Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет»

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145 ББК Ж36:Г5+В379 Ф50

#### Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета *Н.Н. Большакова* 

Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

# Официальный сайт издания в сети Интернет: www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

#### ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  $\Pi$ И №  $\Phi$ C 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145 ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4 ISSN 2226-4442

- © Коллектив авторов, 2015
- © Тверской государственный университет, 2015

#### Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

УДК 631.15

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОРОШКОВ СПЛАВА Сu-Zn-Al, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЧ-ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕНИТРАЦИИ

Ю.Ф. Иванов<sup>1,2,3</sup>, А.А. Клопотов<sup>3,4</sup>, Н.В. Дедов<sup>2</sup>, Н.А. Попова<sup>4</sup> <sup>1</sup>ФГБУН «Институт сильноточной электроники Сибирского отделения РАН» 634055, Россия, Томск, пр-т Академический, 2/3 <sup>2</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, Томск, пр-т Ленина, 30  $^3\Phi\Gamma AOV\ BO\ «Национальный исследовательский Томский государственный университет»$ 

634050, Россия, Томск, пр-т Ленина, 36
<sup>4</sup>ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»
634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2
klopotovaa@tsuab.ru

**Аннотация:** Показано, что сплав Cu - Zn - Al является многофазным материалом. В равновесных условиях в данном сплаве могут образовываться  $\alpha$  -фаза (ГЦК кристаллическая решетка) и  $\beta$ -фаза (простая кубическая кристаллическая решетка) на меди. Выявлена возможность формирования  $\gamma$  -фазы трехкомпонентного состава сплава. Установлено, что разный химический состав твердого раствора на основе меди (сплавы с цинком или сплавы с алюминием), различная концентрация второго элемента в твердом растворе приводят к тому, что в пределах одного типа кристаллической решетки существует некоторое количество  $\alpha$  величиной различающихся параметра кристаллической  $\beta$ -фаз, Продемонстрирована возможность формирования методами плазмохимического синтеза порошков сплавов, обладающих рентгеноаморфной и нанокристаллической структурой. Выявлено большое разнообразие двойных фаз, каждая из которых отличается концентрацией цинка и алюминия в твердом растворе на основе меди. порошков Показано, что плазмохимический синтез металлических сопровождается разделением элементов. Порошки трехэлементного состава не обнаружены.

Ключевые слова: сплав; BY-плазмохимическая денитрация, диаграмма состояния, фазовый состав, структура.

#### 1. Введение

Традиционные методы получения тонкодисперсных металлических порошков, такие, как электрический взрыв проводников, механическое дробление в мельницах, распыление в расплавах [1], испарение-конденсация [2], восстановление оксидов водородом, водородсодержащими газами, углеродом или оксидом углерода, автоклавное и электролитическое восстановление из растворов [3, 4] хотя и широко распространены, тем не менее, обладают рядом недостатков, основными из которых являются: применение в качестве исходного

порошка оксидов металлов, относительно низкая дисперсность частиц, применение в качестве восстановителей взрыво-пожароопасных газов: водорода, оксида углерода и т.д. В этом отношении плазмохимический способ получения порошков металлов денитрацией их азотнокислых растворов, содержащих восстановители, обладает рядом существенных преимуществ:

- исключение из технологии больших количеств пожаровзрывоопасных газов (в качестве восстановителей могут применяться вещества, которые в обычных условиях пожаро-взрывобезопасны);
- возможность переработки отходов металлосодержащих производств, находящихся в виде растворов, минуя стадию осаждения и получения их оксидов;
  - высокая дисперсность порошков;
- возможность получения ультрадисперсных порошков сплавов со металлами, например, медью, железом, кобальтом, многими c свойствами, высокая обладающими уникальными такими, как пластичность в сочетании с коррозионной стойкостью, ценными электрическими и магнитными свойствами.

Плазмохимический способ получения наноструктурных простых и смешанных порошков оксидов, металлов и сплавов из предварительно подготовленных растворов заданного состава с применением высокочастотной низкотемпературной плазмы высокопроизводителен, малостадиен, не требуются реагенты для осаждения солей, отсутствуют технологические операции фильтрации и прокалки осадков, получаемые порошки химически активны.

