

УДК 66.017:66.018.2: 66.019

Влияние высокоэнергетических воздействий на формирование внутренней структуры частиц меди*

А.Е. Чесноков¹, А.В. Смирнов¹, Т.М. Видюк^{1,2}

¹*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

E-mail: chae@itam.nsc.ru

В работе приведены результаты исследования влияния высокоэнергетических воздействий на морфологию поверхности и формирование внутренней структуры частиц меди марки ПМС-1. Показано, что механическая обработка медного порошка в планетарной мельнице приводит к формированию порошковых агломератов слоистой структуры, состоящих из множества деформированных ультрадисперсных частиц. Отмечено, что в объеме агломерированной частицы имеются дефекты в виде микротрещин и закрытых микропор с содержанием исходного газа. Последующая обработка порошка в аргон-гелиевой плазменной струе приводит к формированию плотных частиц, а также частиц, имеющих распределенные газовые объемы или одиночную полость. Установлено, что при взаимодействии расплавленного металла с локализованными газовыми объемами во время плазменной обработки происходит точечное окисление материала. Формируется дисперсноупрочненная структура с соединениями оксида меди преимущественно округлой формы, размером от десятков нанометров до 7 мкм, равномерно распределенными по объему частицы.

Ключевые слова: механическая обработка, механическая активация, агломерированная частица, планетарная мельница, удельная поверхность, плазмотрон, сфероидизация, плотная сферическая частица, полая частица, композиционный материал.

Введение

Металлические, композиционные и керамические порошки широко используют в технологиях газотермического, газодинамического напыления, аддитивных технологиях, порошковой металлургии и др. Получение надежных и повторяемых характеристик, таких как морфология поверхности, внутренняя структура, физические, механические и химические свойства полученного, например, газотермического покрытия, обусловлено жесткими требованиями к режимам напыления, а также определяется размером, формой и внутренней структурой частиц исходного порошка. Так, в работе [1] было показано, что у детонационных покрытий при переходе от исходных напыляемых частиц несферической формы к сферическим плотным частицам оксида алюминия пористость покрытия уменьшается в два раза, а при переходе от несферического плотного к сферическому

* Работа выполнена за счет гранта РНФ (проект № 19-19-00335) с использованием оборудования ЦКП «Механика» (ИТПМ СО РАН).

полому порошку уменьшается на порядок. В то же время коэффициент использования порошка составил 23, 40 и 51 % соответственно, а максимальная микротвердость покрытий была получена при напылении сферического полого порошка.

Предварительное высокоэнергетическое воздействие на исходные частицы, например, при механической обработке порошков в шаровых мельницах планетарного типа приводит к изменению размера частиц и их формы в зависимости от физических свойств и химического состава материала. Необходимо отметить, что механическая обработка порошков сопровождается процессами активации частиц, вследствие чего меняется их структура. Во время механической активации происходит накопление энергии деформации по всему объему, появляются точечные и линейные дефекты, образуются механически агломерированные частицы, характеризующиеся слоистой структурой, наличием в своем объеме закрытых микротрещин и микропор; происходит очищение поверхности вследствие разрушения оксидных пленок и адсорбированных слоев, которые являются диффузионным барьером для начала химического взаимодействия реагентов, химических превращений и т.д. [2].

Наиболее существенным преимуществом производства сферических частиц с использованием плазменного оборудования является получение порошков высокой чистоты химически активных металлов и сплавов с высокой температурой плавления, таких как титан, цирконий, тантал и т.п., а также получение порошков с узким распределением частиц декамикронного размера [3, 4]. Например, в работе [5] приведены результаты сфероидизации в плазменной аргон-гелиевой струе металлокерамических частиц с высоким содержанием керамических включений состава TiC-19 % NiCr.

