

УДК 621.891:620.22

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВВЕДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОРОШКОВЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В. Н. ПАСОВЕЦ^{1, 2}, В. А. КОВТУН¹

¹*Государственное учреждение образования
«Университет гражданской защиты Министерства
по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь»,
г. Минск*

²*Государственное научно-производственное объединение
порошковой металлургии, г. Минск, Республика Беларусь*

Ключевые слова: металлическая матрица, механоактивация, наноструктуры углерода, порошковые композиционные материалы, электроконтактное спекание, энергия.

Введение

В последние годы значительный интерес вызывают исследования, посвященные разработке металломатричных композитов, наполненных наноразмерными функциональными добавками [1]. Введение в металлическую матрицу углеродных нанотрубок (УНТ) и луковичных наноструктур углерода (ЛНУ) позволяет значительно улучшить механические, триботехнические и теплопроводящие свойства получаемых композитов. Так, в работах [2]–[4] показана возможность повышения предела прочности при сжатии и теплопроводности порошковых композиционных материалов на основе медной матрицы и установлено, что небольшие добавки УНТ позволяют значительно улучшить свойства материалов

При получении медноматричных композитов, наполненных наноразмерными добавками, уже на стадии подготовки исходных компонентов возникают проблемы, связанные с равномерностью распределения УНТ и ЛНУ в объеме матрицы и их деструкцией при нагреве [5].

Проблему деструкции наноразмерного наполнителя с потерей высоких триботехнических и прочностных свойств можно решить путем использования метода электроконтактного спекания. Данный метод имеет существенное преимущество перед простым спеканием в печах, так как нагрев исходных порошковых компонентов проводится с высокой скоростью, а приложение внешнего давления в процессе протекания электрического тока позволяет получать материалы с высокой плотностью. При этом протекание электрического тока через металлические частицы порошковой матрицы способствует разрушению оксидных пленок и формированию прочных металлических контактов между частицами металлической матрицы [6].

Наибольшее распространение при решении проблемы равномерного распределения наноразмерных компонентов в микроразмерной металлической матрице получили ультразвуковые методы, а также методы, связанные с высоко- и низкоэнергетическим воздействием на исходные компоненты порошковых композитов. Однако применение ультразвука для дезагломерации наноразмерных компонентов имеет непродолжительное действие [7], а использование высокоэнергетических методов зачастую ведет к разрушению наноструктур углерода [8].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что применение низкоэнергетического воздействия в течение продолжительного времени позволяет дезагломерировать наноразмерный наполнитель, распределить его в объеме матрицы и закрепить на поверхности металлических частиц. Для реализации низкоэнергетического воздействия на исходные компоненты порошковой системы широко используются барабанные мельницы и близкие по конструкции смесители [9]. Например, запатентованный смеситель-активатор, представленный на рис. 1, позволяет проводить процесс предварительной обработки исходных компонентов порошковых композиций при заданных температурах и обеспечить достаточно равномерное распределение наноразмерного наполнителя в металлической матрице [10].

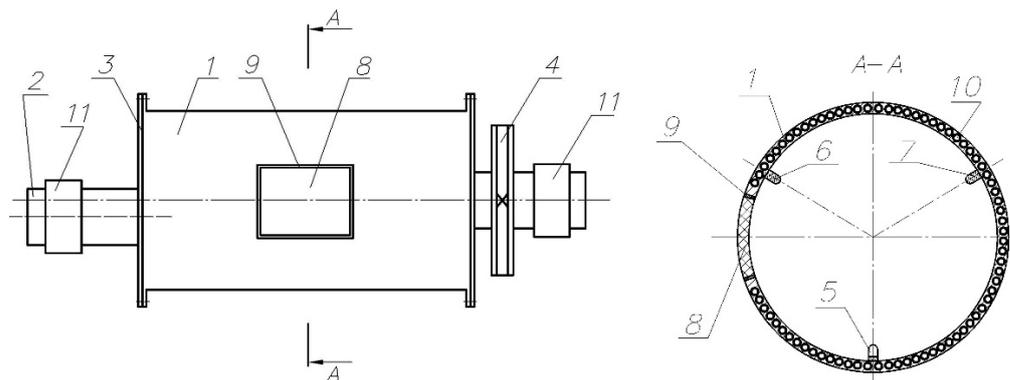


Рис. 1. Смеситель-активатор:

