

CREEP OF ODS COPPER IN TWO DISTINCTLY DIFFERENT TEMPERATURE INTERVALS AS INTERPRETED IN TERMS OF THE TRUE THRESHOLD STRESS

KVĚTA KUCHAROVÁ¹, JOSEF ČADEK^{1*}

The creep data for copper strengthened with fine alumina particles – a commercial GlidCop Al-15 alloy, presented by Broyles et al. – are interpreted in terms of the true threshold stress. It is shown that at high testing temperatures 973 and 998 K the minimum creep strain rate is apparently controlled by lattice self-diffusion in the alloy matrix – copper – and that the true stress exponent of minimum creep strain rate is very close to that reported for copper, i.e. close to 5. At much lower testing temperatures of 748 and 773 K, the minimum creep strain rate is found to be controlled by the dislocation core diffusion in copper, and, accordingly, the true stress exponent of minimum creep strain rate is close to 7. The creep data available for these two temperatures made it possible to prove that the apparent activation energy of creep is much higher than the activation enthalpy of dislocation core diffusion, which is essentially due to the temperature dependence of the true threshold stress; the contribution of the temperature dependence of the shear modulus of copper is not significant. Independently of the testing temperatures under consideration, the origin of the true threshold stress is discussed in relation to the detachment stress characterizing the strength of attractive dislocation/particle interaction – the stress necessary to athermally detach a dislocation from an incoherent interacting particle. It is suggested that the measured true threshold stress can be identified with the above-defined detachment stress only if the relaxation factor appearing in the expression for the detachment stress increases with increasing temperature.

Key words: copper alloy, powder processing, high temperature, creep, threshold stress

INTERPRETACE CREEPU MĚDI ZPEVNĚNÉ DISPERZÍ ČÁSTIC OXIDU HLINÍKU VE DVOU ROZDÍLNÝCH TEPLOTNÍCH INTERVALECH NA BÁZI KONCEPCE SKUTEČNÉHO PRAHOVÉHO NAPĚTÍ

Creepová data pro měď zpevněnou jemnými částicemi oxidu hliníku – komerční slitinu GlidCop Al-15 – prezentovaná Broylesem se spolupracovníky, jsou interpretovány na

¹ Institute of Physics of Materials, Academy of Sciences of the Czech Republic, Žižkova 22, 616 62 Brno, Czech Republic

* corresponding author

bázi koncepce skutečného prahového napětí. Je ukázáno, že při vysokých teplotách 973 a 998 K je minimální rychlost creepu řízena autodifuzí v mřížce matrice slitiny – mědi – a že skutečný napěťový exponent minimální rychlosti creepu je blízký exponentu pro čistou měď, to je 5. Při výrazně nižších teplotách 748 a 773 K je minimální rychlost creepu řízena difuzí jádry dislokací v mědi a tomu odpovídá hodnota skutečného napěťového exponentu minimální rychlosti creepu blízka 7. Creepová data pro teploty 748 a 773 K umožňují prokázat, že zdánlivá aktivační energie creepu je podstatně vyšší nežli aktivační entalpie difuze jádry dislokací. To vyplývá především z teplotní závislosti skutečného prahového napětí; příspěvek teplotní závislosti smykového modulu je minoritní. Nezávisle na uvažovaných zkušebních teplotách je diskutován původ skutečného prahového napětí v relaci k napětí potřebnému k atermickému odpoutání dislokací od nekoherentních částic. Je přijata idea, že měřené skutečné prahové napětí lze identifikovat s napětím odpoutávání dislokací jedině tehdy, vzrůstá-li relaxační faktor vystupující ve výrazu pro napětí odpoutání se vzrůstající teplotou.

1. Introduction

The commercially produced oxide dispersion strengthened (ODS) copper alloy – copper dispersion strengthened with fine and homogeneously distributed alumina particles known as GlidCop Al-15 alloy – was developed for special applications at which the combination of high thermal and/or electrical conductivity with high temperature fatigue strength and creep strength is required. The GlidCop Al-15 alloy is produced by *in situ* oxidation of the aluminium in atomised Cu-0.15Al alloy; the oxidation results in an oxide volume fraction of ~ 0.007 . The powder processing consists in consolidation, densification and hot extrusion into rods of desired cross sections.

