

05

Ускорение процессов механосплавления взаимно нерастворимых металлов Co и Cu

© Р.С. Исаков, Л.А. Кузовникова, С.В. Комогорцев,
Е.А. Денисова, А.Д. Балаев, В.К. Мальцев, Г.Н. Бондаренко

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
E-mail: rauf@iph.krasn.ru
Красноярский филиал Иркутского государственного университета путей
сообщения
Институт химии и химических технологий СО РАН, Красноярск

Поступило в Редакцию 22 мая 2003 г.
В окончательной редакции 28 июля 2003 г.

Предложен способ ускорения процессов механосплавления системы Co–Cu, обладающей положительной энтальпией смешения. Для ускорения процесса механосплавления этих взаимно нерастворимых в равновесных условиях элементов методом химического осаждения были приготовлены высокодисперсные порошки композиционных частиц, представляющих собой ядро аморфного сплава Co–P, покрытого слоем меди, которые затем подвергались механическому сплавлению в шаровой мельнице. Исследование атомной структуры и магнитных свойств данных порошков после перемола показывает, что пересыщенные растворы Co–Cu в этом случае образуются за времена перемола, значительно меньшие, чем при традиционных методах механосплавления.

Нанокристаллические сплавы на основе несмешиваемых в термодинамических условиях элементов (Co, Fe)–(Cu, Au, Ag), изготавливаемые различными неравновесными методами, в последнее десятилетие являются объектом интенсивного изучения из-за комплекса аномальных физических свойств и перспектив практического применения [1–8]. Примером может служить система Co–Cu, получаемая методами: магнетронного распыления [2,3], быстрой закалки из расплава [4], методом перемола порошков металлов в специальных шаровых мельницах (механическое сплавление) [5–8]. Особое внимание исследователей вызывает метод механосплавления, подкупающий своей кажущейся простотой и до сих пор не идентифицированным механизмом сплавообразования.

Этим методом в ряде работ [5–8] из смеси металлургических порошков Co и Cu (размером частиц от 70 до 150 μm) путем перемола в течение 20–50 h (в зависимости от мощности активатора) были получены метастабильные твердые растворы Co–Cu разной концентрации с размерами кристаллитов от 5 до 20 nm и уровнем избыточной энергии до 10 kJ/mol. Дальнейший перемол, как оказалось, не меняет микроструктуру сплава, что свидетельствует об установлении динамического равновесия между процессами распада и восстановления химически однородной структуры метастабильного твердого раствора. В указанных выше статьях значительные затраты работы или времени перемола связаны с созданием межфазной поверхности контакта частиц реакционной смеси. В данной работе сообщается о способе ускорения процесса сплавообразования между кобальтом и медью при получении метастабильного раствора Co–Cu методом механосплавления (сокращение времени перемола более чем на порядок).

В качестве реакционной смеси для механосплавления Co и Cu были приготовлены высокодисперсные порошки, состоящие из композиционных частиц, представляющих собой ядро аморфного сплава $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$, покрытого слоем нанокристаллической меди. Порошки $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$ ($X = 20, 50 \text{ at.}\%$) были получены комбинированным методом химического осаждения, основанным на реакции восстановления металлов из водных растворов соответствующих солей. Вначале из водных растворов ($T = 80^\circ\text{C}$) солей Co (CoSO_4) при использовании в качестве восстановителя гипофосфита натрия (NaH_2PO_2) были получены высокодисперсные порошки Co–P [9]. Концентрация фосфора определялась методом химического анализа (точность — $\pm 0.5 \text{ at.}\%$ P). Ранее в работе [9] было установлено, что порошки сплава $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$, полученные таким способом, находятся в аморфном состоянии и состоят из частиц сферической формы с диаметрами в диапазоне от 0.1 до 3 μm . Затем частицы аморфного сплава $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ покрывались оболочкой из нанокристаллической меди различной толщины. В растворах химического меднения для нанесения медного покрытия на порошки Co–P в качестве восстановителя использовался формальдегид.

Механическое сплавление порошков с композиционными частицами осуществлялось в шаровой планетарной мельнице АГО-2У в герметически закрытых стальных контейнерах. Размол осуществляли размольными шарами из нержавеющей стали с ускорением шаров 20 g при весовом отношении шары–порошок 10:1 в течение 0.5, 1, 2, 3 и 4 h.

