

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭНЕРГОЗАТРАТ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ В ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ ОКСИДА МЕДИ

ЖИРОВ Д. К.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. Фазовый состав порошков Cu–O был определён по данным рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр D2 Phaser, Bruker, длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 0.1548$ нм). Размеры кристаллитов оценивались по формуле Дебая-Шеррера. Проведены исследования влияния механического измельчения на характеристики нанопорошков оксида меди. Рентгенофазовый анализ порошков оксида меди, полученных при различных режимах измельчения, позволил определить средний размер кристаллитов, состояния (аморфное или кристаллическое) и энергозатраты. Загрязняемости конечного продукта частицами износа рабочих органов мельницы в диапазоне от 0 до 20 мин не обнаружено.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: медь, измельчение, частица, центробежно-ударная мельница, загрязняемость, параметр измельчаемости.

ВВЕДЕНИЕ

Медь активно использовалась человечеством в различных отраслях с давних времен, в ее честь названа целая эпоха. Несмотря на огромный период, в течение которого человек использует данный металл для своих нужд, области его применения не иссякли – напротив находятся все новые и новые уникальные свойства. Отметим основные особенности этого металла: долговечность, прочность, высокая электропроводность, коррозионная стойкость, теплопроводность, экологичность, устойчивость к негативному воздействию ультрафиолетовых лучей, отлично переносит резкие температурные перепады. Теплопроводность меди в шесть раз выше, чем у железа. Удельное сопротивление меди составляет 0.0157 (Ом·мм²)/м. Стоит отметить достаточно высокий процент повторной переработки меди, он значительно выше, чем у многих других металлов и его величина достигает 90 процентов. В настоящее время области применения меди огромны: электротехника (более 50 % добытой меди), гальванопластика, строительство, медицина.

В настоящее время во многих отраслях промышленности порошки меди находят широкое применение. Их применяют для различных целей: повышение антифрикционных свойств материалов, повышения прочности, снижения износа рабочих органов машин и механизмов, восстановления пар трения и др.

Цель работы: определить влияние времени механоактивации оксида меди на кристалличность, средний размер кристаллитов, фазовый состав полученных порошков и энергозатраты.

МЕТОДИКА

Фазовый состав порошков Cu–O был определён по данным рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр D2 Phaser, Bruker, длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 0.1548$ нм). Размеры кристаллитов оценивались по формуле Дебая-Шеррера:

$$Z = k\lambda / \eta \cos\theta,$$

где η – ширина пика на дифрактограмме на половине его высоты, θ – дифракционный угол, $k = 0.9$. Дифрактограммы были обработаны с помощью универсальной программы Diffrac.eva.

Для проведения анализа использовался мелкодисперсный порошок оксида меди со средним размером кристаллитов 60 нм. Механоактивация порошка оксида меди проводилась в опытном образце планетарной шаровой мельницы после предварительного измельчения в многоступенчатой центробежно-ударной мельнице [1]. Результаты исследований процесса измельчения в шаровой мельнице с позиции энергозатрат и качества конечного продукта представлены в работах Найда, Тавареса, Балантина, Чау, Фурестенау [2 – 6]. Для измельчения использовались шары диаметром 8 мм, изготовленные из стали марки ШХ15. Время измельчения составляло 5, 10, 20 минут. Масса загрузки порошков составляла 60 грамм.

После проведения механоактивации был проведен анализ фазового состава порошков, полученных при различных режимах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходный образец оксида меди состоит из пяти фаз (рис. 1). На рентгенограмме (рис. 1) видим, что при увеличении времени измельчения размеры частиц уменьшаются (расширение пиков). При увеличении времени измельчения содержание оксида меди Cu_2O (I) снижается с 10.13 до 2.5...3.7 относительных долей (табл. 1, 2).