Обработка частиц в плазменной струе сопровождается нагревом материала до высоких температур, достаточных для его плавления или испарения. В работе [5] были представлены результаты *in-situ* плазменного синтеза агломерированных частиц, состоящих из ультрадисперсных частиц материалов реагентов, содержащих от 30 до 50 % металлического связующего. В результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, инициируемого нагревом отдельных микрообъемов частиц в плазме, были получены металлокерамические сферические, в том числе полые частицы. В работе [6] был показан метод получения сферических частиц титана декамикронного размера при плазменной обработке агломерированных частиц, имеющих высокую открытую пористость и состоящих из ультрадисперсных частиц титана. Было отмечено, что обработанные частицы имели плотную структуру, в то время как добавление 10 % массовых процентов наночастиц нитрида титана приводило к формированию структуры с распределенными газовыми включениями по объему материала.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование влияния предварительной механической обработки в высокоэнергетической планетарной мельнице на частицы медного порошка при их последующей обработке в плазменной струе. Для достижения указанной цели необходимо следовать следующему алгоритму:

- исследовать влияние механической обработки медного порошка в планетарной мельнице;
- произвести плазменную сфероидизацию механически обработанных частиц;
- определить гранулометрический состав, удельную поверхность, морфологию поверхности, внутреннюю структуру и фазовый состав механически обработанных и сфероидизированных частиц.

1. Методика эксперимента

В работе использовался порошок меди марки ПМС-1. Исходные частицы порошка меди имели форму дендритов, средний размер которых составлял 40 мкм. Удельная поверхность образцов определялась методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном. Перед проведением измерений все образцы

прогревались в токе газов Ar и He при температуре 120 °С в течение 0,5 ч. Определение гистограмм объемного и счетного распределений частиц проводилось на анализаторе размеров частиц (0,04–2000 мкм) LS 13 320 (Beckman Coulter). Морфология частиц определялась с помощью электронного микроскопа Evo MA15 (Carl Zeiss). Классификация частиц по размерам выполнялась на вибростенде с использованием набора аналитических сит. Механическую обработку порошков проводили в планетарной мельнице «Активатор-2SL» [7], которая имеет два барабана объемом 250 мл каждый с внутренним радиусом 42,5 мм, масса загружаемых шаров составляла 160 г для каждого барабана, ускорение мелющих тел — 117g, масса загрузки обрабатываемого материала — 30 г. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 5 мм. Обработка материала проводилась в воздушной атмосфере.

2. Результаты и обсуждения

Механическая обработка медного порошка

Механизм поведения частиц меди при механической обработке типичен для обработки пластичных металлических материалов в планетарных мельницах. В начальный момент происходит диспергирование исходных частиц, что, в свою очередь, приводит к увеличению их удельной поверхности. Затем, в силу высокой поверхностной активности, ультрадисперсные частицы образуют агломераты, имеющие слоистую структуру [8–13]. Необходимо отметить, что механохимическая обработка порошков является очень энергоемкой операцией с низким коэффициентом полезного действия. При взаимодействии мелющего тела с частицей кинетическая энергия расходуется на пластическую деформацию частицы с выделением большого количества тепла, вплоть до 95 % [14]. В работе [15] было показано, что температура в контакте, возникающая вследствие трения скольжения, может достигать значений температуры плавления одного из материалов. Таким образом, увеличение времени механической обработки приводит к накоплению энергии в виде тепла мелющими телами и частицами обрабатываемого материала, которое не успевает рассеяться в объеме барабанов мельницы. Происходит рост температуры всей системы, приводящий к нагреву материала до температуры, близкой к температуре плавления, или к его плавлению. Частицы, имеющие температуру, близкую к температуре плавления материала, являются пластичными и легко взаимодействуют друг с другом; наблюдается процесс гранулирования методом окатывания, при котором происходит хаотическое слипание мелких частиц в агломераты и последующее их слипание в гранулы. В зависимости от размера гранулы меняется и ее структура (рис. 1).

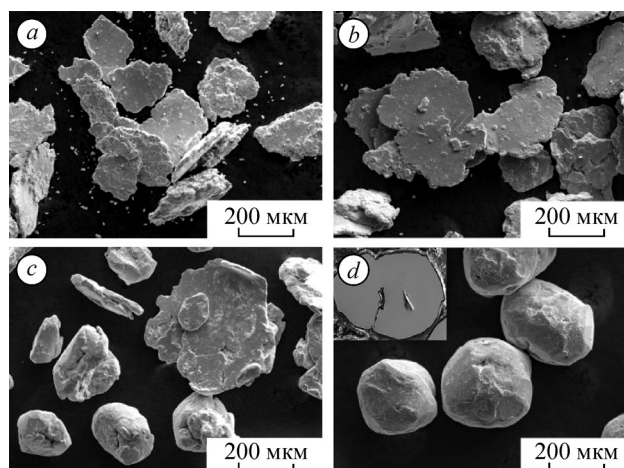


Рис. 1. Эволюция поверхности частиц размером более 90 мкм. Время обработки: 90 (a), 210 (b), 300 (c), 420 (d) с.

