

Dariusz Oleszak<sup>1\*</sup>, Krystyna Wieczorek-Ciurowa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

<sup>2</sup> Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków, Poland

\* Corresponding author. E-mail: doleszak@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 20.01.2010

## PROSZKI KOMPOZYTOWE METALICZNO-CERAMICZNE NA OSNOWIE FAZ Cu-Al UMOCNIONE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> WYTWORZONE METODĄ REAKTYWNEGO MIELENIA

Celem pracy było wytworzenie metodą mechanochemicznej syntezy proszków kompozytowych Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz określenie ich składu fazowego. Obok metalicznego glinu jako reagenty do syntezy mechanochemicznej proszków zastosowano sól (hydroksowęglan miedzi) i tlenek miedzi. Praca obejmowała przeprowadzenie procesów wysokoenergetycznego mielenia kilku serii mieszanin różniących się składem jakościowym i ilościowym uwarunkowanym założeniem wytworzenia proszków kompozytowych, składających się z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i faz międzymetalicznych CuAl<sub>2</sub> lub Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>. Wykazano, że niezależnie od wydajności energetycznej użytego młynka i rodzaju reagentów (sól, tlenek) nie tworzy się zamierzona zgodnie ze stechiometrią reagentów faza Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, lecz powstaje roztwór stały glinu w miedzi Cu(Al) i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zamierzoną fazę Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> jako metaliczną osnowę proszku kompozytowego uzyskano jedynie w przypadku mechanochemicznej syntezy tlenku miedzi z nadmiarową ilością Al w stosunku do stechiometrycznego zapisu reakcji. Natomiast w przypadku zamierzonej stechiometrii do fazy CuAl<sub>2</sub> uzyskano tę fazę, zarówno w procesie sól-Al, jak i tlenek-Al, lecz w finalnym produkcie obserwowano także występowanie innych faz z układu Cu-Al. Taki stan rzeczy spowodowany może być małymi wartościami entalpii tworzenia faz CuAl<sub>2</sub> i Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, wynoszącymi odpowiednio -4 i -8 kJmol<sup>-1</sup>. Przedstawione wyniki reaktywnego mielenia badanych mieszanin soli lub tlenku miedzi z aktywnym metalem, jakim jest Al, dowodzą, że z mieszanin Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Al oraz CuO-Al można wytwarzać metaliczno-ceramiczne proszki kompozytowe do konsolidacji kompozytów typu Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Słowa kluczowe: synteza mechanochemiczna, wysokoenergetyczne mielenie, kompozyty Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dyfrakcja rentgenowska

## Cu-Al BASED METALLIC-CERAMIC COMPOSITE POWDERS REINFORCED WITH Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FABRICATED BY REACTIVE MILLING

The aim of this work was to fabricate by reactive milling Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders and determination of their phase composition. Copper oxide CuO and copper salt Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (hydroxycarbonate) were used as reagents for mechanochemical processes. Various high energy ball milling processes were performed in order to obtain composite powders consisting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuAl<sub>2</sub> or Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> intermetallic compounds. It was shown that independently on the milling energy and reagents used (salt, oxide), the formation of Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> is not observed, but instead of it Cu(Al) solid solution and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are formed. Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> phase as a metallic matrix of the composite powder was synthesized in the case of milling of CuO with excess amount of Al only. On the other hand, in the case of CuAl<sub>2</sub> compound, its formation was observed in both milling processes, i.e. salt-Al and oxide-Al. Simultaneously, other compounds from the Cu-Al system were observed in the final product of mechanochemical synthesis. This fact can be attributed to low values of enthalpy of formation for CuAl<sub>2</sub> and Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> intermetallic compounds, -4 and -8 kJmol<sup>-1</sup>, respectively, and their low thermodynamic stability. However, the presented results of reactive milling of different powder mixtures containing copper oxide or copper salt with Al confirm the possibility of metallic-ceramic composite powders fabrication.