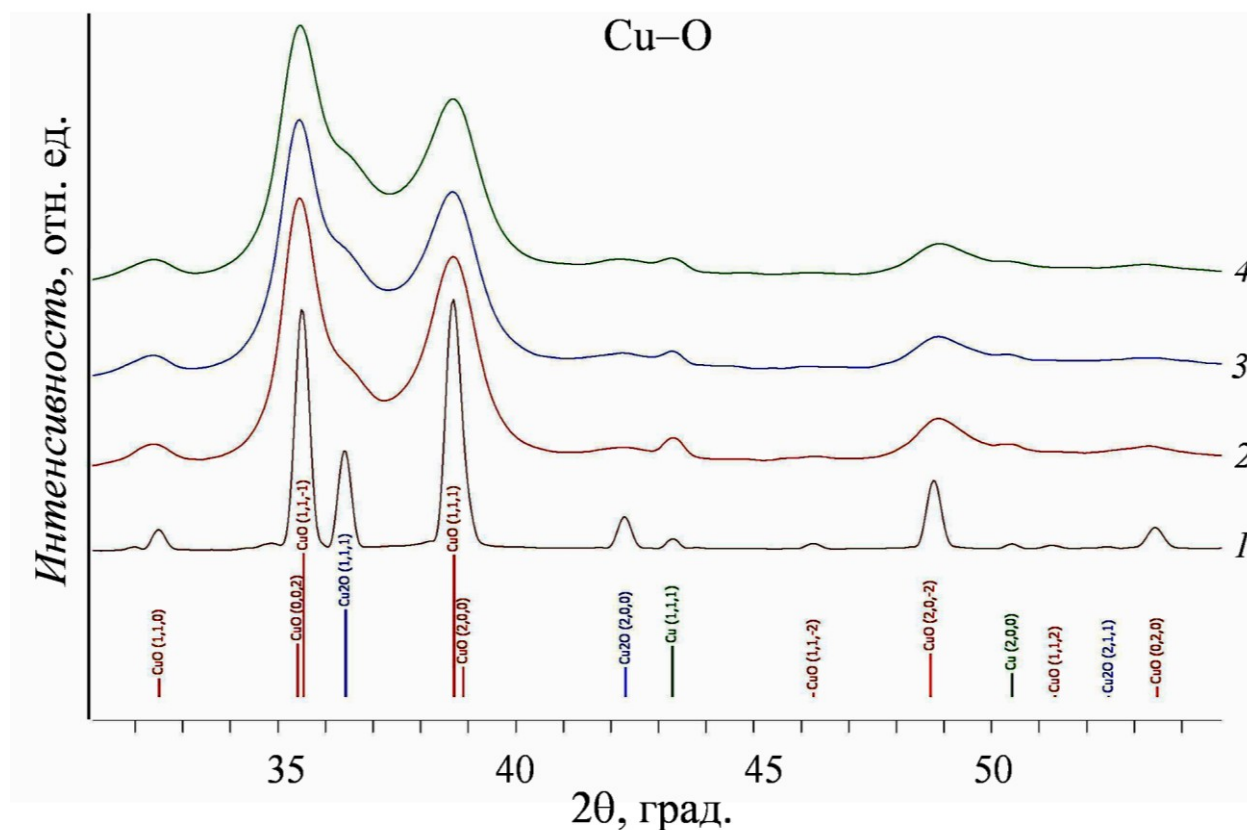


Рис. 1. Дифрактограммы порошкообразных образцов Cu-O до (кривая 1) и после их размалывания в шаровой мельнице в течение 5 (кривая 2), 10 (кривая 3), 20 (кривая 4) мин. Внизу приведены штрих-рентгенограммы кристаллических фаз CuO (PDF 00-048-1548), Cu_2O (PDF 01-071-3645) и Cu (PDF 00-004-0836) (Табличные данные базы PDF (Powder Diffraction File))

Таблица 1

Концентрационное соотношение фаз $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$, CuO/Cu , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$

Образец	Время помола t, мин	Энергозатраты, Вт	Кристалличность	Cu	Cu_2O	CuO	Количество фаз
CuO	исх.	0	40.1	6.22	10.13	82.58	5
CuO	5	183.3	26,0	12.73	2.47	84.80	3
CuO	10	366.7	24.3	13.36	3.66	82.99	3
CuO	20	733.3	13.6	15.61	3.70	80.69	3

Таблица 2

Зависимость кристалличности, размера кристаллитов от времен измельчения

Образец	Время помола t, мин	Кристалличность, %	Cu_2O		Cu		CuO				
			d, нм	N, %	d, нм	N, %	d, нм	N, %	CuO/Cu	CuO/ Cu_2O	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$
CuO	исх.	39	47	4.58	49	3.78	45	91.63	1.870	20.006	0.049
CuO	5	23	28	1.54	38	11.66	27	86.80	2.284	56.363	0.017
CuO	10	21	27	2.55	36	10.66	27	86.77	2.410	34.027	0.029
CuO	20	10	27	2.29	34	11.07	26	86.64	2.548	37.834	0.026

При увеличении времени измельчения относительная кристалличность снижается с 40 % (исходный образец) до 10 % при измельчении в течение 20 минут. Стоит отметить, что при увеличении времени измельчения с 5 до 10 минут значение относительной кристалличности практически не меняется (рис. 2).