Для определения атомной структуры сплава, полученного при перемоле данных порошков, были проведены дифракционные исследования на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α излучения. Отметим, что данные рентгеновской дифракции, согласно последним представлениям, не являются окончательным доказательством образования химически однородных твердых растворов в системе взаимно нерастворимых компонент. Действительно, изменение межплоскостных расстояний, регистрируемое по рентгенограммам, может быть обусловлено как образованием твердого раствора, так и, например, когерентной подстройкой кристаллической решетки ультрамалых частиц одного чистого компонента к кристаллической решетке другого элемента-матрицы [6]. Поэтому для исследования атомной структуры сплава Co-Cu мы применили также методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и изучения низкотемпературных зависимостей намагниченности $M(T)$, позволяющие судить о ближнем порядке и составе ближайшего окружения атомов Co . Измерения спектров ЯМР выполнялись на стандартном спин-эхоспектрометре в диапазоне частот $150 \div 230$ МГц при комнатной температуре. Измерения низкотемпературных зависимостей намагниченности $M(T)$ выполнялись на вибрационном магнитометре во внешнем поле 20 кОе в диапазоне температур $4.2 \div 200$ К.

Были измерены спектры рентгеновской дифракции исходных реакционных смесей, загружаемых в шаровую мельницу, и проб образцов, отбираемых после соответствующего времени перемолла. Реакционные смеси представляли собой: механическую смесь высокодисперсных порошков Co-P и порошков Cu , высокодисперсные порошки из композиционных частиц $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$ и $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ (рис. 1, *a*). Результаты показывают, что при перемолле в течение двух часов порошков Co и Cu существенных изменений атомной структуры элементов не обнаруживается: аморфный сплав Co-P остается аморфным, дифракционные пики Cu уширяются, но сохраняют угловую координату. При перемолле порошков из композиционных частиц ситуация совершенно другая. Здесь уже после 0.5 h перемолла наблюдаются значительные структурные изменения. Спектры рентгеновской дифракции данного порошка, приведенные на рис. 1, *a* (для примера здесь даны спектры порошков из композиционных частиц $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$), показывают, что основная фаза полученного материала характеризуется гранецентрированной кристаллической (ГЦК) структурой. Величины межплоскостных расстояний этой фазы (напрямую связанные с углами дифракционных

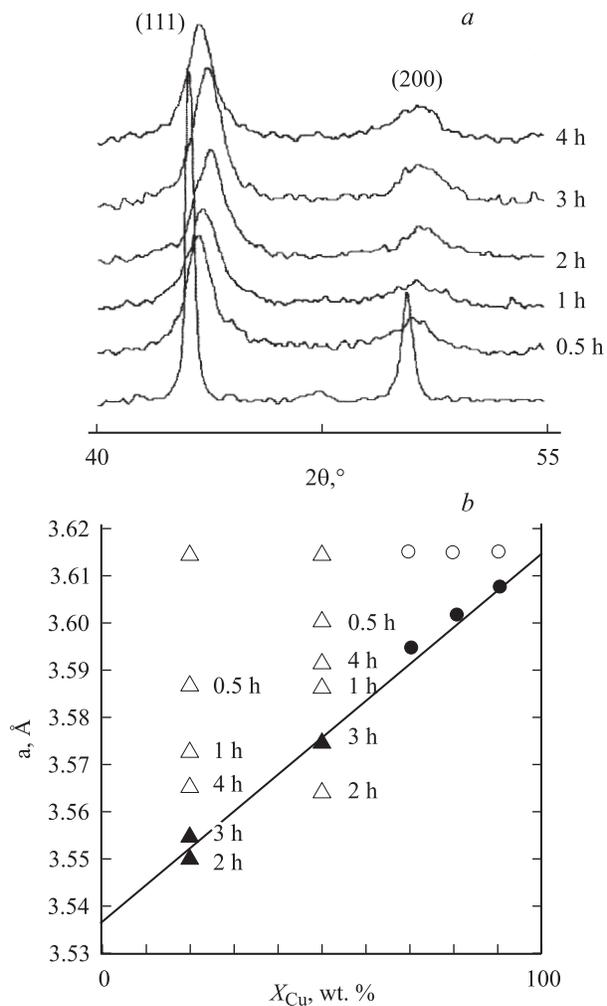


Рис. 1. Дифрактограммы: *a* — композиционного порошка $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ на различных стадиях обработки, *b* — изменение параметра решетки меди в процессе механосплавления (Δ — данные настоящей работы, \circ — данные работы [8], исходные и после перемолта в течение 50 h, сплошная линия — правило Вегарда). Темные символы соответствуют сплавам, наиболее близким к состоянию твердого раствора.

