

**PRÓBA WYTWORZENIA KOMPOZYTU NA OSNOWIE  $Cu_xAl_y$   
ZBROJONEGO CZĄSTECZKAMI  $Al_2O_3$  PRZY POMOCY PROCESU  
MECHANOSYNTETY**

**TRIALS TO FABRICATE BY MECHANOSYNTHESIS A  $Cu_xAl_y$  –  
BASED COMPOSITE REINFORCED WITH  $Al_2O_3$  PARTICLES**

*Tomasz Reguła, Paweł Darłak, Adam Tchórz, Marzena Lech-Grega\**

*Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

*\*Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach; Oddział Metali Lekkich w Skawinie,  
ul. Piłsudskiego 19, 30-050 Skawina*

### **Streszczenie**

*W niniejszej publikacji przedstawiono próbę wykorzystania procesu mechanochemicznej syntezy do otrzymywania kompozytów na osnowie związków międzymetalicznych Cu-Al zbrojonych homogenicznie rozmieszczoną ceramiką  $Al_2O_3$ . W tym celu, wykorzystano wysokoenergetyczny młyn kulowy, w którym przeprowadzono reakcję redukcji malachitu  $Cu_2(OH)_2CO_3$ , sproszkowanym metalicznym Al<sup>0</sup>. Otrzymane w ten sposób materiały poddano badaniom przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej XRD oraz mikroskopii SEM. Wykazano, że możliwe jest otrzymywanie kompozytu opartego na osnowie związku międzymetalicznego  $Cu_9Al_4$ , zbrojonego  $Al_2O_3$ , w skutek szeregu reakcji chemicznych indukowanych bodźcami mechanicznymi.*

*Słowa kluczowe: kompozyty metalowo-ceramiczne, mechanosynteza, młyn kulowy, związki międzymetaliczne, dyfrakcja rentgenowska*

### **Abstract**

*The study describes the attempts to use a mechanochemical synthesis in the fabrication of composites based on Cu-Al intermetallic compounds reinforced with homogeneously distributed ceramic  $Al_2O_3$  phase. For this purpose, a high-energy ball mill was used to obtain the reaction of malachite reduction  $Cu_2(OH)_2CO_3$  with powdered aluminium Al<sup>0</sup>. The aim was to produce, besides the ( $Al_2O_3$ ) ceramic phase, intermetallic  $Cu_xAl_y$  phases. Thus obtained materials were subjected to examinations by X-ray diffraction technique (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It has been proved that it is possible to fabricate a composite based on the intermetallic  $Cu_9Al_4$  compound reinforced with  $Al_2O_3$ , as a result of numerous chemical reactions induced by various stimuli of strictly mechanical nature.*

*Keywords: metal-ceramic composites, mechanosynthesis, ball mill, intermetallic compounds, X-ray diffraction*

## Wstęp

Kompozyty metalowo-ceramiczne łączą w sobie korzystne cechy plastycznej osnowy oraz wysoce wytrzymałego, kruchego zbrojenia. W odniesieniu do tradycyjnych stopów metali, kompozyty metalowe cechują się zwiększoną wytrzymałością na rozciąganie, lepszą odpornością na pełzanie oraz na szoki cieplne, a ponadto zmniejszoną rozszerzalnością cieplną [1].

Do tradycyjnych sposobów produkcji materiałów kompozytowych należy generalnie zaliczyć metody odlewnicze oraz metalurgii proszków. Niestety ich wykorzystanie wiąże się z wieloma trudnościami technologicznymi, takimi jak wysokie temperatury procesów oraz problemy z niejednorodnym rozmieszczeniem fazy zbrojącej w osnowie.

Bardzo obiecującymi metodami otrzymywania kompozytów zbrojonych w sposób nieciągły (dyspersyjny), są sposoby wytwarzania fazy zbrojącej w sposób bezpośredni (*in situ*) [2]. Do powyższych zaliczyć można procesy mechanochemicznej syntezy.