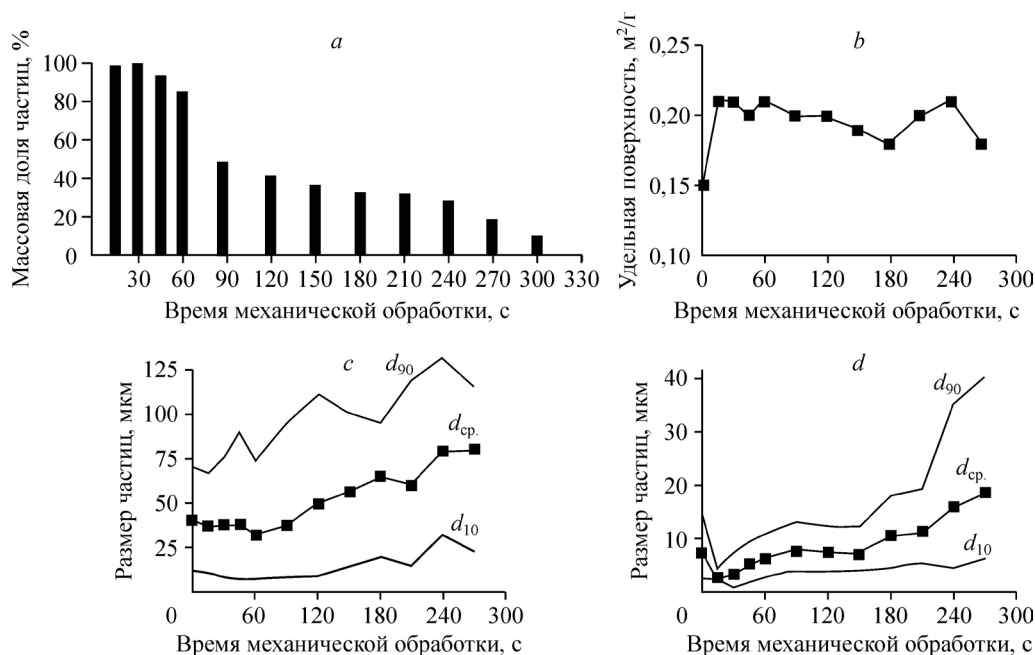


Рис. 2. Изменение характеристик частиц меди фракции ≤ 90 мкм в ходе механической обработки.
a — массовая доля указанной фракции в обработанном порошке, *b* — значения удельной поверхности,
c — объемное распределение частиц по размерам, *d* — счетное распределение частиц по размерам.

На рис. 2 представлено массовое распределение частиц размером меньше 90 мкм в зависимости от времени механической обработки исходного порошка (рис. 2*a*), изменение значений удельной поверхности (рис. 2*b*), а также приведены кривые, соответствующие значениям дисперсного состава, которые характеризуют изменение среднего значения размеров частиц и границ основного диапазона d_{10} – d_{90} (рис. 2*c*, 2*d*). Необходимо отметить, что при времени механической обработки медного порошка более 420 секунд температура частиц достигает температуры плавления материала, вследствие чего наблюдается его распределение по поверхностям мелющих тел и барабанов. Рентгенофазовый анализ механически обработанного порошка показал наличие пиков, соответствующих фазе только кубической меди (карточка 04-0836) с параметром решетки 3,615 Å.

Необходимо отметить, что на коэффициент использования порошка при напылении покрытий помимо основных физических параметров частиц, свойственных им перед соударением с подложкой, влияет наличие частиц в напыляемом материале размером менее 5 мкм, которые эффективно «забирают» тепло и импульс у плазменной струи, обладают низкой кинетической энергией, и как следствие, не принимают участия в формировании покрытия [16]. Таким образом, механическая обработка медного порошка в течение 180 секунд, как видно из рис. 2, является оптимальным режимом. На рис. 3 представлена морфология исходных и механически обработанных в течение 180 секунд частиц меди размером меньше 90 мкм, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Плазменная обработка порошка меди

Обработка металлических, оксидных, композиционных и других порошков с применением плазменного оборудования позволяет получать сферические химически чистые частицы порошка с высокой производительностью. В качестве исходного порошка