1 – барабан; 2 – цапфы; 3 – фланцы; 4 – привод; 5–7 – гребни; 8 – крышка; 9 – уплотнитель; 10 – элементы обогрева; 11 – контактные втулки

Для повышения степени распределения наноразмерного наполнителя в металлической матрице необходимо подвести количество механической энергии, достаточное для разрушения агломератов наноструктур углерода и закрепления наноразмерного наполнителя на поверхности микроразмерных частиц матрицы. Подвод наибольшего количества энергии возможен только при работе смесителя-активатора в водопадном режиме (рис. 2). При небольшом коэффициенте заполнения смесителя-активатора рабочими органами активирующее действие достигается при частоте вращения, равной 60–70 % от критической.

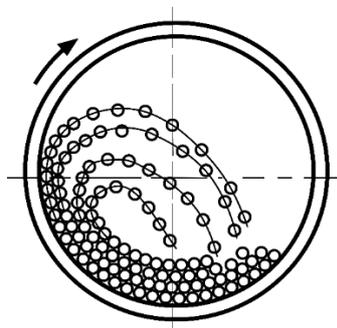


Рис. 2. Работа смесителя-активатора в водопадном режиме

Критический режим работы смесителя-активатора возникает при достижении критической частоты вращения рабочей камеры, которую можно определить по формуле

$$n_{\text{кр}} = \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{g}{R}} = \frac{42,3}{\sqrt{D}}, \quad (1)$$

где R – радиус окружности рабочей камеры смесителя-активатора, м; D – диаметр окружности рабочей камеры смесителя-активатора, м.

При достижении критической частоты вращения рабочей камеры рабочие органы начинают центрифугировать и падение шаров прекращается. Смеситель-активатор в таком режиме работает как маховик, работа активирования практически равна нулю.

Принимая во внимание принцип работы смесителя-активатора, очевидно, что скорость вращения рабочей камеры имеет важное значение, так как определяет траекторию движения рабочих органов, а следовательно, и характер воздействия на активизируемые материалы. Однако применение конструкций смесителей-активаторов, имеющих гребни, расположенные на стенках рабочей камеры, дает возможность осуществить переход рабочих органов на параболические траектории движения при любой скорости движения. Гребни позволяют рабочим органам накопить значительную потенциальную энергию, которая при падении шаров переходит в кинетическую энергию активации.

Произведем энергетический расчет процесса механоактивации. Сделав предположение, что передача энергии исходным компонентам обрабатываемой порошковой системы осуществляется в момент ударного воздействия рабочих органов, и используя кинематическое уравнение движения шаров [11], определим величину затрат энергии на процесс механоактивации.

Энергию, выделяемую при каждом соударении, можно выразить, используя формулу кинетического движения [12]:

$$\Delta E = 0,5 K_a m_b \cdot V_b^2, \quad (2)$$

где K_a – коэффициент, зависящий от упругости соударения; $K_a = 0 - 1$. Предельные значения коэффициента K_a : для абсолютно упругого удара $K_a = 0$ (кинетическая энергия не расходуется на нагрев и пластическое деформирование); для абсолютно неупругого $K_a = 1$ (вся кинетическая энергия тратится на нагрев и пластическое деформирование). Упругость детально проанализирована в [13]; m_b – масса шара, кг; V_b – относительная скорость соударения, м/с.

Из кинематического уравнения, представленного в [11], следует, что относительная скорость соударения шара определяется выражением [12]:

$$V_b = K_b \omega_p R_p, \quad (3)$$

где K_b – константа, которая зависит от геометрии рабочих органов смесителя-активатора [14]: $K_b = 0,9$ – для металлических шаров диаметром 5–10 мм; $K_b = 1,06$ – для идеализированных точечных шаров; ω_p – угловая скорость рабочей камеры, с^{-1} ; R_p – радиус рабочей камеры, м.