Synteza mechanochemiczna (lub w skrócie mechanosynteza) jest nowoczesnym procesem indukującym reakcje chemiczne za pomocą aktywacji mechanicznej [3–5]. Z uwagi na fakt, że procesy mechanosyntezy zachodzą w stanie stałym, jest to bardzo praktyczny i wygodny sposób otrzymywania nowych materiałów - w szczególności o skomplikowanym składzie fazowym. Bodźce mechaniczne mogą zmienić potencjały termodynamiczne reagentów, a co za tym idzie obniżyć temperaturę reakcji chemicznej [6]. Jednakże mechanochemia nie jest procesem nowym, ponieważ używano ją już od początku historii ludzkości, np. rozpalanie ognia za pomocą krzemienia [7].

Wiele publikacji zagranicznych, jak i polskich autorów wskazuje na możliwość otrzymywania kompozytów Cu-Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  drogą mechanosyntezy tlenku miedzi z metalicznym aluminium [8–10]. Kompozyty te charakteryzują się interesującymi właściwościami użytkowymi, jak wysoką wytrzymałością na rozciąganie, dobrą stabilnością chemiczną oraz korzystną przewodnością elektryczną.

Jednakże aluminotermiczna redukcja CuO, jest reakcją mogącą mieć charakter silnie wybuchowy, co czyni proces syntezy wysoce niestabilnym. W celu lepszej kontroli nad egzotermicznością reakcji (1), według danych literaturowych [8, 9], w niniejszej pracy zastąpiono CuO hydroksywęglanem miedzi  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

## Metodyka

Celem niniejszej pracy było wytworzenie kompozytów Cu-Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  metodą mechanochemicznej syntezy. Prace obejmowały mechanochemiczną obróbkę mieszaniny proszku metalicznego aluminium  $\text{Al}^0$  o czystości 99,7% (wielkość ziarna do 100  $\mu\text{m}$ ), oraz hydroksywęglanu miedzi  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , który w dalszej części nazywano solą Cu. Udziały reagentów (79%  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  oraz 21% Al) dobrano w oparciu o obliczenia zakładające tworzenie związków  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Procesy syntezy proszków kompozytowych prowadzono w wysokoenergetycznym młynie kulowym, pod atmosferą ochronną argonu. Jako mielnik użyto kule wykonane ze stali 4H13, o średnicy 8 mm. Komory młyna o wymiarach  $\Phi 140$  mm x 80 mm wykonano ze stali austenicznej. Przed każdym mieleniem, komory przedmuchiwano (10 min) strumieniem argonu (3 l/min), w celu usunięcia z ich wnętrza powietrza. Każdorazowo, po zakończeniu procesu, komory czyszczono za pomocą roztworu wodnego  $\text{Na}(\text{OH})_2$ . Plan prac obejmował „mielenie” reagentów w czasie

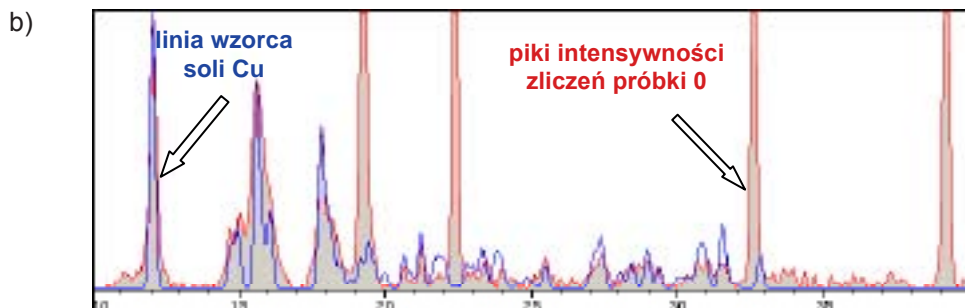
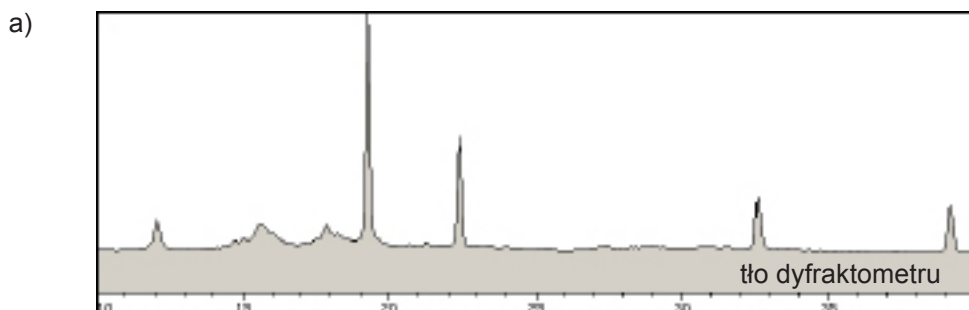
do 20 h. Utworzone podczas mielenia proszki poddano procesowi konsolidacji, przy pomocy prasy hydraulicznej z naciskiem tłoka wynoszącym 25 ton, uzyskując w ten sposób pastylki o średnicy 30 mm.