Цель настоящей работы: анализ структуры и фазового состава порошков сплава Cu-Zn-Al, полученных методом ВЧ-плазмохимической денитрации.

# 2. Особенности структурно-фазовых состояний в системах Cu-Zn, Al-Cu, Al-Zn, Al-Cu-Zn

Кратко приведем набор фаз, которые обнаружены на равновесных двойных диаграммах в системах Al-Cu, Al-Zn, Cu-Zn по данным справочника [5].

Система Al-Zn. В этой системе выявлено существование двух нонвариантных равновесий (эвтектическое  $\mathcal{K} \leftrightarrow \beta + (A1) + \beta$  и монотектоидное  $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ , здесь  $\alpha_1$  и  $\alpha$  твердые растворы на основе Al и  $\beta$  - твердый раствор на основе Zn) (см. рис. 1).

 $Cucmema \ Al-Cu$ . В системе Al-Cu обнаружено очень большое (порядка 15) количество фаз. Из них две фазы (Cu) и (Al) являются

твердыми растворами на основе Cu и Al соответственно. Шесть фаз образуются с участием жидкой фазы:  $\beta$  (пространственная группа  $Im^{\bar{3}}m$ ),  $\chi$  (пр. гр. не определена),  $\gamma_1$  ( $I^{\bar{4}}3m$ ),  $\varepsilon_1$  ( $Pm^{\bar{3}}m$ ),  $\eta_1$  (Pban) и  $\theta$  (твердый раствор на основе соединения  $CuAl_2$ , пр. гр. I4/mcm). Остальные 7 фаз образуются в результате превращений в твердом состоянии:  $\gamma_2$  (твердый раствор на основе соединения  $Cu_9Al_4$ , пр. гр.  $P^{\bar{4}}3m$ ),  $\alpha_2$  (I4/mmm),  $\varepsilon_2$  ( $P6_3/mmc$ ),  $\delta$  (R3m),  $\zeta_1$  (P6/mmm),  $\zeta_2$  (Imm2),  $\eta_2$  (C2/m) (см. рис. 1).

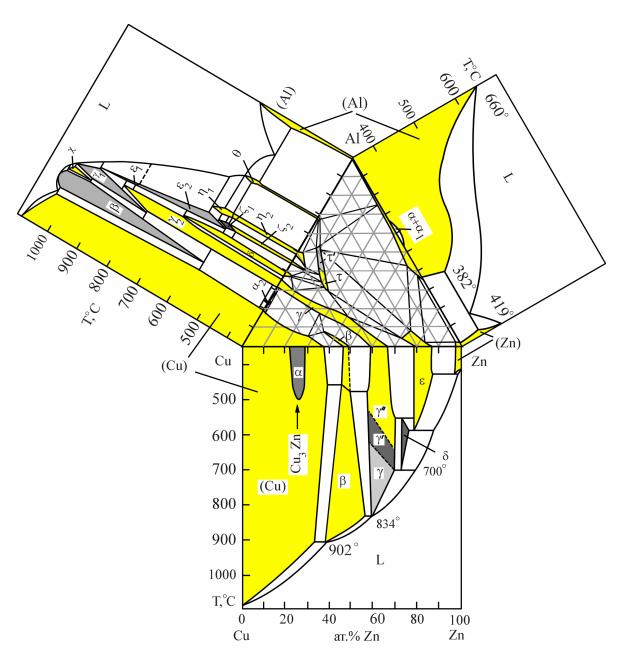


Рис.1. Бинарные диаграммы систем Al-Cu, Al-Zn, Cu-Zn и изотермическое сечение тройной системы Al-Cu-Zn при 350 °C [7].