Keywords: mechanochemical synthesis, high energy ball milling, Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, X-ray diffraction

## WPROWADZENIE

Pożądane z praktycznego punktu widzenia cechy wielu materiałów można uzyskać, tworząc z nich kompozyty wielofazowe. Do takich należą m.in. kompozyty z osnową metaliczną w postaci czystego metalu lub fazy międzymetalicznej, natomiast fazy wzmacniające tworzone są w osnowie metalicznej *in situ* na drodze reakcji

chemicznych zachodzących podczas syntezy bądź *ex situ* poprzez bezpośrednie dodanie wzmocnienia do metalicznej osnowy. Najczęściej są to tlenki, węgliki, azotki lub borki metali. Kompozyty takie wytwarzane są tradycyjnymi technikami odlewniczymi czy też z wykorzystaniem metalurgii proszków. Zazwyczaj wytwarzanie

kompozytów metal-ceramika jest trudne z powodu dużej różnicy pomiędzy temperaturą topnienia metalu a temperaturą spiekania materiałów ceramicznych. Na ogół stopiony metal słabo zwilża powierzchnię materiałów ceramicznych, utrudnione są procesy dyfuzji, co powoduje często niejednorodne rozmieszczenie składników mieszaniny, a dodatkowo występują trudności w doborze warunków procesu prowadzących do uzyskania materiału nanokompozytowego.

W ostatnich latach wysiłek badawczy w wielu laboratoriach skierowany jest na syntezę mechanochemiczną, realizowaną poprzez reaktywne mielenie w młynkach kulowych odpowiednich mieszanin proszków. Zachodzące reakcje przebiegać mogą stopniowo (gradual reaction) albo wykazywać cechy samorozprzestrzeniającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS - self propagating high temperature synthesis). Znane są próby wytwarzania proszków kompozytowych, np. typu Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poprzez mielenie różnego rodzaju substratów z miedzią i glinem, np. metalicznej miedzi z fazą ceramiczną Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, faz międzymetalicznych, roztworów stałych występujących w układzie Cu-Al z CuO [1-5].

Wybierając rodzaj syntezowanego proszku nanokompozytowego w układzie Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugerowano się interesującymi właściwościami użytkowymi faz międzymetalicznych z układu Cu-Al. Nanokrystaliczny proszek kompozytowy Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> łączy w sobie dobre właściwości wytrzymałościowe faz występujących w układzie Cu-Al oraz stabilność i odporność na czynniki zewnętrzne tlenku glinu. Materiały wykonane z tego typu kompozytów posiadają dużą wytrzymałość w wysokich temperaturach oraz odporność na zużycie w warunkach wyładowań elektrycznych. Szczególnie pożądanym składnikiem kompozytu Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest faza CuAl<sub>2</sub>, która w postaci drobnodispersyjnej nadaje temu kompozytowi dobre właściwości mechaniczne.

Otrzymywanie proszków kompozytowych o homogenicznym rozmieszczeniu składników w kompozytach Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sprowadza się do wykorzystania przeprowadzonej w młynku wysokoenergetycznym reakcji redukcji tlenku miedzi aktywnym sproszkowanym glinem do postaci Cu, a w następstwie obecności odpowiednio dobranych dodatkowych ilości glinu utworzenie faz międzymetalicznych występujących w układzie Cu-Al obok tlenku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

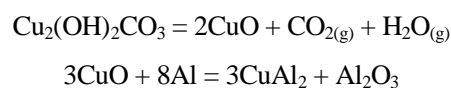
Źródłem tlenków metalicznych podczas syntezy proszków kompozytowych mogą być nie tylko tlenki typu CuO czy Cu<sub>2</sub>O, ale także ich sole (hydroksowęglany), co pozwala na skuteczniejsze kontrolowanie kinetyki reakcji silnie egzotermicznego procesu redukcji glinem.

Celem pracy było wytworzenie metodą mechanochemicznej syntezy proszków kompozytowych Cu-Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz określenie ich składu fazowego. Obok metalicznego glinu (Al) jako reagenty do syntezy mechanochemicznej proszków zastosowano: sól (hydroksowęglan miedzi) i tlenek miedzi.