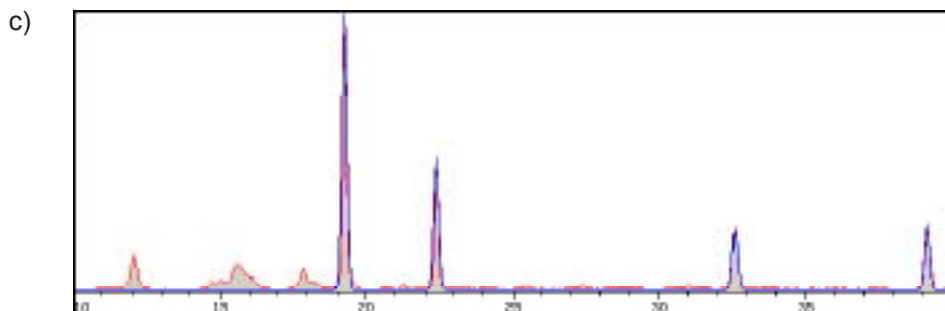
Skład fazowy układu ustalono w oparciu o wyniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Badania XRD przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim D8 Advance. Uzupełniające badania mikroskopii SEM wraz z analizą chemiczną wykonano na aparacie PHILIPS XL30. Do badań SEM wykorzystano proszkowe próbki materiału syntezowanego. W celu odpowiedniego ich przygotowania, proszek kompozytowy napyłono na lepką powierzchnię bazową, a następnie zdmuchnięto jego nadmiar.

## Wyniki i dyskusja

Na rysunkach 1a–c przedstawiono wykresy dyfraktogramu rentgenowskiego proszku wyjściowego (próbka 0). Z powyższych można zauważyć, że badana próbka charakteryzowała się niewielkim tłem, co świadczy o niskiej zawartości związków amorficznych.

Dzięki analizie XRD potwierdzono, że reagentami do procesu mechanosyntezy były: sól  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  (malachit) oraz metaliczne aluminium. Świadczy o tym bardzo dobre dopasowanie wzorców pików intensywności zliczeń (niebieska linia) pochodzących od Al (rys. 1c) oraz od soli Cu (rys. 1b).





Rys. 1. Wykresy dyfraktogramów rentgenowskich preparatu wyjściowego.

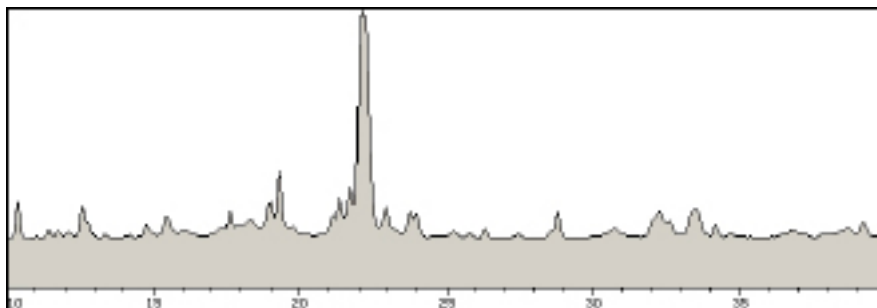
- a) dyfraktogram wraz z tłem;  
b) dyfraktogram w zestawieniu z wykresem wzorcowym malachitu  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ;  
c) dyfraktogram w zestawieniu z wykresem wzorcowym aluminium