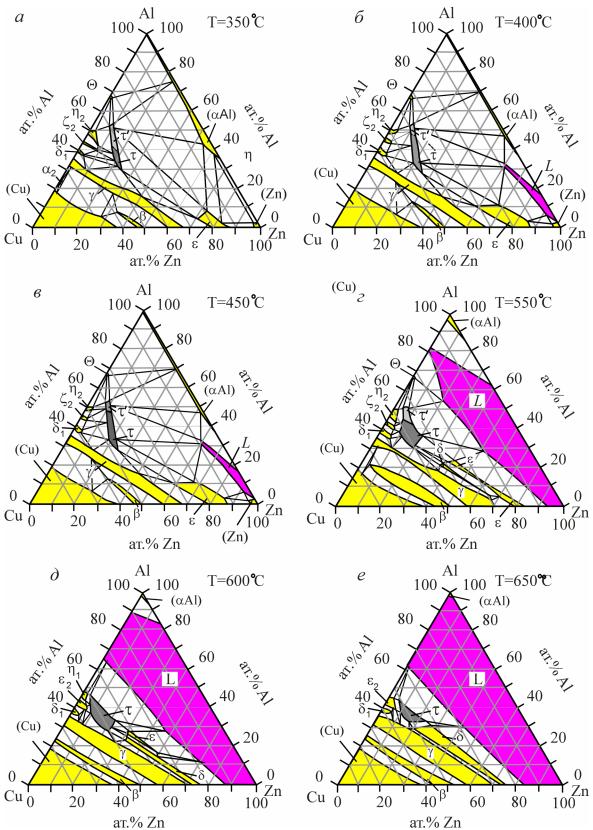


Рис. 2. Изотермические сечения тройной системы Al-Cu-Zn при разных температурах: a-350 °C; b-400 °C; b-450 °C; b-45

### Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

Система Cu-Zn (см. рис. 1). В системе Cu-Zn обнаружено существование шести фаз: твердый раствор на основе Cu образуется в результате кристаллизации из жидкой фазы, в котором затем в результате фазового превращения формируются две упорядоченные фазы  $\alpha_1$  (hR9) и  $\alpha_2$ . Фазы  $\beta$  ( $Im^3m$ ),  $\gamma$  ( $I^43m$ ),  $\delta$  ( $P^6$ ),  $\varepsilon$  ( $P6_3/mmc$ ) и твердый раствор на основе (Zn) образуются по перитектическим реакциям. Фаза  $\beta'$  ( $Im^3m$ ) образуется из  $\beta$  фазы. Фаза  $\gamma$  существует в четырех модификациях:  $\gamma'''$ ,  $\gamma''$ ,  $\gamma''$  в разных температурных областях.

Система Al - Cu - Zn (см. рис. 1). На изотермических сечениях существуют тройной системы Al - Cu - Znпротяженные области интерметаллических соединений гомогенности разупорядоченного твердого раствора на основе  $\alpha$ -фазы. На рис. 2 приведены изотермические сечения тройной системы Al - Cu - Zn при разных температурах. На этих изотермических сечениях видно, что с ростом температуры области гомогенности фаз  $\beta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\tau$  и  $\tau'$  значительно увеличиваются по размерам. Это свидетельствует о росте стабильности этих фаз. Область гомогенности у-фазы с ростом температуры меняет свою форму. Следует отметить, что при температуре 500 °C обнаружена  $\delta$ -фаза, которая при температуре 550 °C на изотермическом сечении начинает занимать значительную область. Тройная т фаза существует в области состава  $Al_{34}Cu_{40}Zn_{20}$  и при температурах ниже 740 °C.  $\tau$  фаза имеет упорядоченную решетку на основе фазы (см. Таблицу B2Особенностью этой фазы является то, что при низких температурах область ее существования разделена на две (см. рис. 1, рис. 2). В одной из областей существует  $\tau$  фаза; в другой –  $\tau'$  фаза с ромбоэдрической структурой (см. Таблицу 1). Установлено, что с ростом температуры в  $\tau'$ фазе повышается концентрация структурных вакансий, которые и приводят к искажению решетки т фазы c B2структурой ромбоэдрической [3]. На изотермических сечениях наглядно видно, что с ростом температуры область гомогенности τ -фазы увеличивается. Примечательно то, что при 600 °C  $\tau'$ -фаза полностью исчезает. На тройной фазовой диаграмме  $\theta$ -фаза практически исчезает, хотя существует вплоть до температур 650 °C на бинарной фазовой диаграмме Al-Cu. Другой важной особенностью здесь является полное исчезновение  $\varepsilon$  -фазы начиная температуры порядка 600 °C при наличии этой фазы внутри изотермического треугольника на тройной фазовой диаграмме (см. рис. 2). На изотермических треугольниках наглядно виден рост областей гомогенности  $\beta$  - и  $\gamma$  -фаз. Такая эволюция областей гомогенности фаз внутри изотермического треугольника тройной системы Al - Cu - Zn

