

*Темирбаев К.Т., Бабеков А.У., Макеева М.Ж.***ЭЛЕКТР УЧКУНДУК ДИСПЕРСТӨӨ МЕТОДУ
МЕНЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН Al-Cu СИСТЕМАСЫНЫН
НАНОКОМПОЗИТИНИН КЫЧКЫЛДАНУУСУ***Темирбаев К.Т., Бабеков А.У., Макеева М.Ж.***ОКИСЛЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Al-Cu
СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ***K.T. Temirbaev, A.U. Babekov, M.Zh. Makeeva***OXIDATION OF AN Al-Cu NANOCOMPOSITE
SYNTHESIZED BY ELECTROSPARK DISPERSION**

УДК: 536.46:541.182

Спиртте алюминий менен жезди бирге электр учкундук дисперстөөдө үч фазадан турган Al-Cu системасынын композити синтездери рентген фазалык анализ методу менен аныкталды. Негизги фазалар грандык борборлошкон кубдук торчого ээ жездин жана алюминийдин негизиндеги катуу эритмелер болот. Катуу эритмелердин пайда болгонун алардын торчолорунун параметринин маанилери далилдейт. Cu_3Al_4 интерметаллидик кошулма үчүнчү фаза болот. Бул фазалардын когеренттик чагылуу областарынын өлчөмүн эсептөө алардын нанодисперстүү системаларга тиешелүү экенин көрсөттү. Жез менен алюминийдин негизиндеги катуу эритмелерден турган композиттин фазаларынын абадагы кычкылтек менен кычкылдануусуна термикалык туруктуулугу дифференциалдык термикалык анализ методун колдонуу менен бааланды. Алюминий менен жезди бирге спиртте электр учкундук дисперстөөдө синтезделген Al-Cu системасынын наноккомпозитин аба атмосферасында 1000°C чейин ысытканда жез компонентинин гана кычкылданышы көрсөтүлдү.

Негизги сөздөр: кычкылдануу, наноккомпозит, алюминий, жез, электр учкундук дисперстөө, дифференциалдык термикалык анализ.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что композит системы Al-Cu, синтезированный при совместном электроискровом диспергировании алюминия и меди в спирте, состоит из трех фаз. Основными фазами являются твердые растворы на основе меди и алюминия, которые имеют гранецентрированную кубическую решетку. Образование твердых растворов подтверждает значение параметра их решеток. Третьей фазой является интерметаллическое соединение Cu_3Al_4 . Результаты расчета размера областей когерентного рассеяния этих фаз показывают, что они относятся к нанодисперсным системам. С использованием метода дифференциально-термического анализа проведена оценка термической устойчивости фаз композита, состоящего из твердых растворов

на основе меди и алюминия, против окисления кислородом воздуха. Показано, что при нагревании наноккомпозита системы Al-Cu, синтезированного при совместном электроискровом диспергировании алюминия и меди в спирте, до 1000°C в атмосфере воздуха происходит окисление только медного компонента.

Ключевые слова: окисление, наноккомпозит, алюминий, медь, электроискровое диспергирование, дифференциально-термический анализ.

It was established by X-ray phase analysis that the composite of the Al-Cu system, synthesized by the joint electrospark dispersion of aluminum and copper in alcohol, consists of three phases. The main phases are solid solutions based on copper and aluminum, which have a face-centered cubic lattice. The formation of solid solutions confirms the value of their lattice parameter. The third phase is the intermetallic compound Cu_3Al_4 . The results of calculating the size of the regions of coherent scattering of these phases show that they belong to nanodispersed systems. Using the method of differential thermal analysis, the thermal stability of the phases of a composite consisting of solid solutions based on copper and aluminum against oxidation by atmospheric oxygen has been evaluated. It is shown that when heating the nanocomposite of the Al-Cu system, synthesized by the joint electrospark dispersion of aluminum and copper in alcohol, to 1000°C in an air atmosphere, only the copper component is oxidized.