Fig. 1. X-ray diffraction patterns obtained for the starting material sample:

- a) diffraction pattern with background;  
b) diffraction pattern compared with reference pattern of malachite  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ;  
c) diffraction pattern compared with reference pattern of aluminium

Na dyfraktometrze próbki wyjściowej widocznych jest kilka dodatkowych pików pochodzących od zanieczyszczeń, w szczególności przy kątach 14–15° oraz 34–38°. Ich niska intensywność świadczy o niewielkiej zawartości niezidentyfikowanych związków.

Materiał poddany procesowi mechanochemicznej syntezy w czasie niepełnych 20 h (próbka 20) charakteryzuje się niezwykle ciekawym dyfraktogramem, którego ogólny obraz przedstawiono na rysunku 2. Niestety nie można dokładnie określić czasu przebiegu procesu ponieważ w jego trakcie nastąpiło uszkodzenie komór młyna wysokoenergetycznego, ze względu na niekontrolowany przyrost ciśnienia w ich wnętrzu. Skutkowało to ich rozszczelnieniem oraz przedwczesnym zakończeniem procesu.



Rys. 2. Wykres dyfraktogramu rentgenowskiego próbki 20

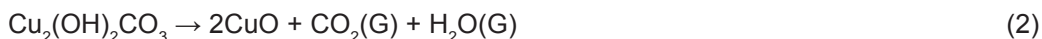
Fig. 2. X-ray diffraction pattern obtained for sample 20

W oparciu o analizę składu fazowego badanej mieszaniny stwierdzić można, że najwyższą intensywnością zliczeń charakteryzowała się faza międzymetaliczna  $Cu_9Al_4$  (rys. 2) powstająca według równania (1).

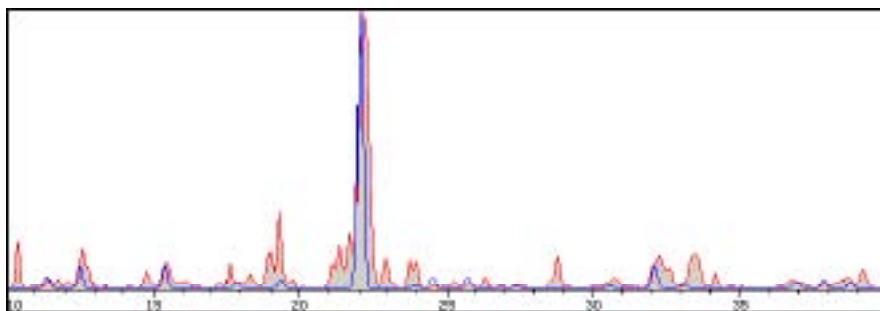


$Cu_9Al_4$  jest fazą Hume-Rothery'ego, powstającą, w konwencjonalnych procesach, w przemianie perytektoidalnej w  $870^\circ C$  [10]. Z uproszczonej analizy danych XRD wynika, że związek ten ma największy udział ilościowy w badanym materiale, i można go uznać za osnowę zsyntezowanego kompozytu. Tworzenie  $Cu_9Al_4$  wskazuje na poprawność doboru udziałów składników wyjściowych procesu mechanosyntezy.

Wyniki badań XRD badanej próbki nie wykazały obecności soli Cu, co świadczy o kompletnym rozkładzie tej substancji w czasie mechanosyntezy na CuO,  $H_2O$  oraz  $CO_2$  (według reakcji 2) [8].