Частота соударений шара может быть выражена [11], [12] как

$$\chi = K_v \omega_p, \quad (4)$$

где K_v – константа, также зависящая от геометрии смесителя-активатора; $K_v = 2 - 3$.

Для количества шаров N_b с учетом того, что шары не мешают движению друг друга, общая частота соударений всех шаров равна [11], [12]:

$$v_t = \chi N_b = K_v N_b \omega_p. \quad (5)$$

Общая энергия, необходимая для активации порошковой системы, определяется произведением энергии, выделяемой при одном ударе ΔE , на число ударов в единицу времени, т. е.

$$P_{\text{mod}} = \Delta E v_t, \quad (6)$$

где P_{mod} – величина затрат энергии.

Используя предыдущие выражения, получим:

$$P_{\text{mod}} = P^* \cdot 0,5 \cdot m_b \omega_p^3 R_p^2 N_b, \quad (7)$$

где $P^* = K_a K_b^2 K_v$.

Величина P^* – это безразмерный параметр. При небольшом количестве шаров в рабочей камере (когда шары не препятствуют движению друг друга) данная величина является константой и зависит только от упругости соударений.

Цель данной работы – исследование особенностей введения наноразмерных компонентов в металлическую матрицу и оптимизации технологических параметров подготовки порошковых смесей «медь – наноструктуры углерода».

Материалы и методы исследования

В качестве исходных компонентов порошковой системы использовали порошок меди ПМС–1 ГОСТ 4960–17. В качестве наноразмерного наполнителя применяли наноструктуры углерода в виде УНТ и ЛНУ, синтезированные методом пиролиза бензола в ИПМ НАН Украины. Причем наноструктурный углеродный наполнитель представлял собою композицию, состоящую из 20 % УНТ и 80 % ЛНУ. Количество наноструктур углерода в исследуемых образцах материала составляло от 0 до 0,1 мас. %.

Процесс традиционного смешивания компонентов порошковой композиции для повышения степени равномерного распределения наноразмерных и микроразмерных частиц в дисперсной системе был заменен процессом механической активации в специально разработанном смесителе-активаторе порошковых материалов [10].

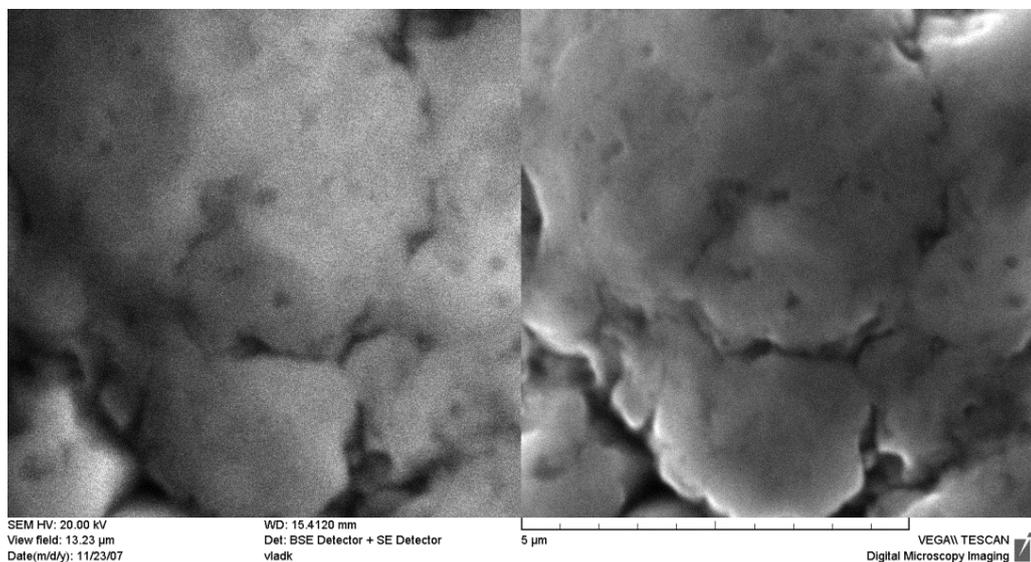
Композиционные порошковые материалы получали методом электроконтактного спекания с использованием опытно-промышленной установки УНП 684, изготовленной на базе машины шовной сварки МШ 3207. Спекание производилось путем пропускания электрического тока силой 20 кА в течение 1,3 с с приложением усилия 12 кН. Предел прочности при сжатии образцов исследовался по ГОСТ 27034–86.