Key words: oxidation, nanocomposite, aluminum, copper, electrospark dispersion, differential thermal analysis.

Нанодисперсные порошки алюминия добавляются в твердые топлива, используемых в двигателях ракетно-космических комплексов и газогенераторах, в качестве катализаторов горения и термического разложения, т.к. они характеризуются высокой удельной теплотой сгорания. Частичная замена наноалюминия, добавляемые в твердое топливо, на нанопорошки Fe, Cu, Ni и Ti улучшает термодинамические

характеристики окисления, т.к. композиционные наночастицы объединяют наилучшие свойства разных металлов [1]. Поэтому актуальным является изучение поведения композита системы Al-Cu, синтезированного методом электроискрового диспергирования, при нагревании в атмосфере воздуха.

Композит системы Al-Cu был получен при совместном электроискровом диспергировании алюминия и меди в этиловом спирте.

Для установления фазового состава продуктов совместного электроискрового диспергирования алюминия и меди использован метод рентгенофазового анализа, а его рентгенограмма-дифрактограмма снята на дифрактометре RINT-2500 HV на CuK_α -излучении.

Термоокислительные свойства композита системы Al-Cu изучен методом дифференциально-термического анализа. Девиватограмма композита записывалась на девиватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey в атмосфере воздуха и в области температур 20-1000°C относительно прокаленного оксида алюминия. Скорость нагрева образца составила 10 град в мин. Чувствительность весов и масса образца составили 50 мг.

Проведен расчет размера областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц компонентов композита системы Al-Cu по ширине сигналов на дифрактограмме по уравнению Шеррера [2]:

$$d = \frac{\lambda_{\text{Cu}}}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где d – размер ОКР кристаллитов компонентов

композита системы Al-Cu, нм; λ_{Cu} – длина волны рентгеновского излучения медного анода (0,1540 нм); θ – угол рассеяния рентгеновских лучей; β – уширение сигнала на девиватограмме, которое определяется по уравнению $\beta = \frac{\omega \cdot \pi}{180}$, ω – ширина сигнала на половине его высоты.

На рисунке 1 представлена девиватограмма композита, а результаты ее расчета представлены в таблице 1.

При совместном электроискровом диспергировании алюминия и меди в спирте образуется композит системы Al-Cu, состоящий из двух металлических фаз и интерметаллического соединения (рис.1, табл. 1). Основная металлическая фаза имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку со структурой NaCl, т.к. интенсивные линии на девиватограмме относятся к этой фазе. Значение параметра решетки данной фазы более высокое, чем значение параметра решетки металлической меди и поэтому она обозначается как Cu(Al), т.е. в виде твердого раствора алюминия в меди. По величине интенсивности линий на девиватограмме второй является также металлическая фаза с ГЦК-решеткой, которая обозначается как Al(Cu), т.к. значение параметра решетки данной фазы более низкие, чем значение параметра решетки массивного алюминия и данная фаза является твердым раствором меди в алюминий. Содержание интерметаллического соединения Cu_9Al_4 в составе композита незначительное.