Praca obejmowała mechanochemiczną obróbkę czterech podstawowych serii mieszanin różniących się składem jakościowym i ilościowym uwarunkowanym założeniem wytworzenia proszków kompozytowych, składających się z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i faz międzymetalicznych CuAl<sub>2</sub> lub Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>.

## METODYKA BADAŃ

W ramach realizowanych badań reaktywnemu mieleniu poddano mieszaniny proszków, w których obok metalicznego glinu reagentami do syntezy mechanochemicznej były: sól (hydroksowęglan miedzi) lub tlenek miedzi, a reakcje przebiegały następująco:

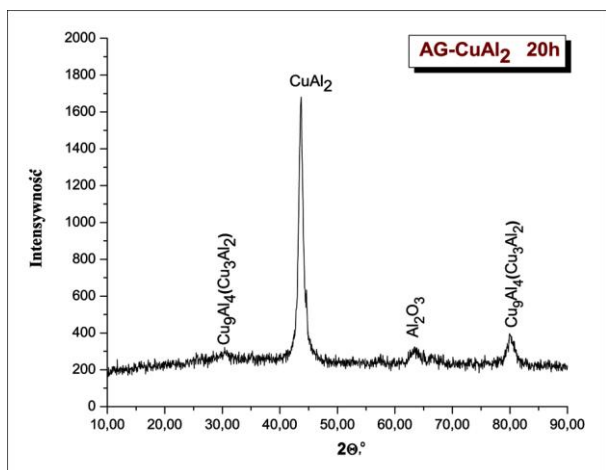


Mieleniu poddano mieszaniny proszków, które różniły się składem ilościowym, uwarunkowanym założeniem wytworzenia proszków kompozytowych, składających się z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i fazy międzymetalicznej CuAl<sub>2</sub> lub Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>.

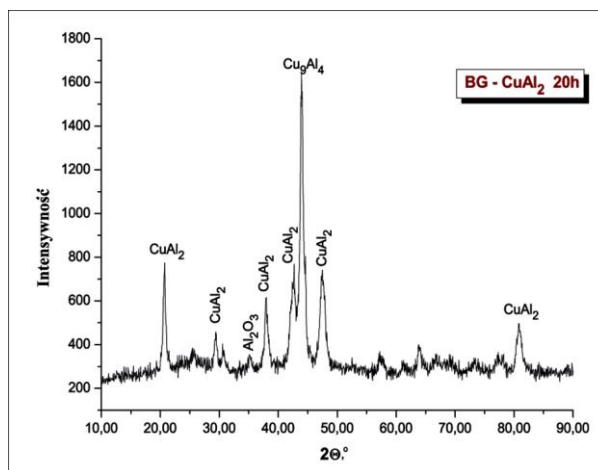
Procesy syntezy proszków kompozytowych prowadzone były w planetarnych młynkach kulowych Fritsch P5 i P6. Pojemniki mielące i mielniki wykonane były ze stali ulepszonej cieplnie. Proces mielenia prowadzono w atmosferze ochronnej argonu. Masa mielonej mieszaniny proszkowej wynosiła 5 g, a stosunek masy kul do masy proszku 10:1. W przypadku reaktywnego mielenia proszków Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Al monitorowano ciśnienie gazu i temperaturę w pojemniku mielącym za pomocą systemu GTM. Analizę fazową tworzących się podczas mielenia proszków kompozytowych przeprowadzano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, Rigaku MiniFlex II i Philips X'Pert, Cu<sub>Kα</sub>). Różnicowa analiza termiczna (TG/DTG-DTA) przeprowadzona została na urządzeniu SDT 2960 TA. Próbkę nagrzewano w argonie do temperatury 1000°C z szybkością 24°/min.

## WYNIKI BADAŃ

Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogram układu hydroksowęglan miedzi - Al sporządzonego ze stechiometrią do fazy CuAl<sub>2</sub> po 20 godzinach mielenia. Widoczne produkty syntezy to mieszanina krystalicznych faz metalicznych CuAl<sub>2</sub>, Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> (Cu<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>), a nie dwuskładnikowy układ złożony z CuAl<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Całkowity rozkład soli następował po 10 godzinach procesu, tj. po kompletnej reakcji redukcji tlenku miedzi do metalicznej miedzi i jej reakcji z glinem, prowadzącej do tworzenia się faz z mniejszą zawartością glinu. Ponieważ powstawaniu Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> sprzyja wyższa temperatura, można by sądzić, że takie warunki panowały podczas mielenia.