In the GlidCop Al-15 alloy investigated by Broyles et al. [1] (see also Refs. [2] and [3]) the alumina particle diameter ranged from 8 to 20 nm and the mean interparticle spacing calculated assuming an average particle diameter of 10 nm was 86.5 nm. The $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ creep data ($\dot{\epsilon}_m$ is the minimum creep strain rate, σ is the tensile applied stress, and T is the test temperature) as presented by Gibeling [3] are reproduced in Fig. 1. At the temperatures 773 and 973 K the measured creep strain rates $\dot{\epsilon}_m$ cover four and five orders of magnitude, respectively, while at 748 K and, especially, 998 K the intervals of the measured creep strain rates are considerably narrower. The relations between $\dot{\epsilon}_m$ and σ suggest the true threshold creep behaviour at least at temperatures 773 and 973 K. For these two temperatures the curves fitted to $\dot{\epsilon}_m(\sigma)$ data points by the present authors are shown in Fig. 1. It is clearly seen that at these two temperatures the apparent stress exponent of minimum creep strain rate, m_c , defined as

$$m_c = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_m}{\partial \ln \sigma} \right)_T, \quad (1)$$

increases with decreasing applied stress; e.g. at 973 K $m_c \cong 7$ at $\sigma \cong 55$ MPa and $m_c \cong 13$ at stresses ~ 20 to ~ 25 MPa. Nevertheless, Broyles et al. [1] attempted to

interpret creep in the GlidCop Al-15 alloy in terms of thermally activated detachment of dislocations from fine incoherent alumina particles applying the Rösler-Arzt model of creep [4] (see also Refs. [5–8]). In their analysis, the authors [1] took into consideration only the $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ data for $\dot{\epsilon}_m \geq 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, since above this creep strain rate the $\dot{\epsilon}_m(\sigma)$ data can be well approximated by straight lines in double logarithmic co-ordinates for any temperature. Applying the Rösler-Arzt model of creep, Broyles et al. [1] estimated the relaxation factor k_R appearing in the relation for the stress σ_d necessary to athermally detach a dislocation from an interacting (alumina) particles to 0.90. The detachment stress is expressed as [9, 10]

$$\sigma_d = \sigma_{OB} \sqrt{1 - k_R^2}, \quad (2)$$

where σ_{OB} is the Orowan bowing stress. The relaxation factor k_R characterizes the strength of an attractive dislocation/particle interaction. The above relatively high value of k_R the authors accounted for by their finding that the fine alumina particles appearing during *in situ* oxidation are partially coherent with the alloy matrix – copper [1].

In the present paper, an attempt is made to interpret the $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ creep data presented by Broyles et al. [1] (see also Ref. [3]) in terms of the true threshold stress concept in the whole region of external conditions of applied stresses and temperatures considered by these authors (Fig. 1). According to the true threshold stress concept, the minimum creep strain rate can be expressed as (e.g. Refs. [11, 12])

$$\frac{\dot{\epsilon}_m b^2}{D} = A \left(\frac{\sigma - \sigma_{TH}}{G} \right)^n, \quad (3)$$

where D is the appropriate coefficient of diffusion in the alloy matrix, b is the length of the Burgers vector of mobile dislocations, A is a dimensionless constant, n is the appropriate true stress exponent, G is the shear modulus and σ_{TH} is the true threshold stress that generally depends on temperature but – by definition – not on applied stress.

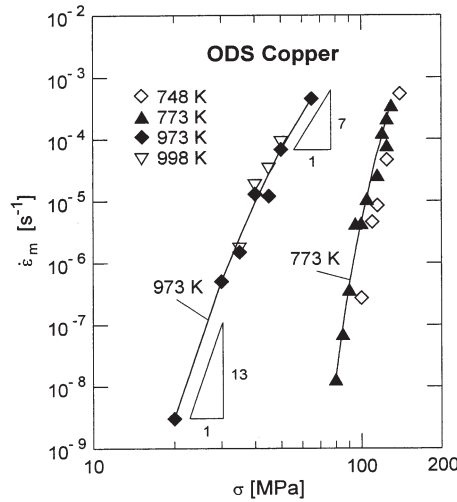


Fig. 1. The $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ creep data for ODS copper reported by Broyles et al. [1], see also Ref. [3]. The $\dot{\epsilon}_m(\sigma)$ data for 773 and 973 K are fitted by curves by the present authors.