пиков уравнением Вульфа–Брэгга: $d_{hkl} = \lambda/2 \sin \Theta$) меньше, чем в ГЦК Cu, и больше, чем в ГЦК Co, что свидетельствует об образовании сплава Co–Cu. Дальнейший перемол приводит к незначительному уменьшению межплоскостных расстояний (при этом они всегда меньше межплоскостных расстояний ГЦК Cu), а также уширению линий спектра рентгеновской дифракции.

Результаты анализа дифракционных спектров в суммированном виде приведены на рис. 1, *b*. Видно, что полученные данные удовлетворяют закону Вегарда и что в результате 2-, 3-часового перемола модифицированных порошков реализуется состояние твердого раствора Co–Cu, достигаемое 50-часовым перемолом металлургических порошков элементов.

Таким образом, основная „физико-химическая“ причина ускорения процесса механосплавления порошков с композиционными частицами — это уже существующая в них межфазная поверхность сплавляемых компонент. Этот вывод следует из сопоставления дифрактограмм механической смеси высокодисперсных порошков Co–P и порошков Cu и дифрактограмм высокодисперсных порошков из композиционных частиц.

На рис. 2 представлены: спектр ЯМР исходного порошка (Co–P)₅₀/Cu₅₀, модификация этих спектров ЯМР в ходе получасового перемола, а также спектр ЯМР порошка, подвергнутого перемолу в течение 4 h, а затем часовому отжигу при 500°C. Спектр ЯМР для чистого Co может быть охарактеризован двумя основными частотами ЯМР: 213.5 MHz для ГЦК Co и 221 MHz для ГПУ Co. Ближнее окружение ГЦК и ГПУ кобальта содержит 12 соседей, и при замещении магнитных атомов на немагнитные в спектре ЯМР будут наблюдаться эквидистантные сателлиты. Так, разложение спектра ЯМР исходного порошка на сателлиты показывает, что в нем атомы Co характеризуются в основном ГЦК ближним окружением с одним и двумя немагнитными соседями (рис. 2, *a*). Уже при получасовом перемоле происходит существенное изменение вида спектра ЯМР: основной резонанс обусловлен чистым ГЦК Co, что указывает на кристаллизацию аморфного Co, и формируется сателлит ГПУ окружения Co (рис. 2, *b*). После часового перемола общая интенсивность сигнала уменьшается, но форма спектра ЯМР указывает на смесь ГЦК и ГПУ окружений Co. При двух-, четырехчасовом перемоле сигнал ЯМР при комнатной температуре пропадает и возникает вновь только при отжиге (500°C, 1 h). Теперь