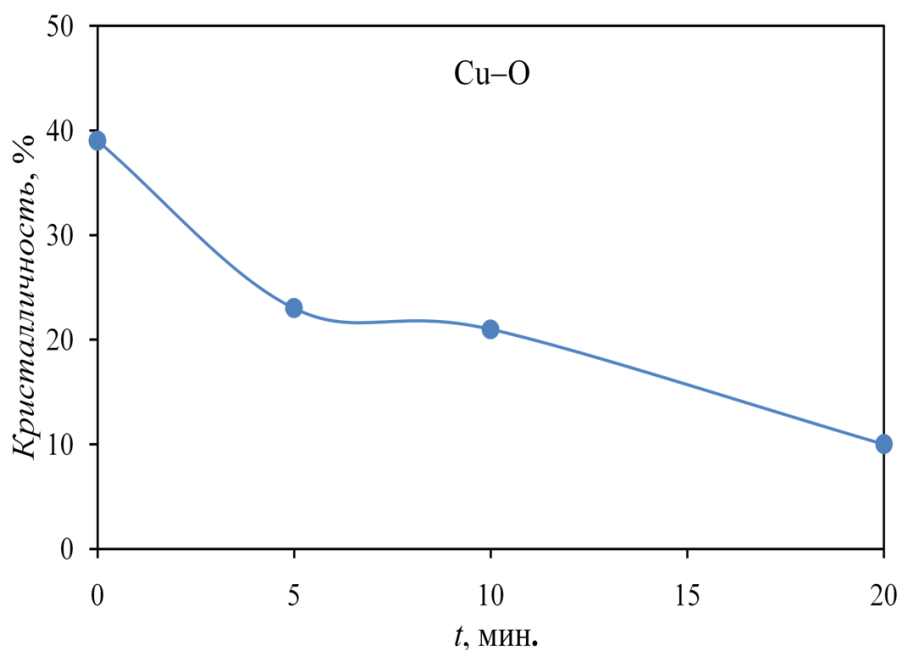


Рис. 2. Зависимость кристалличности Cu-O от времени измельчения

Для проведения анализа использовался мелкодисперсный порошок оксида меди со средним размером кристаллитов 50 нм. При измельчении средний размер кристаллитов оксида меди CuO(II) и $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ снизился с 50 нм до 25...27 нм. Снижение среднего размера кристаллитов Cu менее значительное – с 50...55 нм до 35...37 нм. Следует отметить, что увеличение времени измельчения более 5 минут не способствовало дальнейшему снижению размера.

На рис. 3 и рис. 4 представлены концентрационные соотношения фаз $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ в зависимости от времени измельчения порошка. Как видно из полученных результатов концентрационное соотношение фаз $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$ с первоначальных 0.05 снижается до 0.02...0.03, причем минимальное значение соотношения достигается при измельчении в течение 5 минут.

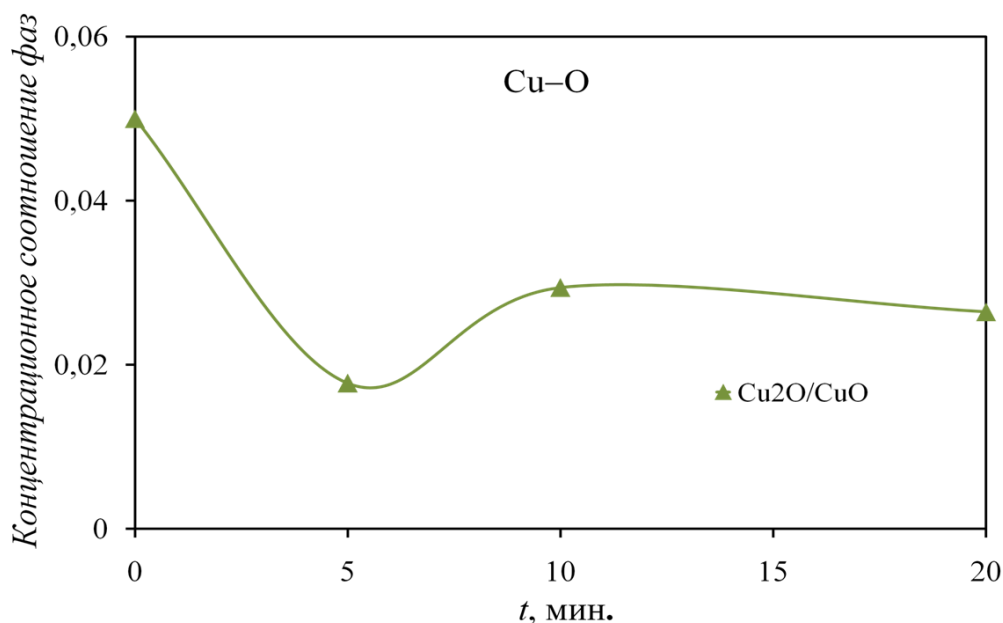


Рис. 3. Концентрационное соотношение фаз $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$

