная кристаллизация механически аморфизованного графита. Неорганические материалы. – 2006, Т. 42, № 2. – С. 151 – 155.
11. Уракаев Ф.Х., Кетегенов Т.А., Тюменцева О.А., Болдырев В.В. // Моделирование реакции материала мелющих тел с обрабатываемым веществом на примере обработ-

ки кварца в мельнице со стальной фурнитурой. Журнал физической химии. – 2004, Т. 78, № 5. – С. 828 – 834.

12. Boytsov O., Bernard F., Gaffet E., Champion Y., Ustinov A. // Correlation between ball milling parameters and microstructure parameters of nanocopper using XRD method. Химия в интересах устойчивого развития. – 2005, Т. 13, № 2. – С. 131 – 136.

Резюме

Механохимиялық өндөрдің және жемірлеп тоздырудың механизмдері жайында технологиялық маңызы бар ақпарат алынды. Бұл жұмыста еki аспекттіге назар аударылды:

- 1) өндөлетін заттар мен үгітуші тәндердің материалдарының бөлшектерінің наномөлшерлі тоздырылуы;

2) үгітуші денелер үстінде қаптамалар түзілуі.

Тозу бөлшектерін реакция жүйесінің құрамды компоненті ретінде қолданатын жаңа, жемірлік – реакциялық синтез деп аталатын жаңа технология ұсынылды. Бұл технология мыс – көміртегі – кремний композиттері мен қаптамаларын синтездеу кезінде қолданылды. Мысттан жасалған үгітуші денелерді қолдану арқылы алмаз – графит – кремний жүйелерін механикалық өндөу процесі кезінде үгітуші денелердің үстінде үнтақ, құрамында мыс бар жартылай өнімдер мен төзімі жоғары қаптамалар түзілетіні көрсетілді.

Summary

Valuable information on the mechanisms of mechanical activation (MA) is obtained from the accurate characterization of wearing processes that take place within mechanochemical reactors (MR). We focus on two related aspects of MA in MR:

- i) nanoscale wear of the treated substances and of the milling tools;
- ii) deposition of a powder coating on the surface of the milling tools.

A new technology called abrasive-reactive wear (ARW) has been developed that utilizes wear debris as an integral component of the reaction system rather than treating it as a harmful impurity. This technology is applied to the preparation of carbon-copper-silicon nanocomposites and coatings. ARW is used to process mixtures of diamond-graphite-silicon powders in MR with the copper milling tools and generates nanocomposite powdered products. ARW can also be adapted to the preparation of coatings: copper plate is attached to the wall of the milling container; the impacts by the copper milling tools activate the surface of the plate, deliver particles from the powder charge and pound them onto or into the surface. Abnormal influence of graphite on ARW degree is discussed.

РГП на ПХВ «Институт проблем горения»,

г. Алматы;

Институт геологии и минералогии СО РАН,

г. Новосибирск

Поступила 06.10.09 г.