Результаты и их обсуждение

С практической точки зрения важно выяснить влияние процесса механоактивации исходной порошковой системы на распределение наноструктур углерода в композиционном материале с металлической матрицей, а также определить оптимальные энергетические параметры механического воздействия на исходные компоненты композита. Для решения этих задач были проведены исследования, результаты которых даны ниже.

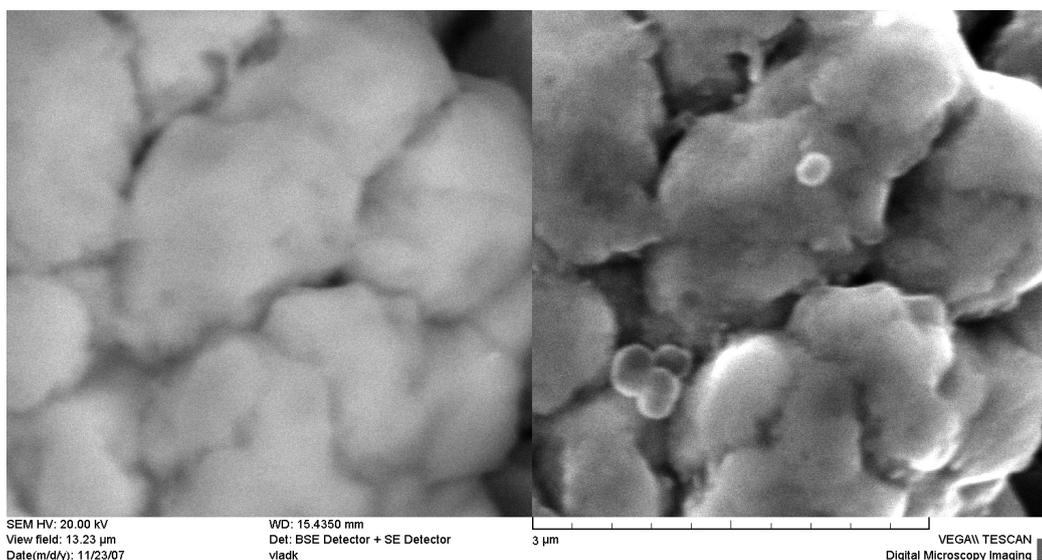
На рис. 3 представлено изображение излома порошкового композиционного материала на основе системы «медь – наноструктуры углерода», спеченного без предварительной механической активации компонентов. Проведение сравнительного

анализа изображений, полученных во вторичных и отраженных электронах, позволяет исключить ошибку идентификации наноструктур углерода, так как число электронов, отраженных от поверхности, зависит от атомного номера элемента периодической системы. Число вторичных электронов также обусловлено атомным номером элемента, но в меньшей и менее предсказуемой степени.



а)

б)



в)

г)

Рис. 3. Поверхность частиц меди в неактивированной порошковой системе «медь – наноструктуры углерода»: а, в – в отраженных электронах; б, г – во вторичных электронах

На рис. 4 представлены изображения фрагментов структуры порошкового композиционного материала на основе порошковой системы «медь – наноструктуры углерода», полученного электроконтактным спеканием, компоненты которого были подвергнуты предварительной механической активации. Как видно, механическая активация дисперсных компонентов позволяет закрепить определенное количество

наноструктур углерода на поверхности частиц металлической матрицы порошкового композиционного материала.

Немаловажную роль в процессе внедрения наночастиц в поверхностный слой материала играет длительность механоактивации. Чем больше время механоактивации при постоянных параметрах и энергии, подводимой к порошковой смеси, тем более интенсивно происходит насыщение поверхностного слоя частиц меди наночастицами, что способствует улучшению физико-механических свойств материала.