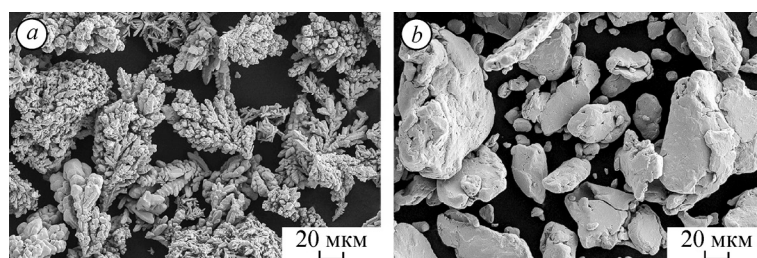


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии общего вида исходных (а) и механически обработанных в течение 180 секунд (б) частиц меди фракции меньше 90 мкм.

использовалась выделенная фракция 90–300 мкм механически обработанных в течение 180 секунд частиц, формой в виде деформированного диска (рис. 4а).

Сфероидизация порошка проводилась, как и в работе [5], с помощью плазмотрона с межэлектродной вставкой мощностью до 50 кВт. Использовалась односторонняя инжекция обрабатываемого порошка непосредственно перед выходным сечением сопла плазмотрона. Основным плазмообразующим газом являлась смесь аргона и гелия. В качестве транспортирующего газа для ввода порошка в плазменную струю из дозатора использовался аргон.

Обработка порошка проводилась при следующих значениях режимных параметров: расход основных рабочих газов составлял $G_{Ar} = 0,4$ г/с, $G_{He} = 0,2$ г/с, расход вспомогательного газа (аргон), подаваемого на защиту анода, — $G_{Ar} = 0,15$ г/с, расход транспортирующего газа (аргон) $G_{carrier} = 0,05$ г/с, ток дуги $I = 200$ А, напряжение $U = 160$ В, диаметр сопла $D = 9$ мм, расход медного порошка $G_{powder} = 3,5$ кг/час. Сбор проводился в воду на расстоянии 70 мм от сопла плазмотрона. В результате обработки порошка меди в плазменной струе были получены сферические частицы, морфология которых представлена на рис. 4б.

Исходные порошки состояли из агломерированных частиц декамикронного размера, для которых характерна внутренняя пористость, обусловленная формированием из множества случайно упакованных частиц меди в процессе механической обработки (рис. 5). Их обработка в плазменной струе может приводить к образованию плотных сферических частиц, полых микросфер и микросфер с распределенными газовыми включениями (рис. 6). Реализация того или иного сценария зависит от размера агломератов, их пористости и интенсивности межфазного теплообмена «агломерированная частица–поток плазмы» и времени их пребывания в плазменной струе.

Процесс обработки агломерированных частиц включает следующие этапы:

— нагревание агломератов до момента, когда их поверхность начинает плавиться; одновременно, в результате теплового расширения, газ выходит из открытых объемов пор частицы;

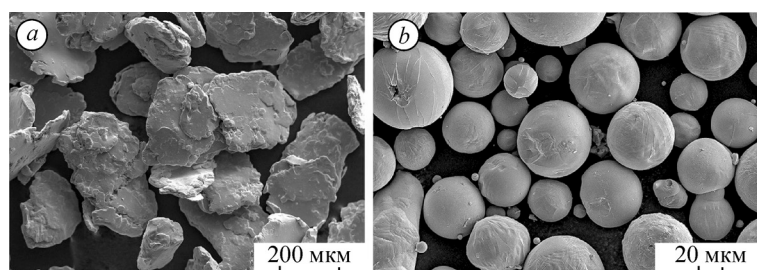


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии общего вида механически обработанных в течение 180 секунд (а) и сфероидизированных частиц меди (б).

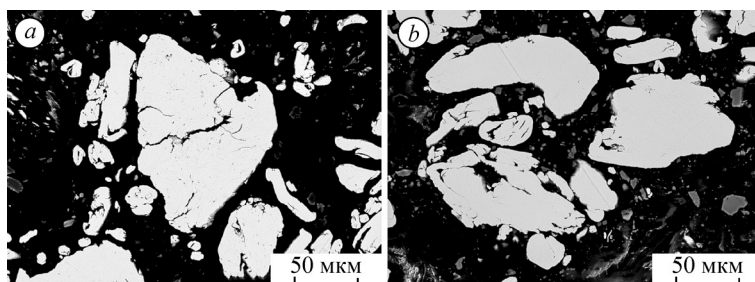


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии внутренней структуры механически обработанных в течение 180 секунд частиц меди размером больше 90 мкм.