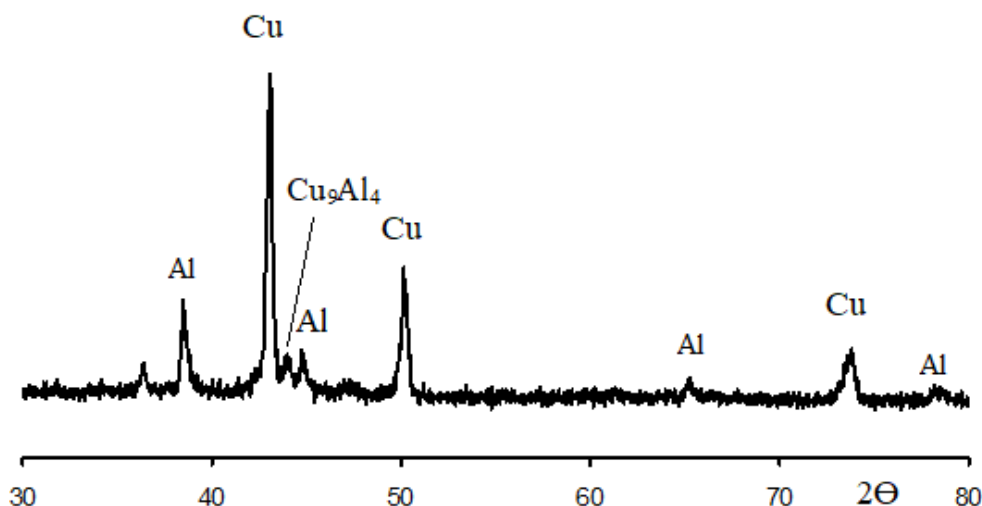


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного в спирте композита системы Al-Cu.

Таблица 1

Идентификация фаз синтезированного в спирте композита системы Al-Cu

№	Экспериментальные данные		Фазовый состав					
	I	d, Å	Cu(Al)		Al(Cu)		Cu ₉ Al ₄	
			hkl	a, Å	hkl	a, Å	hkl	a, Å
1.	29	2,3371			111	4,047		
2.	100	2,0997	111	3,637				
3.	10	2,0525					330	8,708
4.	12	2,0212			200	4,042		
5.	39	1,8186	200	3,637				
6.	27	1,4269			220	4,036		
7.	14	1,2830	220	3,629				
8.	4	1,2158			311	4,032		

В таблице 2 приведено соотношение металлов в составе композита, которое установлено гравиметрическим методом по расходу электродов.

Таблица 2

Содержание металлов в составе композита системы Al-Cu, параметр решетки и размер ОКР металлических фаз композита

Компонент	Содержание металлов			Параметр решетки, Å	Диаметр ОКР, нм
	г	масс. %	атом. %		
Al(Cu)	0,210	31,0	51,6	4,039	27,5
Cu(Al)	0,467	69,0	48,4	3,634	28,0

Атомные доли металлов в композите примерно одинаковые, но интенсивности фаз на дифрактограмме достаточно сильно отличаются.

Значение параметра решетки металлических фаз композита системы Al-Cu, полученного в спирте, отличается от соответствующего значения для алюминия ($\alpha_{Al}=4,050\text{Å}$) и меди ($\alpha_{Cu}=3,615\text{Å}$) (табл.2). Фаза Al(Cu) имеет более низкое, а фаза Cu(Al) – более высокое значение параметра решетки, чем соответствующие металлы. Это позволяет предположить об образовании твердых растворов между алюминием и медью в условиях совместного электроискрового диспергирования этих металлов в спирте.

Из литературы [3] известно, что в системе Al-Cu образуются твердые растворы на основе меди и алюминия. Максимальная растворимость алюминия в меди составляет 19,7% (ат.), а меди в алюминий – 2,48% (ат.).

Результаты расчета размера ОКР этих фаз (табл. 2) показывают, что они относятся к нанодисперсным системам.

Дериватограмма нанокompозита, состоящего из твердых растворов Cu(Al), Al(Cu) и интерметаллического соединения Cu₉Al₄, представлена на рисунке 2.

На кривой DTA дериватограммы нанокompозита системы Al-Cu имеются несколько характеристических термических эффектов. Экзотермические эффекты при 205°C и 315°C соответствуют окислению свободного углерода в виде сажи и при этом масса образца уменьшается на 19,25%. Эндотермический процесс, протекающий при 470°C, не сопровождается изменением массы образца. Поэтому данный процесс можно отнести к плавлению алюминия. Установлено, что на температуру плавления нанометаллов значительное влияние оказывает размер их частиц [4]. Чем меньше размеры наночастиц, тем меньше температура плавления нанометалла. Отсюда можно предположить о том, что истинное значение размера наночастиц компонента Al(Cu) композита значительно меньше, чем размер ОКР данной фазы.