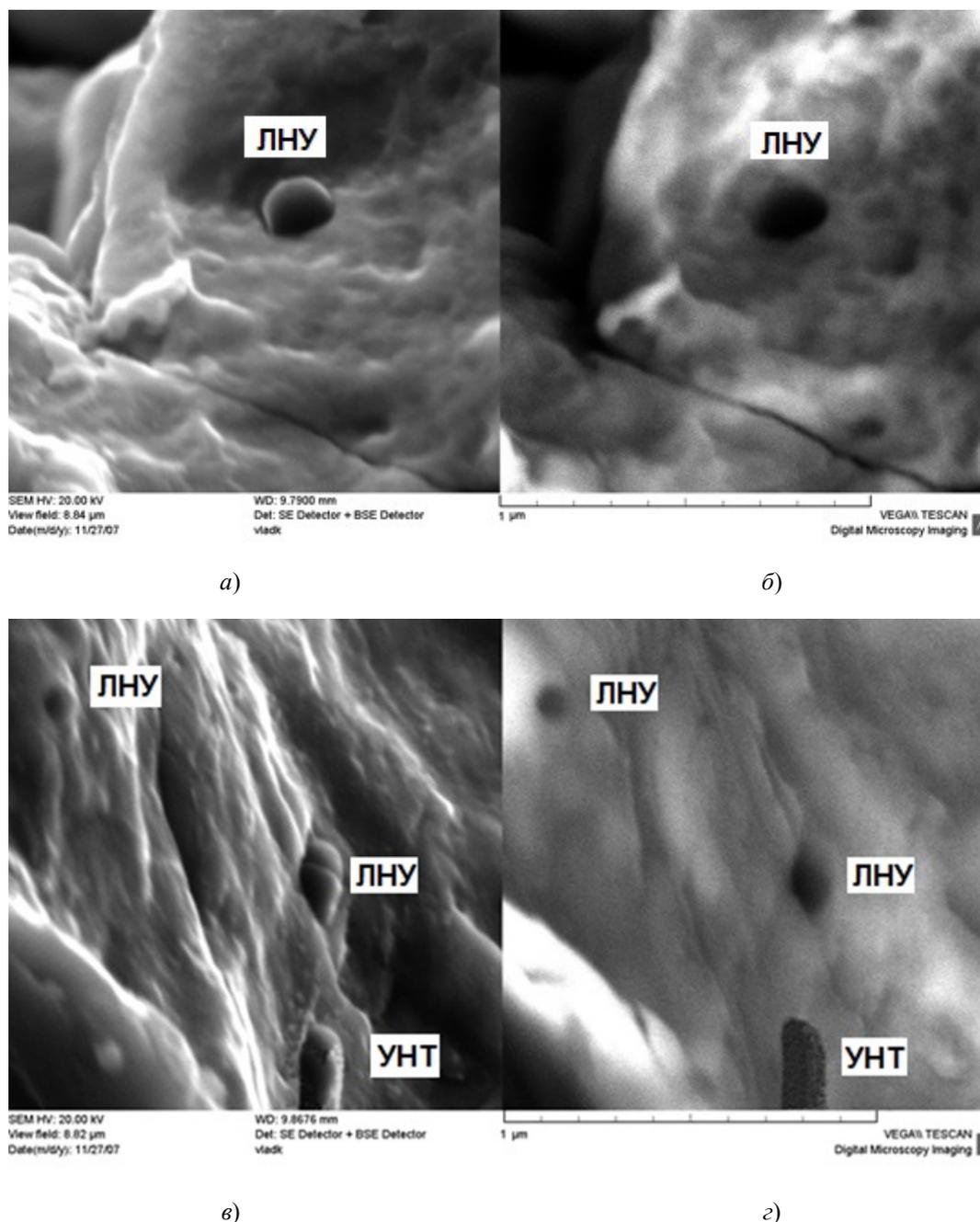


Рис. 4. Поверхность частиц меди в активированной порошковой системе «медь – наноструктуры углерода»: а, в – во вторичных электронах; б, г – в отраженных электронах

Результаты экспериментальных исследований показали, что оптимальное время обработки составляет около 60 мин (см. таблицу). При более длительной механиче-

ской обработке прочность композиционного порошкового материала снижается, а его пористость увеличивается, что, вероятно, связано с нарушением однородности системы, заключающемся в разрушении частиц меди, выходе наноструктурного наполнителя из междендритного пространства с одновременным образованием агломератов наноструктур углерода.