— формирование устойчивой поверхностной расплавленной пленки, которая инкапсулирует оставшийся газ во внутренних объемах пор частицы;

— дальнейшее нагревание частицы, направленное внутрь; одновременно происходит перемещение газа в центр частицы или его распределение по объему металлического расплава частицы;

— завершение плавления агломерата и образование либо центральной газовой полости, либо сферической капли с внедренными газовыми объемами;

— последующее затвердевание сформированной частицы (рис. 6) [17].

Как правило, полые сферы проблематично получить при плазменной обработке металлов. Это связано с высокой, в отличие от керамики, теплопроводностью металлов, а для получения полых сфер требуется большой температурный градиент по сечению частицы. Предварительная механическая обработка порошка позволяет получить закрытую пористость, которая влияет на конечную структуру материала. Плотность полученного материала составила 4140 кг/м^3 , что позволяет говорить о формировании сфер с распределенной по объему пористостью.

Взаимодействие расплавленного металла с локализованными газовыми объемами приводит к его окислению, формируется соединение оксида меди преимущественно округлой формы. Таким образом, образуются сферические дисперсноупрочненные частицы меди. На рис. 6 видно распределение ультрадисперсных частиц оксида меди по объему обработанной частицы. Размер частиц оксида меди лежит в широком диапазоне:

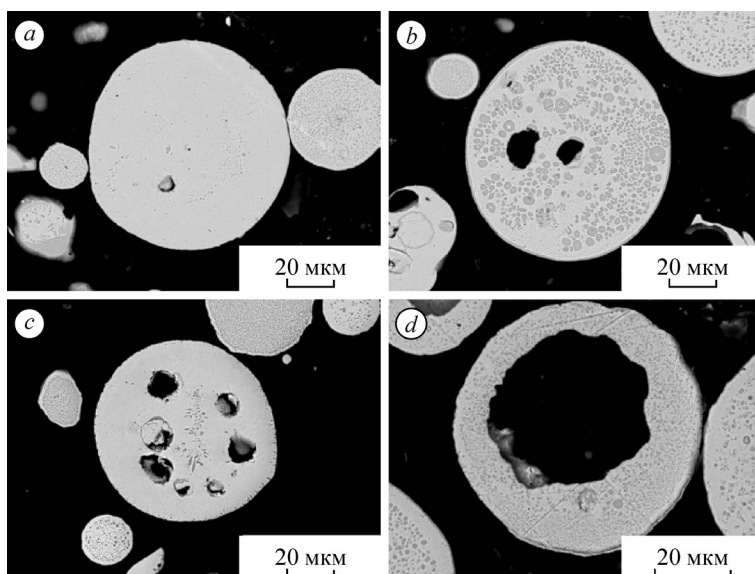


Рис. 6. Шлиф сфероидизированных частиц меди.

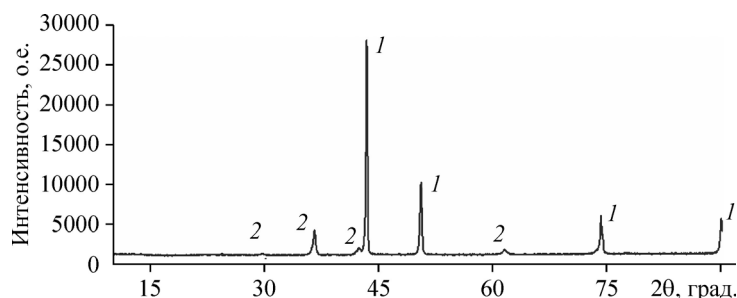


Рис. 7. Рентгенограмма сфероидизированных частиц фракции меньше 90 мкм.
1 — Cu, 2 — Cu₂O.

от десятков нанометров до 7 мкм. Дифрактограмма, снятая с поверхности полученного порошка (рис. 7), показала наличие пиков, соответствующих фазе кубической меди (номер карточки 4-836) и не более 7 % оксида меди Cu₂O (номер карточки 78-2076).