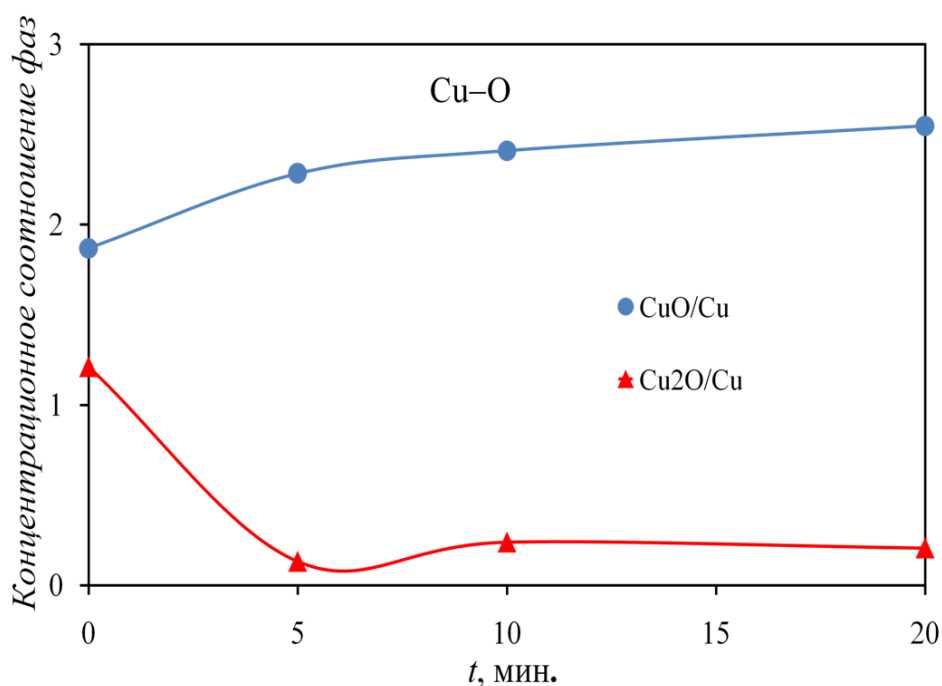


Рис. 4. Концентрационное соотношение фаз CuO/Cu , $\text{Cu}_2\text{O/Cu}$

Для измельчения использовались шары, изготовленные из стали марки ШХ15 следы износа которых в ходе проведения исследований РФА анализа не обнаружены при времени измельчения до 20 минут включительно. Это связано с тем, что оксид меди относится к легкоизмельчаемым материалам и в отличие от тяжелоизмельчаемых не приводит к износу рабочих камер и шаров мельницы.

ВЫВОДЫ

Проведены исследования влияния механического измельчения на характеристики нанопорошков оксида меди. Рентгенофазовый анализ порошков оксида меди, полученных при различных режимах измельчения, позволил определить средний размер кристаллитов, состояния (аморфное или кристаллическое) и энергозатраты. Загрязняемости конечного продукта частицами износа рабочих органов мельницы в диапазоне от 0 до 20 мин не обнаружено.

Концентрационное соотношение фаз $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ с первоначальных 0.05 снижается до 0.02...0.03, причем минимальное значение соотношения достигается при измельчении в течение 5 минут.

При измельчении средний размер кристаллитов оксида меди CuO(II) и $\text{Cu}_2\text{O(I)}$ снизился с 50 нм до 25...27 нм. Снижение среднего размера кристаллитов Cu менее значительное – с 50...55 нм до 35...37 нм. Следует отметить, что увеличение времени измельчения более 5 минут не способствовало дальнейшему снижению размера.

При увеличении времени измельчения относительная кристалличность снижается с 40 % (исходный образец) до 10 % при измельчении в течение 20 минут. Стоит отметить, что при увеличении времени измельчения с 5 до 10 минут значение относительной кристалличности практически не меняется.