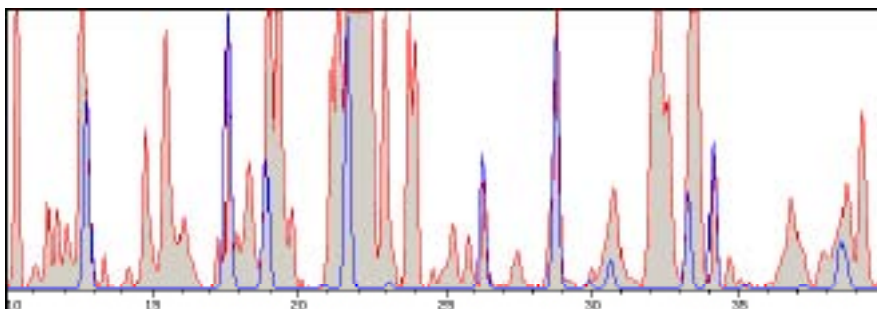


Najważniejszym, ze względu na cel niniejszej pracy składnikiem, jaki wykryto w badanej próbce jest ceramika  $\alpha-Al_2O_3$ . Z przybliżonej oceny intensywności pików dyfraktogramu (rys. 4) stwierdzono, że związek ten występuje, w badanym kompozycie, w ilości kilku % wagowych.  $Al_2O_3$  tworzony jest w ww. reakcji (1) oraz (3) - gdzie CuO reaguje z proszkiem Al. Dodatkowym produktem reakcji (3) jest metaliczna miedź; również obecna w składzie fazowym badanego materiału.



Rys. 3. Wykres dyfraktogramu rentgenowskiego preparatu 20 w zestawieniu z wykresem dyfraktogramu fazy  $Cu_9Al_4$

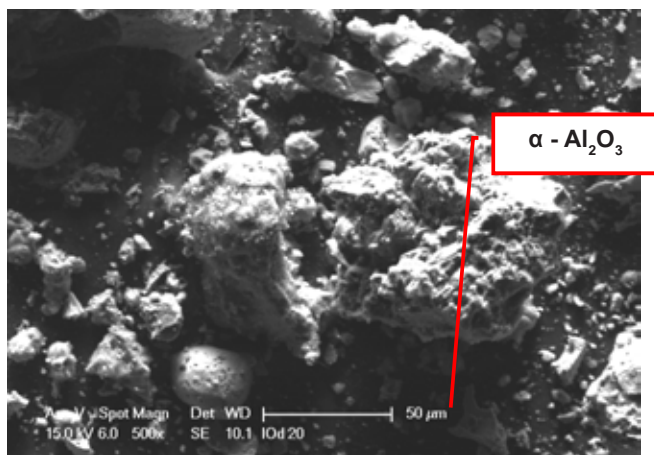
Fig. 3. X-ray diffraction pattern obtained for sample 20 compared with the X-ray diffraction pattern obtained for  $Cu_9Al_4$  phase



Rys. 4. Wykres dyfraktogramu rentgenowskiego preparatu 20 w zestawieniu z wykresem dyfraktogramu korundu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wzmocnienie 10x)

Fig. 4. X-ray diffraction pattern obtained for sample 20 compared with the X-ray diffraction pattern obtained for corundum  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (magnification 10x)

Ceramikę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wykryto również przy pomocy uzupełniających badań mikroskopii SEM wraz z analizą chemiczną. Na poniższym obrazie widać gąbczastą strukturę zbrojenia wytworzonego w trakcie procesu mezosyntezy.



Rys. 5. Obraz SEM z udziałem ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytworzonej w procesie mezosyntezy

Fig. 5. SEM image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic phase produced in the process of mezosynthesis

Obok przewidzianych reakcji prowadzących do syntezy cermetu  $\text{Cu}_9\text{Al}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , w badanym materiale zachodziły równoległe poboczne reakcje chemiczne, których produktami oraz półproduktami, obecnymi w składzie fazowym badanej próbki, są:

- faza  $\text{AlCu}_4$ ,
- tlenek miedzi  $\text{CuO}$ ,
- $\text{Al}$ ,
- $\text{Cu}$ .