отражает сильную зависимость стабильности фаз от температуры и химического состава соединений и это коррелирует с зависимостью структурно-фазового состава в бинарных системах Al-Cu и Cu-Zn. Указанная особенность находит подтверждение в том, что обнаруженное в системе тройное соединение  $Cu_{10}Al_6Zn(T)$  существует в двух модификациях. Соединение T с ОЦК решеткой существует в сплавах с содержанием до 20% (по массе) Al, в сплавах с большим содержанием алюминия существует модификация T' с псевдокубической решеткой [6, 7].

Таким образом, приведенные выше сведения показывают, что в равновесных условиях в сплаве Cu-20.9 ат. % Zn-11.5 ат. % Al могут образовываться  $\alpha$  - и  $\beta$  -фазы на основе меди (возможно также существование  $\gamma$  -фазы как результат трехкомпонентного состава сплава.  $\alpha$  -фазы имеют ГЦК кристаллическую решетку,  $\beta$  -фазы — простую кубическую кристаллическую решетку [5-9]. Различаются данные фазы в пределах одного типа кристаллической решетки величиной параметра решетки. Это обусловлено как разным химическим составом твердого раствора на основе меди (сплавы с цинком или сплавы с алюминием) так и различной концентрацией второго элемента в твердом растворе. Следует отметить, что в исследуемом в настоящей работе сплаве тройные фазы при равновесных условиях не образуются.

Таблица 1. Структурные данные фаз в системе Al - Cu - Zn.

Состав, температурная область	Символы Пирсона	Прототип	Параметры элементарной ячейки, нм	Источник
$\tau$ , $\approx Cu_5 Zn_2 Al_3$ < 740 °C	≈ <i>cP</i> 2	CsCl	a = 0,2904	[11]
$Cu_{46}Zn_{20}Al_{34}$			a = 0,2932	[11]
τ', Al <sub>34</sub> Cu <sub>40</sub> Zn <sub>20</sub> < 740 °C	ромбоэдрическая		$a = 5,8694 \pm 0,0020,$ $\alpha = 27,35^{\circ} \pm 0,18$	[7, 13]

## 3. Результаты и обсуждение

Порошки сплава Al-Cu-Zn получали плазмохимическим методом [14]. Исследования порошка осуществляли методами дифракционной электронной микроскопии [15, 16]. Выявлено образование нескольких морфологических разновидностей частиц порошков (см. рис. 3).

Наиболее часто встречаются частицы квазисферической формы (см. рис. 3 а). Размеры частиц варьируются в пределах от 10 нм до 150 нм, средние размеры частиц при этом составляют 46,5 нм. Другим

#### Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

морфологическим типом исследуемого порошка являются поликристаллические пленки, кристаллиты которых имеют сферическую форму и средние размеры 12 нм (см. рис. 3 б).

Пленки. как правило, взаимодействуют еще ОДНИМ морфологическим типом порошка – частицами осколочной формы (см. рис. 3 в). Достаточно редко частицы осколочной формы располагаются отдельно от поликристаллических пленок (см. рис. 3 г). Представленное на рис. 3 г изображение показывает, что частицы осколочной формы являются монокристаллами. Иногда данные частицы имеют ограненную форму. Размеры частиц осколочной формы весьма разнообразны и изменяются в пределах от 30 нм до 270 нм.

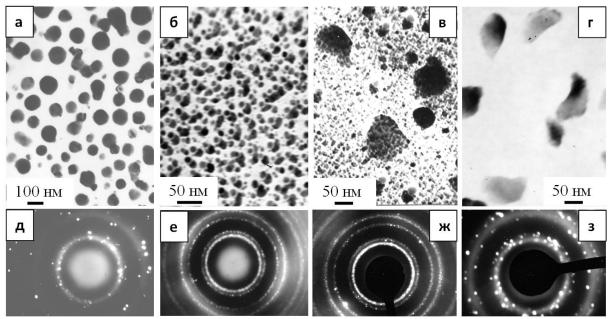


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка сплава Cu - Zn - Al; а-г – светлые поля; д-з – микроэлектронограммы к а-г, соответственно.