2. Data analysis and discussion

To analyse the $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ creep data for the alloy under consideration, the numerical values of the minimum creep strain rate corresponding to various applied stresses σ and various temperatures T must be known. The values of $\dot{\epsilon}_m$ corresponding to various values of σ and T as read from $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ data presented in Fig. 2 of Ref. [3] are listed in Table 1. Just these numerical values of $\dot{\epsilon}_m$, σ and T were used to obtain Fig. 1 already mentioned in Section 1.

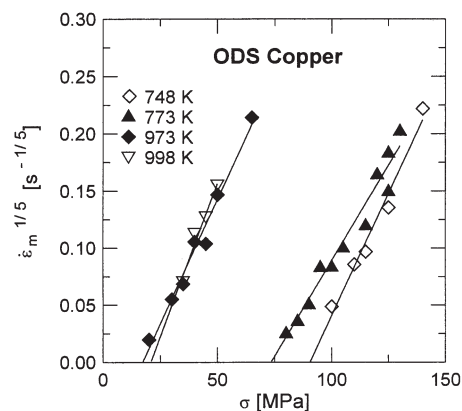


Fig. 2. Minimum creep strain rates $\dot{\epsilon}_m$ plotted against applied stress σ in double linear $\dot{\epsilon}_m^{1/n}$ vs. σ co-ordinates; the true stress exponent $n = 5$.

by straight lines for all temperatures under consideration, Fig. 2. The true threshold stress values obtained extrapolating linearly $\dot{\epsilon}_m^{1/5}$ vs. σ relations to $\dot{\epsilon}_m = 0$ are

The true threshold stress σ_{TH} was estimated applying the well known and commonly used linear extrapolation technique [11, 12]. The true applied stress exponent of minimum creep strain rate in copper as controlled by the lattice self-diffusion was reported to be 4.8. Accepting $n = 5$, the relations between $\dot{\epsilon}_m^{1/5}$ and σ can be approximated

Table 1. ODS Copper (GlidCop Al-15 alloy). Minimum creep strain rates $\dot{\epsilon}_m$ corresponding to various applied stresses σ and various temperatures T as read from the $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ data presented in Fig. 2 of Ref. [3]

748 K		773 K		973 K		998 K	
σ [MPa]	$\dot{\epsilon}_m$ [s ⁻¹]	σ [MPa]	$\dot{\epsilon}_m$ [s ⁻¹]	σ [MPa]	$\dot{\epsilon}_m$ [s ⁻¹]	σ [MPa]	$\dot{\epsilon}_m$ [s ⁻¹]
100	2.7×10^{-7}	80	1.3×10^{-8}	20	3.0×10^{-9}	35	1.7×10^{-6}
110	4.6×10^{-6}	85	7.1×10^{-8}	30	5.0×10^{-7}	40	1.8×10^{-5}
115	8.5×10^{-6}	90	3.7×10^{-7}	35	1.5×10^{-6}	45	3.3×10^{-5}
125	4.6×10^{-5}	95	4.3×10^{-6}	40	1.3×10^{-5}	50	8.9×10^{-5}
140	5.4×10^{-4}	100	4.4×10^{-6}	45	1.2×10^{-5}		
		105	1.08×10^{-5}	50	6.8×10^{-5}		
		115	2.6×10^{-5}	65	4.5×10^{-4}		
		120	1.25×10^{-4}				
		125	7.9×10^{-5}				
		125	2.15×10^{-4}				
		130	3.5×10^{-4}				