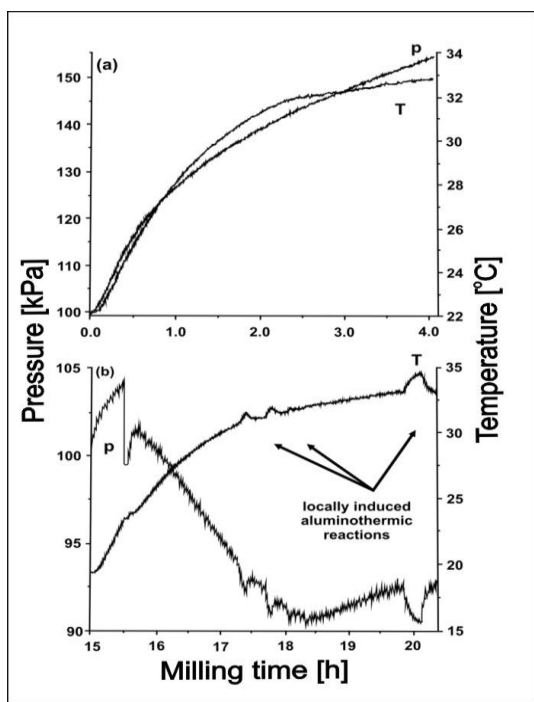


Rys. 1. Dyfraktogram układu hydroksowęglan miedzi-Al sporządzonego ze stechiometrią do fazy CuAl<sub>2</sub> po 20 godzinach procesu mielenia  
 Fig. 1. X-ray pattern for Cu-hydroxycarbonate-Al system (for CuAl<sub>2</sub> phase) after 20 h of processing



Rys. 3. Dyfraktogram układu CuO-Al sporządzonego ze stechiometrią do fazy CuAl<sub>2</sub> po 20 godzinach mielenia  
 Fig. 3. X-ray pattern for CuO-Al system, for CuAl<sub>2</sub> phase, after 20 h of processing

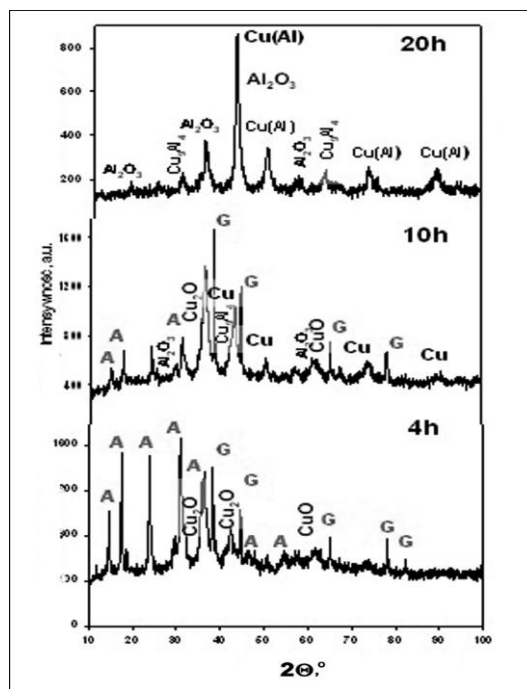
Przykładowy wykres zmian parametrów monitorowanych za pomocą systemu GTM, tzn. temperatury i ciśnienia wewnątrz naczynia mielącego, z widocznymi skokami temperatury i ciśnienia (reakcja samowyzwalająca się w masie), pokazany jest na rysunku 2.