Предел прочности при сжатии композиционных материалов на основе порошковой системы «медь – наноструктуры углерода» при разном времени механоактивации

Время механоактивации, мин	Предел прочности при сжатии, МПа
10	165–170
20	170–175
30	170–175
40	173–176
50	176–179
60	178–180
70	167–173
80	162–170

Таким образом, механизм улучшения физико-механических характеристик композиционных материалов на основе порошковой системы «медь – наноструктурный наполнитель» при их обработке в устройстве для смешивания и активирования заключается в возникновении одновременно протекающих процессов разрушения и уменьшения размеров агломератов наноструктур углерода, распределения и закрепления наночастиц наполнителя в поверхностном слое и в междендритном пространстве порошковых частиц металлической матрицы, что в итоге обеспечивает рост числа контактов «металл–металл».

Расчетное значение критической частоты вращения для данного смесителя-активатора с диаметром рабочей камеры 10 см составляет 133 с^{-1} . При этом для более эффективной работы частота вращения рабочей камеры не должна превышать 100 с^{-1} .

Энергия, выделяющаяся при каждом соударении рабочего органа смесителя-активатора, в зависимости от частоты вращения рабочей камеры смесителя-активатора представлена на рис. 5.

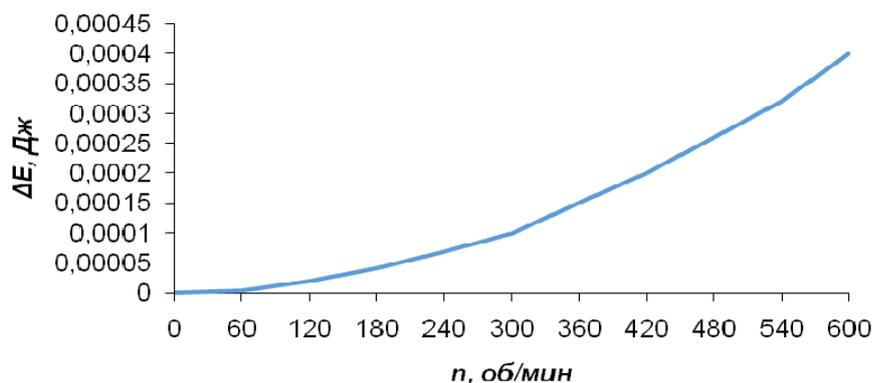


Рис. 5. Зависимость энергии, выделяемой при каждом соударении рабочих органов, от частоты вращения рабочей камеры смесителя-активатора

Зависимость количества энергии, подведенной к активируемой системе за оптимальное время работы смесителя-активатора, равное 60 мин, от частоты вращения рабочей камеры показана на рис. 6.

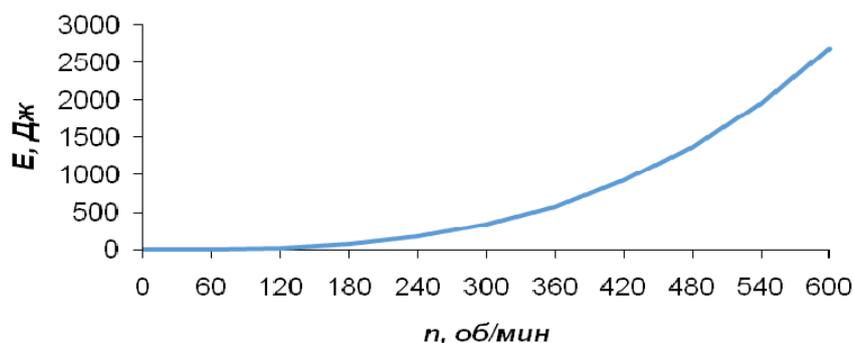


Рис. 6. Зависимость общего количества энергии, подведенной к активируемой системе за время, равное 60 мин, от частоты вращения рабочей камеры смесителя-активатора

Заключение

Экспериментально изучено влияние предварительной механоактивации компонентов порошковой системы «медь – наноструктуры углерода» на процессы распределения и закрепления нанодисперсного наполнителя в металлической матрице.