При увеличении времени измельчения размеры частиц уменьшаются (расширение пиков). При увеличении времени измельчения содержание оксида меди $\text{Cu}_2\text{O (I)}$ снижается с 10.13 до 2.5...3.7 относительных долей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жиров Д. К. Многоступенчатая центробежно-ударная мельница // Патент RU 153992, 2015.
2. Nied R. Chapter 5 Rotor Impact Mills // Handbook of Powder Technology, 2007, vol. 12, pp. 229-248.
3. Ballantyne G., Bonfils B., Powell M. S. Evolution of impact breakage characterisation: Re-defining t-family relationship // International Journal of Mineral Processing, 2017, vol. 168, pp. 126-135.
4. Chau K. T., Wu S. Chapter 2 Impact Breakage of Single Particles: Double Impact Test // Handbook of Powder Technology, 2007, vol. 12, pp. 69-85.
5. Fuerstenau D. W., Abouzeid A.-Z. M. The energy efficiency of ball milling in comminution // International Journal of Mineral Processing, 2002, vol. 67, iss. 1-4, pp. 161-185.
6. Tavares L. M. Chapter 1 Breakage of Single Particles // Handbook of Powder Technology, 2007, vol. 12, pp. 3-68.

Study of the Effect of Energy Costs During Mechanoactivation in a Centrifugal Mill on the Copper Oxide Powders Characteristics

Zhirov D. K.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The phase composition of Cu-O powders was determined according to X-ray phase analysis (XPA) data (D2 Phaser diffractometer, Bruker, excitation wavelength $\lambda = 0.1548$ nm). The crystallite sizes were estimated using the Debye Scherrer formula. The influence of mechanical grinding on the characteristics of copper oxide nanopowders was investigated. X-ray phase analysis of copper oxide powders

obtained under various grinding modes made it possible to determine the average crystallite size, state (amorphous or crystalline), and energy consumption. No contamination of the final product with wear particles of the working bodies of the mill in the range from 0 to 20 min was found. The concentration ratio of the $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ phases from the initial 0.05 decreases to 0.02...0.03, and the minimum value of the ratio is achieved during grinding for 5 minutes. During grinding, the average size of copper oxide crystallites CuO (II) and Cu_2O (I) decreased from 50 nm to 25...27 nm. The decrease in the average size of Cu crystallites is less significant - from 50...55 nm to 35...37 nm. It should be noted that an increase in grinding time of more than 5 minutes did not contribute to further size reduction. As the grinding time increases, the relative crystallinity decreases from 40 % (original sample) to 10 % when grinding for 20 minutes. It should be noted that with an increase in the grinding time from 5 to 10 minutes, the value of the relative crystallinity practically does not change. As the grinding time increases, the particle sizes decrease (peak broadening). With an increase in grinding time, the content of copper oxide Cu_2O (I) decreases from 10.13 to 2.5...3.7 relative fractions.

REFERENCES

1. Zhirov D. K. Mnogostupenchataya tsentrobezhno-udarnaya mel'nitsa [Multistage centrifugal impact mill]. *Patent RU 153992*, 2015.
2. Nied R. Chapter 5 Rotor Impact Mills. *Handbook of Powder Technology*, 2007, vol. 12, pp. 229-248. [https://doi.org/10.1016/S0167-3785\(07\)12008-X](https://doi.org/10.1016/S0167-3785(07)12008-X)
3. Ballantyne G., Bonfils B., Powell M. S. Evolution of impact breakage characterisation: Re-defining t-family relationship. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, vol. 168, pp. 126-135. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.10.001>
4. Chau K. T., Wu S. Chapter 2 Impact Breakage of Single Particles: Double Impact Test. *Handbook of Powder Technology*, 2007, vol. 12, pp. 69-85. [https://doi.org/10.1016/S0167-3785\(07\)12005-4](https://doi.org/10.1016/S0167-3785(07)12005-4)
5. Fuerstenau D. W., Abouzeid A.-Z. M. The energy efficiency of ball milling in comminution. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, vol. 67, iss. 1-4, pp. 161-185. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00039-X)
6. Tavares L. M. Chapter 1 Breakage of Single Particles. *Handbook of Powder Technology*, 2007, vol. 12, pp. 3-68. [https://doi.org/10.1016/S0167-3785\(07\)12004-2](https://doi.org/10.1016/S0167-3785(07)12004-2)

Жи́ров Дми́трий Константи́нович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
УдмФИЦ УрО РАН, e-mail: zhirov_dmitriy@mail.ru