Rys. 2. Przykładowa rejestracja krzywych T i p: a) początkowy czas obróbki mechanochemicznej (do 4 h), b) końcowe etapy reakcji mechanochemicznej (do 20 h)  
 Fig. 2. Temperature and pressure as a function of milling time: a) early stage of mechanical treatment, b) final stage of processing

Drugą mieszaniną proszkową poddaną mieleniu były proszki CuO+Al (także ze stechiometrią do fazy CuAl<sub>2</sub>). W tym przypadku obok jeszcze nieprzereagowanych reagentów (CuO i Al) pojawia się faza CuAl<sub>2</sub>, ale finalny skład produktu (rys. 3) to mieszanina faz CuAl<sub>2</sub>, Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Kolejna seria eksperymentów dotyczyła reakcji w układach ze stechiometrią do fazy Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>. Zbiórny zestaw dyfraktogramów rentgenowskich mieszaniny soli miedzi z glinem w ilości stechiometrycznej składników do utworzenia tej właśnie fazy i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przedstawiono na rysunku 4. Obserwuje się sekwencyjne w czasie powstawanie fazy międzymetalicznej Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>, a w końcowym efekcie roztworu stałego glinu w miedzi Cu(Al) obok Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nasunęło się więc przypuszczenie, że do utworzenia fazy Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> może być zbyt mało glinu, gdyż obserwuje się jego osadzanie na ściankach naczynia mielącego i kulkach.

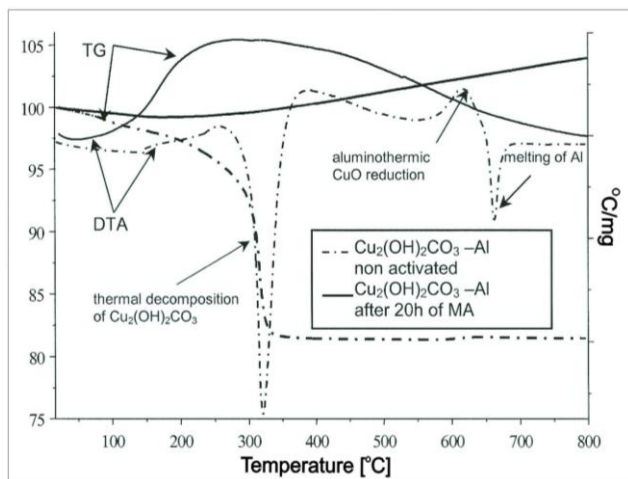


Rys. 4. Zestaw dyfraktogramów rentgenowskich mieszaniny soli miedzi z glinem w ilości stechiometrycznej składników do utworzenia fazy Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A - sól, G - Al), opracowanych dla materiałów po różnych czasach mielenia  
 Fig. 4. X-ray patterns for Cu-hydroxycarbonate-Al system (for Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> phase) after various processing times

Sprawdzono więc efekt użycia 20% nadmiaru Al w stosunku do stechiometrii wyżej wymienionego układu.

Analiza fazowa produktów mieszania po 20-godzinym mieleniu wykazuje, obok  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tworzenie się roztworu stałego glinu w miedzi  $\text{Cu}(\text{Al})$ . Tak więc zastosowanie nadmiaru glinu w stosunku do wymaganej stechiometrii układu nie przyniosło oczekiwanego efektu, tzn. utworzenia się fazy  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .

Krzywe analizy termicznej po 20 godzinach procesu mechanicznego mielenia wskazują (rys. 5), iż hydroksowęglan miedzi uległ całkowitemu rozkładowi podczas procesu, a brak efektu endotermicznego w temperaturze  $660^\circ\text{C}$ , związanego z topnieniem Al, świadczy o jego nieobecności w układzie. Co więcej, żaden wyraźny efekt egzotermiczny związany z reakcją  $\text{CuO}$  z Al nie pojawia się na krzywej DTA. Oznacza to, że po 20 godzinach mielenia reakcja aluminotermiczna jest zakończona. Stwierdzono też, że nie występują efekty endotermiczne w temperaturze poniżej  $450^\circ\text{C}$  odpowiadające przemianie fazy  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  w  $\text{CuAl}_2$ . Wynik analizy rentgenowskiej potwierdza, że nie utworzyła się faza  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .



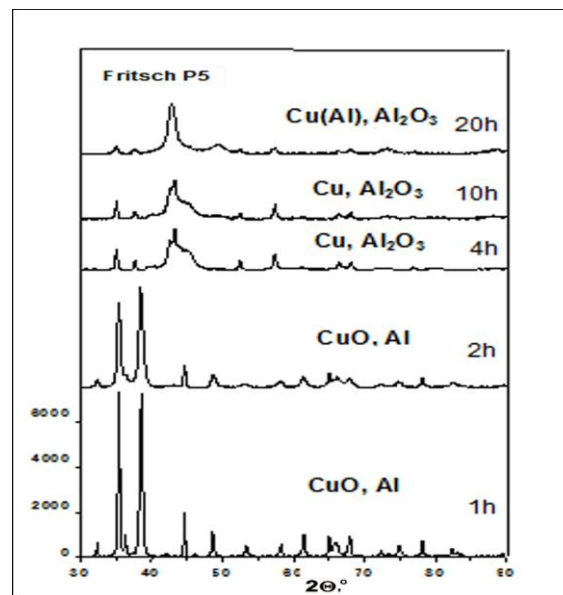
Rys. 5. Krzywe TG-DTA dla układu  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Al}$

Fig. 5. TG-DTA curves of the  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Al}$  system

Ostatnim z badanych materiałów była mieszanina  $\text{CuO}$  i Al do stechiometrii  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . Prześledzenie tworzenia się faz międzymetalicznych w rozpatrywanym materiale wykazuje, że niezależnie od rodzaju użytego młynka, a więc i energii mielenia, końcowym produktem procesu, obok  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jest roztwór stały na osnowie miedzi  $\text{Cu}(\text{Al})$ . Na rysunku 6 przedstawiono zestaw dyfraktogramów dla omawianej mieszaniny  $\text{CuO}+\text{Al}$ . Nadmienić jednak należy, że we wczesnych etapach procesu obserwowano tworzenie się fazy  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  oraz  $\text{CuAl}_2$ , które jednak ulegały przemianom w  $\text{Cu}(\text{Al})$ .

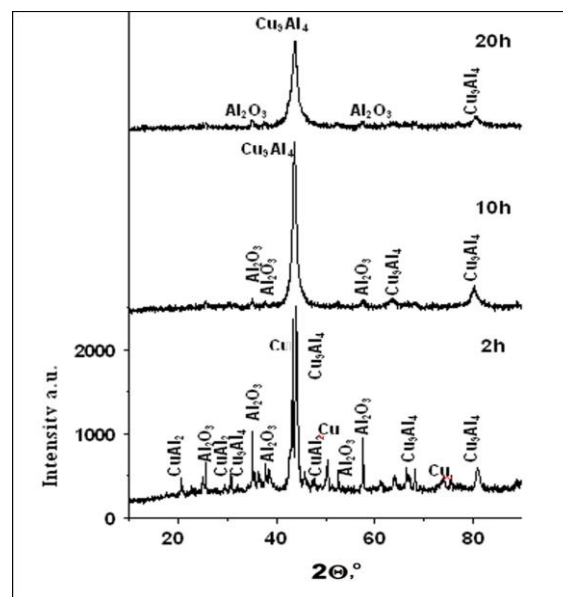
W odróżnieniu jednak od układu sól miedzi-glin, zastosowanie w tym przypadku 20% nadmiaru Al w stosunku do składu stechiometrycznego pozwoliło uzyskać fazę  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . Na rysunku 7 pokazano zestaw dyfraktogramów rentgenowskich obrazujący tworzenie się fazy  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  jako finalnej fazy międzymetalicznej podczas

mechanochemicznej syntezy, stosując mieszaninę  $\text{CuO}$  z Al w ilości nadmiarowej do proporcji składników dla teoretycznego utworzenia się  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ .



Rys. 6. Zestaw dyfraktogramów rentgenowskich mieszaniny tlenku miedzi  $\text{CuO}$  z glinem w ilości stechiometrycznej składników do utworzenia fazy  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , otrzymanych dla materiałów po różnym czasie mielenia

Fig. 6. X-ray patterns for  $\text{CuO-Al}$  system (for  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  phase) after various processing times



Rys. 7. Zestaw dyfraktogramów rentgenowskich mieszaniny tlenku miedzi z glinem z 20% nadmiarem Al do utworzenia fazy  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wykonanych po różnych czasach mielenia

Fig. 7. X-ray patterns for  $\text{CuO-Al}$  system (for  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  phase) with 20% excess of Al, after various processing times

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Mechaniczna aktywacja substratów w przypadku użycia soli powoduje rozdrobnienie proszków, a tym samym zwiększenie powierzchni kontaktu międzyfazo-

wego, a poprzez proces endotermicznego rozkładu soli obniża temperaturę inicjacji redukcji i spowolnia jej reakcję, czyniąc proces stopniowym, zależnym od szybkości powstawania tlenku miedzi z rozkładu soli. Zjawisko to było monitorowane poprzez pomiar temperatury i ciśnienia wewnątrz naczynia mielącego za pomocą systemu GTM. Oceny postępu reakcji chemicznych, dla próbek pobieranych po różnych czasach mielenia, zachodzących w mieszaninach hydroksowęglanu miedzi z glinem oraz tlenku miedzi z glinem dokonywano w oparciu o wyniki proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej i analizy termicznej.

Wykazano, że niezależnie od wydajności energetycznej użytego młynka planetarnego (P6 i P5) nie tworzy się zamierzona zgodnie ze stechiometrią reagentów faza  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . Skład produktów w obydwu przypadkach jest taki sam. Powstaje roztwór stały glinu w miedzi  $\text{Cu}(\text{Al})$  i tlenek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zamierzoną fazę  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  jako metaliczną osnowę proszku kompozytowego uzyskano jedynie w przypadku mechanochemicznej syntezy tlenku miedzi z nadmiarową ilością Al w stosunku do stechiometrycznego. Natomiast w przypadku zamierzonej stechiometrii do fazy  $\text{CuAl}_2$  uzyskano tę fazę zarówno w procesie sól-Al, jak i tlenek-Al, lecz w finalnym produkcie obserwowano także inne fazy występujące w układzie Cu-Al. Przyczyn takiego stanu rzeczy upatrywać należy w wartościach entalpii tworzenia faz  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  i  $\text{CuAl}_2$ , które wynoszą odpowiednio  $-8$  i  $-4$   $\text{kJmol}^{-1}$ . Świadczy to o tym, że fazy te trudno się tworzą i jednocześnie nie są stabilne, mogą ulegać różnym przemianom, a o końcowym składzie fazowym decydują nie tylko czynniki termodyna-

miczne, ale też kinetyczne, związane z parametrami procesu wysokoenergetycznego mielenia.

Jednak przedstawione wyniki reaktywnego mielenia badanych mieszanin soli lub tlenku miedzi z aktywnym metalem, jakim jest Al, dowodzą, że z mieszanin  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{-Al}$  oraz  $\text{CuO-Al}$  można wytwarzać metaliczno-ceramiczne proszki kompozytowe. Syntezy mechanochemiczne tych kompozytów są wynikiem następujących i równoległych reakcji chemicznych zachodzących podczas mielenia: rozkładu hydroksowęglanów (dla układów soli Cu) z wytworzeniem tlenków tych metali (proces endotermiczny) oraz aluminotermicznej redukcji tlenku miedzi do metalicznej miedzi (proces silnie egzotermiczny) z utworzeniem faz międzymetalicznych z układu Cu-Al.

### Podziękowania

*Praca wykonana w ramach BW (2009-2010) finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.*

### LITERATURA

- [1] Ying D.Y., Zhang D.L., Mat. Sci. Eng. 2003, A361, 321-330.
- [2] Grin Y., Wagner F.R., Armbruster M., J. Solid State Chem. 2006, 179, 1707-1719.
- [3] Morsi K., Mat. Sci. Eng. 2001, A299, 1-15.
- [4] Liang S., Fan Z., Xu L., Fang L., Composites 2004, Part A35, 1441-1446.
- [5] Hwang S.J., Lee J., Mat. Sci. Eng. 2005, A405, 140-146.