Фазовый анализ порошка проводили методами индицирования микроэлектронограмм [15-17]. Установлено, что микроэлектронограммы имеют кольцевое строение (см. рис. 3 д-з). Из соотношения радиусов дифракционных колец следует, что данные микроэлектронограммы сформированы в основном фазой, имеющей ГЦК кристаллическую решетку. В отдельных случаях наблюдаются кольца, относящиеся к простой кубической решетке. Колец, относящихся к ОЦК кристаллической решетке, на исследованных микроэлектронограммах нет. Кольцевые микроэлектронограммы, получаемые с пленок, имеют сложное строение. Каждое дифракционное кольцо, а их насчитывается до восьми, состоит из дискретно расположенных рефлексов, имеющих различающиеся

дифракционные радиусы  $R_{hkl}$ . Это свидетельствует либо о существовании фазы с переменным параметром кристаллической решетки, что может быть обусловлено неоднородностью химического состава порошка, либо, что на наш взгляд является более предпочтительным, объясняется присутствием некоторого набора фаз, разрешенных равновесными диаграммами.

При анализе микроэлектронограмм, полученных с исследуемого порошка, были определены значения радиус-вектора  $R_{hkl}$  дифракционных колец. Полученные значения сопоставлены с величинами радиус-векторов (межплоскостных расстояний), рассчитанных для диаграммных фаз, наблюдающихся в сплавах Cu-Zn и Cu-Al, и имеющих  $\Gamma \coprod K$  и простую кубическую кристаллические решетки. Сопоставление рассчитанных и экспериментально полученных значений радиус-векторов показал, что каждое из дифракционных колец (в ГЦК установке это кольца типа {111}, {002}, {022}, {113}, {133} и т.д.) включает в себя рефлексы всех диаграммных фаз (см. рис. 1), т.к. параметры кристаллических решеток данных фаз близки друг к другу.  $\beta$ -фаза дает несколько своих индивидуальных дифракционных колец, которые не совпадают с кольцами  $\alpha$ -фаз. Это позволяет практически однозначно выделить  $\beta$ -фазу при индицировании микроэлектронограмм. Таким образом, из анализа полученных результатов следует, общем что случае микродифракционные кольца могут иметь весьма сложное строение каждое дифракционное кольцо может содержать рефлексы некоторой совокупности (до восьми) различающихся радиус-векторов. Данные факты свидетельствуют о том, что порошок сплава Cu - Zn - Al, полученный методами плазмохимического синтеза, является многофазным материалом и может содержать практически все фазы, выявленные при формировании данного сплава в равновесных условиях.

### 4. Заключение

Показано, путем анализа диаграмм состояния, что в равновесных условиях в сплаве Cu-Zn-Al могут образовываться двухкомпонентные ( $\alpha$ -фазы, ГЦК кристаллическая решетка, и  $\beta$ -фазы, простая кубическая кристаллическая решетка) и трехкомпонентные ( $\gamma$ -фаза) фазы на основе меди. Разный химический состав твердого раствора на основе меди (сплавы с цинком или сплавы с алюминием), различная концентрация второго элемента в твердом растворе приводят к тому, что в пределах одного типа кристаллической решетки существует некоторое количество  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, различающихся величиной параметра кристаллической

#### Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов

решетки. Продемонстрирована возможность формирования методами плазмохимического синтеза порошков сплава Cu - Zn - Al, обладающих нанокристаллической рентгеноаморфной И структурой. Методами микродифракционного электронно-микроскопического анализа выявлено большое разнообразие двойных фаз, каждая из которых отличается концентрацией цинка и алюминия в твердом растворе на основе меди. Данные результаты показывают, что плазмохимический синтез порошков сопровождается металлических сплавов разделением элементов. Формирование порошка трехэлементного состава не выявлено.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00416-а), гранта «Программы повышения конкурентоспособности ТГУ», по проекту Министерства образования и науки Российской Федерации и в рамках государственного задания в сфере научной деятельности по заданиям № 11.351.2014/К и 3.295. 2014/К.