Table 2. True threshold stress σ_{TH} at temperatures 748 to 998 K estimated assuming true stress exponent $n = 5$ and at temperatures 748 and 773 K estimated assuming true stress exponent $n = 7$. Linear correlation coefficients R_c , σ_{TH}/G ratios

n	5				7	
	748	773	973	998	748	773
T [K]	748	773	973	998	748	773
σ_{TH} [MPa]	90.5	73.5	17.3	20.9	79.9	63.1
R_c	0.9890	0.9797	0.9892	0.9815	0.9956	0.9840
σ_{TH}/G	2.62×10^{-3}	2.15×10^{-3}	5.61×10^{-4}	6.87×10^{-4}	2.31×10^{-3}	1.85×10^{-3}

listed in Table 2, together with the values of the correlation coefficient R_c and the values of σ_{TH}/G ratio (for $G = G(T)$, see Ref. [13]). Note that at 748 K the σ_{TH}/G is greater than at 773 K. On the other hand, the σ_{TH}/G is greater at 998 K than at 973 K, apparently because of only four and rather scattered $\dot{\epsilon}_m(\sigma)$ data points are available for 998 K (Fig. 1).

In Fig. 3 the values of σ_{TH} (estimated assuming the true stress exponent $n = 5$) are plotted against temperature together with the values of the σ_{TH}/G ratio. The σ_{TH} vs. T and σ_{TH}/G vs. T shown in this figure may seem satisfactory. But the next Fig. 4 will show that they are not acceptable.

Accepting the true stress exponent $n = 5$ and the corresponding values of σ_{TH} (Table 2), the minimum creep strain rate normalized to the coefficient of lattice self-diffusion D_L in copper and the length of the Burgers vector b , $\dot{\epsilon}_m b^2/D_L$ (the activation enthalpy $\Delta H_L = 197.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [13]), are plotted against the normalized effective stress $(\sigma - \sigma_{\text{TH}})/G$ in double logarithmic co-ordinates in Fig. 4. It can be seen that the $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ data for 973 and 998 K can be rather satisfactorily fitted by a single straight line, while the data for lower temperatures of 748 and 773 K lie above those for 973 and 998 K. This strongly suggests that the diffusion that controls the creep strain rate at temperatures 748 and 773 K is faster than the lattice self-diffusion.

Apparently, the data for 748 and 773 K presented in Fig. 4 may suggest the dislocation core diffusion as the process controlling the creep strain rate at these temperatures. For such a creep strain rate controlling process, the true stress exponent n equal to 7 is characteristic (e. g. Ref. [14]). The coefficient of self-diffusion along dislocations (dislocation core diffusion) is expressed as

$$D_D = D_{\text{DO}} \exp \left[- \frac{\Delta H_D}{RT} \right], \quad (4)$$

where for copper the frequency factor $D_{\text{DO}} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, the activation enthalpy $\Delta H_D = 147.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [15], and R is the gas constant.

Since the $\dot{\epsilon}_m$ vs. σ relation for 773 K suggests the threshold creep behaviour similar to that for 973 K, the true threshold stress values were estimated for 748 and

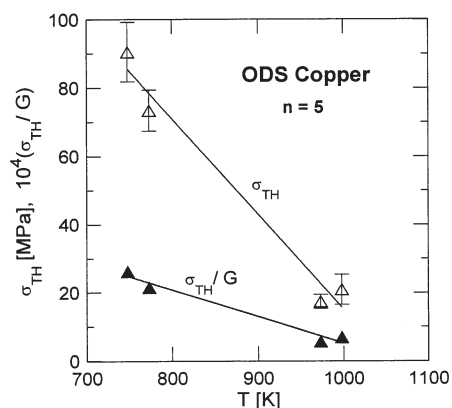


Fig. 3. Values of σ_{TH} and σ_{TH}/G plotted against temperature. The threshold stress σ_{TH} estimated accepting the true stress exponent of the minimum creep strain rate $n = 5$.