Проведенные исследования показали, что предварительная механическая активация порошковой системы позволила перераспределить расположение наноструктур углерода по объему металлической матрицы. Необходимо отметить, что определенная часть наноструктур углерода переместилась на поверхность и в междендритное пространство металлических частиц. Таким образом, предварительная механическая активация порошковой системы позволила получить более равномерное распределение наноструктур углерода в металлической матрице и обеспечила механическое закрепление их некоторого количества на поверхности металлических частиц.

Исследование влияния времени механоактивации исходных компонентов на прочность получаемого композиционного материала показало, что превышение оптимальной длительности процесса механоактивации приводит к снижению прочности композита на основе системы «медь – наноструктуры углерода».

В работе представлен энергетический расчет процесса предварительной механоактивации порошковых систем «медь – наноструктуры углерода». Показано, что количество подводимой энергии при подготовке порошковой смеси «медь – наноструктуры углерода» зависит от частоты вращения рабочей камеры смесителя-активатора.

Литература

1. Metallurgical challenges in carbon nanotube-reinforced metal matrix nanocomposites / A. Azarniya [et al.] // *Metals*. – 7. – Vol. 7, No 10. – P. 1–44.
2. Pasovets, V. N. Thermal properties of composite materials based on the powder systems "copper–CNTs" / V. N. Pasovets, V. A. Kovtun, M. Mihovski // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2019. – Vol. 92, No 5. – P. 1267–1275.
3. Пасовец, В. Н. Упрочнение композиционных материалов на основе металлической матрицы и углеродных нанотрубок / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук*. – 2019. – Т. 64, № 2. – С. 166–174.
4. Kovtun, V. Tribological properties and microstructure of the metal-polymer composite thin layer deposited on a copper plate by electrocontact sintering / V. Kovtun, V. Pasovets, T. Pieczonka // *Archives of metallurgy and materials*. – 2017. – Vol. 62, Is. 1. – С. 51–58.
5. Кечин, В. А. Основные тенденции создания наноструктурированных материалов / В. А. Кечин, В. Е. Ваганов // *Металлургия и машиностроение*. – 2010. – № 2. – С. 27–30.

6. Liao, J. Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites / J. Liao, M. Tan // *Materials & Design*. – 2010. – Vol. 31. – P. 96–100.
7. Dispersion of carbon nanotubes in liquids / J. Hilding [et al.] // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2003. – № 24. – P. 1–41.
8. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process / Y. B. Li [et al.] // *Carbon*. – 1999. – Vol. 37. – P. 493–497.
9. Ball milling effect on structure of single wall carbon nanotubes / N. Pierard [et al.] // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – P. 1691–1697.
10. Смеситель-активатор порошковых материалов : пат. 10409 Респ. Беларусь, МПК В 02 С 17/16 / В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун ; заявитель Гомел. инженер. ин-т М-ва чрезвычайн. ситуаций Респ. Беларусь. – № u 20140184 ; заявл. 19.05.14 ; опубл. 30.12.14 // Афіц. бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 6. – С. 184–185.
11. Mechanical alloying of the Fe-Zr system. Correlation between input energy and end products / N. Burgio [et al.] // *Nuovo Cimento*. – 1991. – Vol. 13, Is. 4. – P. 459–476.
12. Power measurements during mechanical milling. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena / A. Iasonna, M. Magini // *Acta Materialia*. – 1996. – Vol. 44, Is. 3. – P. 1109–1117.
13. Analysis of energy transfer in the mechanical alloying process in the collision regime / M. Magini [et al.] // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 1993. – Vol. 1, Is. 3. – P. 135–144.
14. Magini, M. Energy Transfer in mechanical alloying / M. Magini, A. Iasonna // *Materials Transactions*. – 1995. – Vol. 36, Is. 2. – P. 123–133.

Получено 17.02.2020 г.