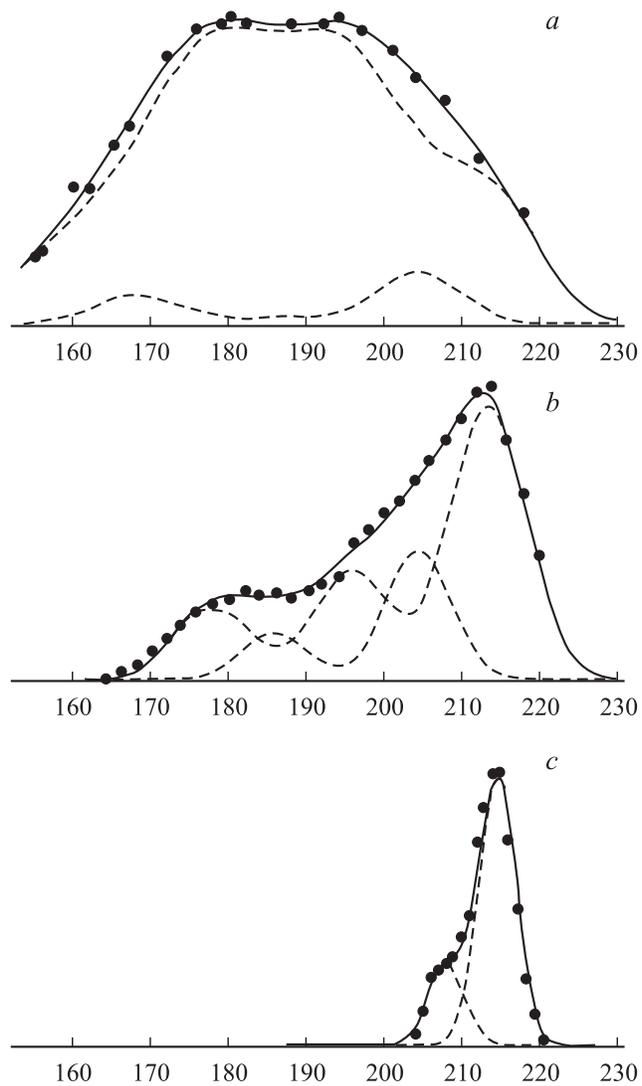


Рис. 2. Спектры ЯМР композиционных порошков $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$: *a* — исходный порошок; *b* — после перемола в течение 0.5 h; *c* — после перемола в течение 4 h и последующего отжига при $T = 500^\circ\text{C}$.

спектр ЯМР описывается суммой двух резонансных линий (рис. 2, *c*), одна из которых соответствует чистому ГЦК Co (213.5 МГц), другая (208 МГц) — твердому раствору на основе Co с ГПУ-структурой, в котором в первой координационной сфере атома Co присутствует один немагнитный атом. Поскольку атомы фосфора после отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ вследствие образования фосфида Co_2P не дают вклада в спектр ЯМР, очевидно, что роль „немагнитного соседа“ в окружении атома Co здесь принадлежит атому Cu, а линия в спектре на частоте 208 МГц соответствует твердому раствору $\text{Co}_{92}\text{Cu}_8$ с ГПУ-структурой.

Представленные здесь данные ЯМР указывают на протекание в ходе перемела полиморфного превращения ближайшего окружения Co (ГЦК–ГПУ). Возможно, что эти локальные мартенситные сдвиги стимулируют существенное увеличение коэффициентов гетеродиффузии элементов. Далее, анализ спектра ЯМР допускает возможность образования фосфида меди (Cu_2P) наряду с образованием фосфида кобальта (Co_2P).

Характерный вид зависимости $M(T)$ (рис. 3) показывает, что получаемый сплав содержит как области твердого раствора, богатые Co (ферромагнитная фаза), так и области, где отдельные атомы и малые кластеры Co обменно не связаны (суперпарамагнитная фаза). Мы аппроксимировали экспериментальную зависимость $M(T)$ следующим теоретическим выражением:

$$M(T) = a_0 - a_1 \cdot T^{3/2} + a_2 \cdot L\left(\frac{a_3}{T}\right), \quad (1)$$

где $L(x) = \text{cth}(x) - \frac{1}{x}$ (функция Ланжевена). Первые два слагаемых в этом выражении описывают снижение намагниченности ферромагнитной фазы сплава за счет тепловых спиновых волн — закон Блоха $T^{3/2}$: $a_0 - a_1 \cdot T^{3/2} \equiv M_f v_f (1 - BT^{3/2})$, где M_f — средняя намагниченность ферромагнитной составляющей, v_f — ее объемная доля, B — средняя константа Блоха — параметр, непосредственно связанный с эффективной обменной константой ферромагнитного материала $B \sim A^{-2/3}$ [10]. Третье слагаемое описывает температурное снижение восприимчивости в суперпарамагнитной фазе, задаваемое функцией Ланжевена [11] $a_2 \cdot L\left(\frac{a_3}{T}\right) \equiv M_{sp} v_{sp} \cdot L\left(\frac{M_{sp} H V_{sp}}{kT}\right)$, где M_{sp} — средняя намагниченность частиц суперпарамагнитной составляющей, v_{sp} — ее объемная доля, V_{sp} — средний объем суперпарамагнитной частицы. Выражение (1) хорошо описывает экспериментальные зависимости