$\text{CuO}$  oraz  $\text{Cu}$  to produkty, odpowiednio: rozkładu hydroksywęglanu miedzi (2) oraz syntezy ceramiki zbrojącej, gdzie substratami są tlenek miedzi i metaliczne aluminium (3). Natomiast zawartość fazy  $\text{AlCu}_4$  w składzie badanego kompozytu świadczy o zajściu

w trakcie mechanosyntezy równoległego, indukowanego bodźcami mechanicznymi, procesu stopowania metalicznego aluminium z miedzią wytworzoną w reakcji (3) [8].

Metoda syntezy mechanochemicznej niewątpliwie jest skutecznym sposobem wytwarzania kompozytu  $Cu_9Al_4/Al_2O_3$ , jednakże w celu utylitarne go wykorzystania produktów syntezy, w dalszych etapach prac badawczych, należy poddać ewaluacji właściwości użytkowe skonsolidowanych próbek badanego materiału.

## Wnioski

1. Przy użyciu procesów mechanosyntezy można z powodzeniem syntezować kompozyt  $Cu_9Al_4/Al_2O_3$ .
2. Synteza mechanochemiczna cermetu  $Cu_9Al_4/Al_2O_3$  jest wynikiem następujących i równoległych reakcji chemicznych zachodzących podczas mielenia:
  - a. rozkładu hydroksywęgłanu miedzi z wytworzeniem tlenku Cu,
  - b. aluminotermicznej redukcji CuO prowadzącej do utworzenia metalicznej miedzi oraz ceramiki  $Al_2O_3$ ,
  - c. mechanicznego stopowania Cu i Al (tworzenie fazy  $AlCu_4$ ).
3. Procesy mechanochemiczne mogą mieć charakter silnie egzotermiczny.
4. W celu maksymalizacji bezpieczeństwa pracy przy reakcjach mechanosyntezy, komory młynna powinny być wyposażone w urządzenia umożliwiające pomiar ciśnienia oraz temperatury.

## Podziękowania

Niniejszy artykuł powstał na bazie prac prowadzonych w ramach działalności statutowej Instytutu Odlewnictwa (zlec. 8014/00).

## Literatura

1. Kainer K. U.: Metal Matrix Composites, Weinheim, Wiley-VCH, 2006
2. Sobczak J. J.: Kompozyty metalowe, Instytut Odlewnictwa - Instytut Transportu Samochodowego, Kraków-Warszawa, 2001.
3. Matteazzia P., Basseta D., Miania F., Le Caër G.: Mechano-synthesis of nanophase materials, Nanostructured Materials, 1993, Vol. 2, Issue 3,
4. Reddy B., Das K., Pabi S.K.: Mechanical-thermal synthesis of Al-Ce/ $Al_2O_3$  nanocomposite powders, Materials Science and Engineering, 2007, Vol. 445-446,
5. Silva C., Pinheiro A., Miranda M., Góes J., Sombra A.: Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechano-synthesis, Solid State Sciences, 2003, Vol. 5, Issue 4,
6. Murty B., Ranganathan S.: Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, S. Int. Mater, 1998, Rev. 43,
7. Froes H., Trindade B.: The mechanochemical processing of aerospace metals, Journal of Materials Science, 2004, Vol. 39, nr 16-17,
8. Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K.: Mechanochemical synthesis of nanocrystalline cermets, Polish Journal of Chemical Technology, 2006, Vol. 8, nr 3,
9. Hwang S. J., Lee J.: Mechanochemical synthesis of Cu- $Al_2O_3$  nanocomposites, Materials Science and Engineering, A, 2005, Vol. 405, Issues 1-2,
10. Wieczorek-Ciurowa K., Gamrat K., Oleszak D.: Cu-Al/ $Al_2O_3$  cermet synthesized by reactive ball milling of CuO-Al system, Rev. Adv. Mater. Sci., 2008, Vol. 18, nr 3, pp. 248-252