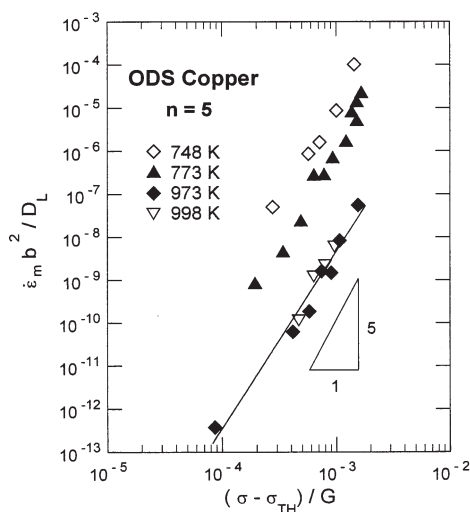


Fig. 4. Normalized minimum creep strain rates $\dot{\epsilon}_m b^2 / D_L$ plotted against normalized effective stress $(\sigma - \sigma_{TH}) / G$. The minimum creep strain rate is assumed to be controlled by lattice self-diffusion at all temperatures under consideration, the true threshold stress σ_{TH} estimated assuming the true stress exponent $n = 5$.

773 K accepting the true stress exponent $n = 7$. In Fig. 5 the relations between $\dot{\epsilon}_m^{1/n}$ and σ are shown in double linear co-ordinates for the true stress exponent $n = 7$. The values of σ_{TH} and R_c following from this figure are listed in Table 2 together with the values of σ_{TH}/G ratio. Note (Table 2) that at temperatures 748 and 773 K the values of the correlation coefficient R_c for $n = 7$ are noticeably higher than those for $n = 5$.

In Fig. 6 the normalized minimum creep strain rates $\dot{\epsilon}_m b^2 / D_D$ are plotted against the normalized effective stresses $(\sigma - \sigma_{TH}) / G$. If the minimum creep strain rate is dislocation core diffusion controlled ($D = D_D$), the $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ creep data for both temperatures should fit a single straight line in the co-ordinates under consideration. The correlation between $\dot{\epsilon}_m b^2 / D_D$ and $(\sigma - \sigma_{TH}) / G$ is fairly satisfactory. Thus, the minimum creep strain rate at the temperatures 748 and 773 K is, most probably, controlled by dislocation core diffusion, while at much higher temperatures of 973 and 998 K, it is apparently controlled by the lattice self-diffusion in the ODS matrix.

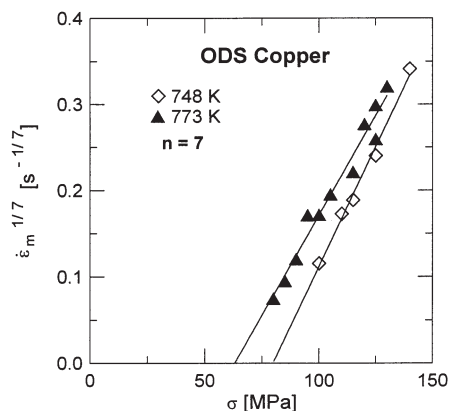


Fig. 5. Minimum creep strain rates $\dot{\epsilon}_m$ plotted against applied stress σ for 748 and 773 K in double linear $\dot{\epsilon}_m^{1/n}$ vs. σ co-ordinates; the true stress exponent $n = 7$.

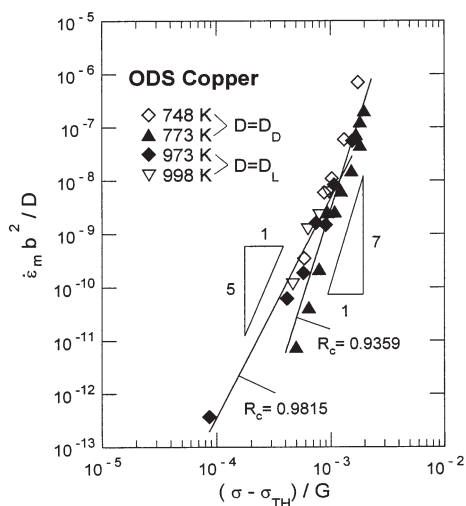


Fig. 6. Relations between $\dot{\epsilon}_m b^2 / D$ and $(\sigma - \sigma_{TH}) / G$. At temperatures 973 and 998 K, D_L is set for D and σ_{TH} is that estimated for $n = 5$. At temperatures 748 and 773 K, D_D is set for D and σ_{TH} is that estimated for $n = 7$.