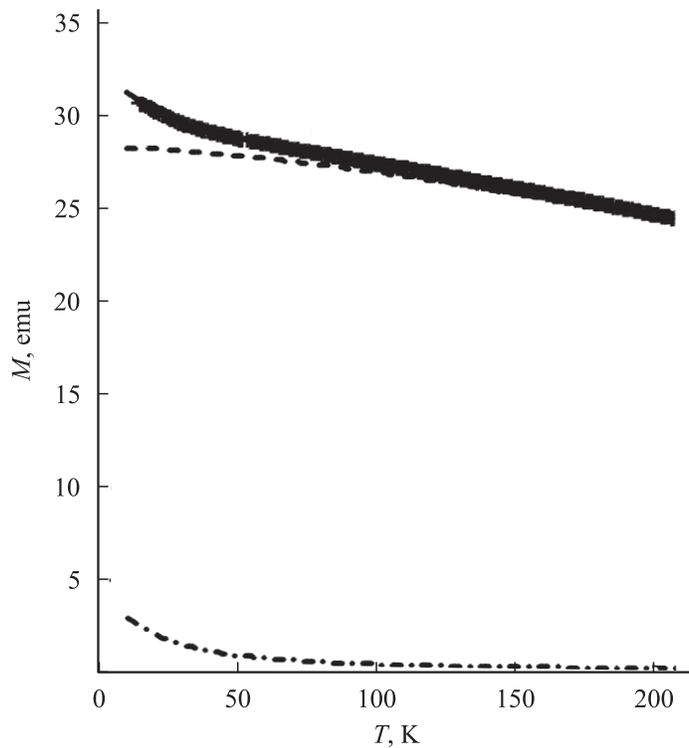


Рис. 3. Характерная температурная зависимость намагниченности $M(T)$ ($H = 20 \text{ kOe}$), аппроксимированная выражением (1) — сплошная линия (штриховые линии соответствуют ферромагнитной и суперпарамагнитной составляющей в выражении (1)). Для примера выбрана $M(T)$ порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ после $t = 4 \text{ h}$.

$M(T)$ (рис. 3). Величины параметров a_0, a_1, a_2, a_3 определены, однако их анализ выходит за рамки данной статьи. Здесь же проведем анализ величины константы Блоха ($B = a_1/a_0$). Величина B для исходного композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{80}/\text{Cu}_{20}$ составила $B = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$. При перемол этого порошка величина B возрастает приблизительно вдвое (после $t = 1 \text{ h}$; $B = 13.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$), дальнейший перемол не приводит к значительному изменению величины B (после

$t = 4 \text{ h}$; $B = 14.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$). Для исходного композиционного порошка $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{50}/\text{Cu}_{50}$ $B = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$. При перемоле величина B здесь возрастает почти в 7 раз: после $t = 2 \text{ h}$ $B = 43.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$, при дальнейшем перемоле отмечается лишь незначительный рост величины B (после $t = 4 \text{ h}$ $B = 48.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$). Так как величина константы обмена A , определяющая величину B , обусловлена ближайшим окружением атомов Co , наблюдаемые изменения константы B композиционных порошков при перемоле в течение $1 \div 2 \text{ h}$ естественно объясняются образованием твердых растворов $\text{Co}-\text{Cu}$.

Как следует из литературы, посвященной механосплавлению Co и Cu , характерные времена перемола, при которых начинают образовываться твердые растворы $\text{Co}-\text{Cu}$, составляют 20 и более часов [5–8]. Используемый в этой работе метод приводит к образованию раствора $\text{Co}-\text{Cu}$ уже после $2 \div 3 \text{ h}$ перемола, что существенно снижает энергозатраты при механосплавлении Co и Cu .

Список литературы

- [1] Калошкин С.Д., Томилин И.А., Шелехов Е.В. и др. // ФММ. 1997. Т. 84. № 3. С. 68–76.
- [2] Errahmani H., Hassanain N., Berrada A. et al. // JMMM. 2002. V. 241. P. 335–339.
- [3] Childress J.R., Chien C.L. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 8089–8093.
- [4] Panissod P., Malinowska M., Jedryka E. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 63. P. 014408.
- [5] Gente C., Oehring M., Bormann R. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 13244–13252.
- [6] Uimin M.A., Yermakov A.Ye., Serikov V.V. et al. // Phys. Stat. Sol. (A). 1998. V. 165. P. 337–345.
- [7] Huang J.Y., Wu Y.K., He A.Q. et al. // Nanostruct. Matter. 1994. V. 4. P. 293–302.
- [8] Ueda Y., Ikeda S., Chikazawa // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. 3414–3418.
- [9] Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Денисова Е.А. // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 3. С. 464–467.
- [10] Исхаков Р.С., Попов Г.В., Карпенко М.М. // ФММ. 1983. Т. 56. № 1. С. 85–93.
- [11] Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.