Заключение

В работе показано, что увеличение времени механической обработки приводит к увеличению массовой доли частиц размером больше 90 мкм в механически обработанном материале; увеличению воздействия мелющими телами на частицы обрабатываемого материала, которое сопровождается повышением температуры всей системы (шар-частица-стенки стакана). Нагретые частицы становятся пластичными, что приводит к процессу гранулирования методом окатывания. Установлен режим механической обработки частиц в течение 180 секунд, при котором содержится минимальная массовая доля частиц размером меньше 5 мкм. Внутренняя структура механически обработанных в течение 180 секунд частиц размером больше 90 мкм имеет слоистую структуру и содержит в своем объеме закрытые микротрещины и микропоры. Наличие закрытых пор позволяет получать при плазменной обработке наряду с плотными частицами частицы, содержащие распределенные газовые объемы или одиночную полость. Установлено, что при взаимодействии расплавленного металла с локализованными газовыми объемами во время плазменной обработки происходит точечное окисление материала, формируется дисперсноупрочненная структура с соединениями оксида меди преимущественно округлой формы, размером от десятков нанометров до 7 мкм.

Список литературы

1. Ulianitsky V.Yu., Solonenko O.P., Smirnov A.V., Batraev I.S. Detonation spraying of hollow microspherical alumina powder // Proceed. Intern. Thermal Spray Conf. Barcelona. 2014. No. 3878. P. 668–673.
2. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Sci. 2001. Vol. 46. P. 1–184.
3. Kotlyarov V.I., Beshkarev V.T., Kartsev V.E., Ivanov V.V., Gasanov A.A., Yuzhakova E.A., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Alekseev N.V., Sinayskiy M.A., Tretyakov E.V. Production of spherical powders on the basis of group IV metals for additive manufacturing // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Vol. 8, No. 3. P. 452–458.
4. Григорьев А.В., Разумов Н.Г., Попович А.А., Самохин А.В. Плазменная сфероидизация порошков на основе сплавов Nb-Si, полученных механическим легированием // Металлургия и материаловедение. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского гос. политехн. ун-та. 2017. Т. 23, № 1. С. 247–255.
5. Чесноков А.Е., Смирнов А.В. Особенности формирования внутренней структуры металлокерамических частиц при плазменной обработке // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, № 4. P. 426–432.
6. Чесноков А.Е., Смирнов А.В. Формирование структуры частиц при плазменной обработке гранулированного порошка на основе титана // Журнал СФУ. Серия: Техника и технологии. 2019. Т. 12, № 2. С. 203–213.
7. Полубояров В.А., Солоненко О.П., Жданок А.А., Чесноков А.Е., Паули И.А. Сравнение эффективности мельниц «АГО-2» и «Активатор-2Sl» при механической активации порошка титана // Журнал СФУ. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 10, № 5. С. 646–656.

8. **Болдырев В.В.**, Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т. 7, № 3. С. 203–216.
9. **Прокудина В.К., Ратников В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.** Тугоплавкие соединения. Киев: Наукова думка, 1981. С. 29–34.
10. **Ляхов Н.З., Талако Т.Л., Григорьева Т.Ф.** Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при СВС. Новосибирск: Параллель, 2008. 167 с.
11. **Аввакумов Е.Г.** Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1988. 305 с.
12. **Болдырев В.В.** Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991. 264 с.
13. **Корчагин М.А.** Экспериментальное исследование механизма взаимодействия реагентов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и разработка научных основ получения нанокompозитных материалов с керамической упрочняющей фазой: дис. ... докт. техн. наук. ИХТТМ СО РАН. Новосибирск. 2007. 421 с.
14. **Taylor G.I.** The mechanism of plastic deformation of crystals // Proc. Roy. Soc. 1934. Vol. A, No. 145. P. 362–404.
15. **Bowden F.P., Thomas F.H.** The surface temperature of sliding solids // Proc. Roy. Soc. 1954. Vol. A, No. 223. P. 29–40.
16. **Кудинов В.В.** Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977. 184 с.
17. **Солоненко О.П.** Критериальные условия формирования полых микросфер при плазменной обработке агломерированных частиц // Теплофизика и аэромеханика. 2014. Т. 21, № 6. С. 767–778.

*Статья поступила в редакцию 31 октября 2019 г.,
после доработки — 20 декабря 2019 г.,
принята к публикации 10 февраля 2020 г.*