#### Библиографический список:

- 1. **Ильин, А.П.** Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии / А.П. Ильин, А.А. Громов. Томск: ТГУ, 2002. 154 с.
- 2. **Пастухов, В.П.** Установка для получения ультрадисперсных порошков меди и сплава медь-олово методом испарения и конденсации / В.П. Пастухов, А.В. Пастухов, С.С. Набойченко // Цветные металлы. − 2004. − № 8. − С. 97-99.
- 3. **Кипарисов, С.С.** Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либензон. М: Металлургия, 1973. 584 с.
- 4. **Астафьев, А.Ф.** Переработка в кипящем слое полупродуктов никелевого производства / А.Ф. Астафьев, Ю.В. Алексеев. М: Металлургия, 1991. 254 с.
- 5. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 4 т. / под общей редакцией Н.И. Лякишева. М.: Машиностроение, 2000. Т. 3. 872 с.
- 6. **Вол, А.Е.** Структура и свойства двойных металлических систем: в 4 т. / А.Е. Вол. М.: Изд-во физико-математической литературы. 1959. Т. 1. 756 с.
- 7. **Murphy, S.** The structure of the T' phase in the system Al Cu Zn / S. Murphy // Metal Science. -1975. V. 9. I. 1. P. 163-168.
- 8. **Arndt, H.H.** The ternary phase of the Cu-Al-Zn System. I. The Decomposition of the T-Phase at  $200-300\,^{\circ}\text{C}$  / H.H. Arndt, K. Moeller // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1960. V. 51.-P. 596-600.
- 9. **Dorantes-Rosales, H.J.** Microstructure characterization of phase transformations in a Zn-22wt%Al-2wt%Cu alloy by XRD, SEM, TEM and FIM / H.J. Dorantes-Rosales, V.M. López-Hirata, J.L. Méndez-Velázquez, M.L. Saucedo-Muñoz, D. Hernández-Silva // Journal of Alloys and Compounds. -2000.-V.313.-I.1-2.-P.154-160
- 10. **Köster, W.** The constitution and the volume changes of Zn-Cu-Al alloys. I. The partitioning of the concentration plane at  $350\,^{\circ}\text{C}$  / W. Köster, K Moeller // Zeitschrift füer Metallkunde. -1941.-V. 33.-P. 278-283.

- 11. **Gebhardt, E.** The constitution and the volume changes of Zn-Cu-Al alloys. VI. survey of the equilibrium relationships on the Zn-Al side under 350 °C / E. Gebhardt // Zeitschrift fuer Metallkunde. -1942.-V.34.-P.208-215.
- 12. **Köster, W.** The constitution and volume changes of Zn-Cu-Al alloys. V. The division of the ternary phases at low temperatures / W. Köster, K Moeller // Zeitschrift fuer Metallkunde. -1942.-V. 34. -P. 206-207.
- 13. **Legendre, B.** Enthalpy of formation of the ternary  $\tau'$  phase in the Al-Cu-Zn system / B. Legendre, Y. Feutelais, J.M. San Juan, I. Hurtado // Journal of Alloys and Compounds.  $2000. V.\ 308. I.\ 1-2.\ P.\ 216-220.$
- 14. Пат. № 2048279 Российская Федерация, МПК В22F9/24. Способ получения порошков металлов  $W, Mo, \text{Re}, Cu, Ni, Co}$  и их сплавов / Дедов Н.В., Дорда Ф.А., Коробцев В.П., Кутявин Э.М., Соловьев А.И., Хандорин Г.П.; заявитель и патентообладатель Сибирский химический комбинат. № 93037024/02; заявл. 27.07.93; опубл. 20.11.95, БИ № 32/95. 151 с.
- 15. **Утевский, Л.М.** Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. М.: Металлургия, 1973. 584 с.
- 16. **Томас,**  $\Gamma$ . Просвечивающая электронная микроскопия материалов /  $\Gamma$ . Томас, М.Дж. Гориндж. М.: Наука, 1983. 317 с.
- 17. **Эндрюс, К.** Электронограммы и их интерпретация / К. Эндрюс, Д. Дайсон, С. Киоун. М.: Мир, 1971.-256 с.