Эндотермический эффект при 930°C соответствует разложению CuO, образовавшегося при окислении меди [5].

Анализ изменения массы образца композита при нагревании до 1000°C показывает, что кривая TG состоит из нескольких участков. В интервале температур 80-345°C масса образца уменьшается на 19,25%.

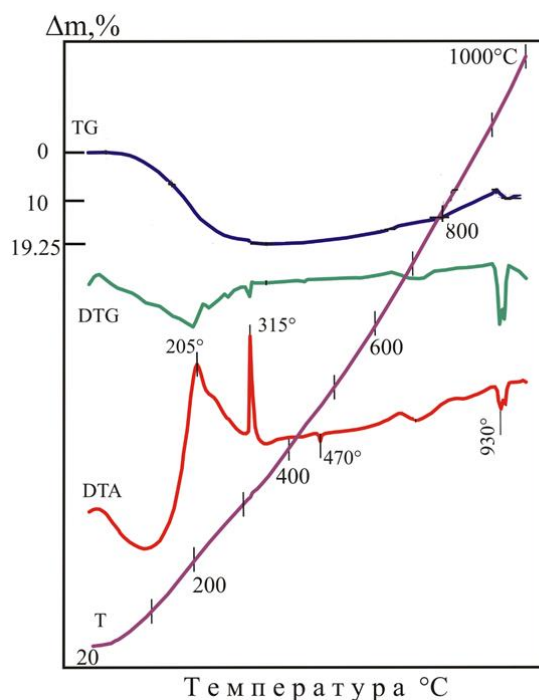


Рис. 2. Дериватограмма нанокompозита, состоящего из твердых растворов Cu(Al), Al(Cu) и интерметаллического соединения Cu₉Al₄.

В этой области температур происходит окисление свободного углерода в виде сажи с образованием CO₂ и что сопровождается экзотермическими эффектами на кривой DTA. С 345°C начинается увеличение массы образца за счет окисления металлической фазы. В области температур 345-640°C окисление металлических фаз происходит небольшой скоростью и соответственно масса образца увеличивается всего на 3%. Начиная с 640°C скорость окисления увеличивается и в интервале температур 640-780°C масса образца увеличивается еще на 2,5%. Интенсивное окисление образца происходит в области температур 780-910°C и соответственно его масса увеличивается на 5,5%. Общее увеличение массы образца в результате окисления составляет 11%. Теоретический расчет увеличения массы образца композита, с учетом массовой доли алюминия и меди в его составе, показывает, что масса образца должна увеличиваться на 44%. Что значительно больше данных, полученных методом дифференциально-термического анализа. Отсюда можно предположить о том, что из двух металлических фаз композита при нагревании на воздухе окисляется металлическая медь. Что подтверждает разложение ок-

сида двухвалентной меди и плавление металлического алюминия.

Таким образом, из дериватографических данных можно оценить термическую устойчивость фаз биметаллических композитов против окисления кислородом воздуха. Показано, что при нагревании нанокompозита системы Al-Cu до 1000°C в атмосфере воздуха происходит окисление только медного компонента.

Литература:

1. Комарова М.В., Ворожцов А.Б., Лернер М.И. Наносплавы для высокоэнергетических материалов // Ползуновский вестник, 2015, т.1, №4. - С. 136-140.
2. Авчинникова Е.А., Воровьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем [Текст] / Е.А. Авчинникова, С.А. Воровьева // Вестник БГУ. - 2013, сер.7. - №3. - С. 12-16.
3. Диаграмма состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. - М.: Машиностроение, 1996, т.1. - 992 с.
4. Юров В.М. Температура плавления наночастиц чистых металлов // Вестник Карагандинского университета, серия «Физика», 2012, №3(67). - С. 27-35.
5. Глинка Н.Л. Общая химия. - М.-Л.: Химия, 1988. - 708 с.