In ODS alloys, the apparent activation energy of creep Q_c , defined as

$$Q_c = \left[\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_m}{\partial (-1/RT)} \right]_{\sigma}, \quad (5)$$

is usually higher or even much higher than the *true* activation energy of creep. When the creep is associated with the true threshold stress, this difference can be essentially explained by the σ_{TH}/G ratio decreasing with increasing temperature. This seems to be the case of the GlidCop Al-15 alloy as well, at least at temperatures 748 and 773 K. In fact, the $\dot{\epsilon}_m b^2 / D$, σ / G data points for various temperatures do not fit a single curve for any diffusion coefficient D (i.e. D_D or D_L). At any value of σ_{TH}/G the difference of $\dot{\epsilon}_m b^2 / D$ for two temperatures is associated with the contribution of the temperature dependence of the true threshold stress to the apparent activation energy of creep Q_c . The relations between $\dot{\epsilon}_m b^2 / D$ and σ / G for 748 K and 773 K, assuming dislocation core diffusion control ($D = D_D$), and for 973 K and 998 K, assuming lattice diffusion control ($D = D_L$), are shown in Fig. 7. It can be seen that the curve for 773 K is shifted to values of $\dot{\epsilon}_m b^2 / D_D$ higher than those for 748 K. Similarly, the curve for the temperature 998 K should

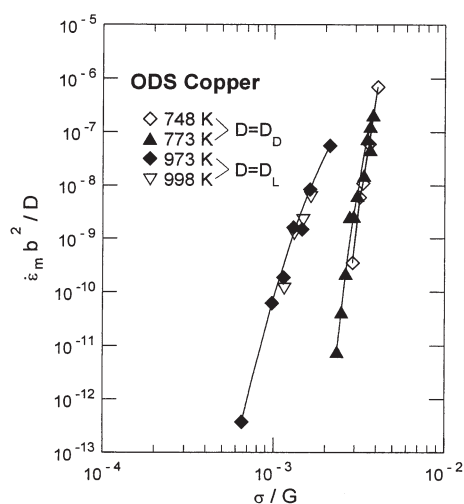


Fig. 7. The $\dot{\epsilon}_m b^2 / D$ data plotted against the σ / G ratio in double logarithmic coordinates.

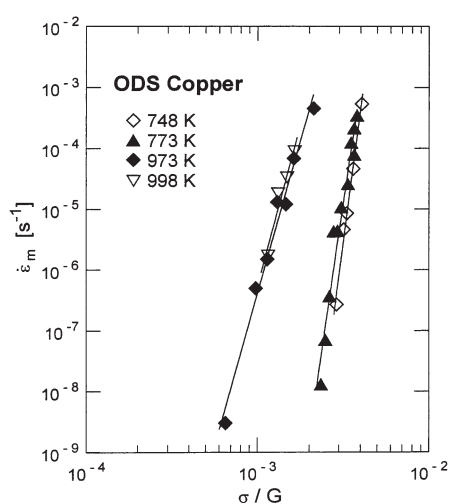


Fig. 8. Relations between $\dot{\epsilon}_m$ and σ / G in double logarithmic co-ordinates for all temperatures under consideration.

be shifted to the values of $\dot{\epsilon}_m b^2 / D_L$ higher than those for 973 K. But this is not the case, Table 2, for the reasons mentioned above.

For the temperatures 748 K and 773 K the apparent activation energy as estimated from the $\dot{\epsilon}_m$ vs. σ / G relations amounts to $312.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at σ / G equal to 3×10^{-3} (Fig. 8). The contribution to the apparent activation energy following from the temperature dependence of σ_{TH} , ΔQ_c^{th} expressed by Eq. (A7) in Appendix, for the same σ / G ratio as estimated from Fig. 7, amounts to $164.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Finally, the contribution to Q_c following from the temperature dependence of the shear modulus G , ΔQ_c^G , expressed by Eq. (A8) in Appendix, amounts to $14.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Thus $Q_c = \Delta H_D + \Delta Q_c^{th} + \Delta Q_c^G = 327.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. This value of Q_c is in excellent agreement with the value of $312.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ as obtained above for the apparent activation energy Q_c from $\dot{\epsilon}_m$ vs. σ / G relations.

From the expression Eq. (A9) in Appendix, it follows that the apparent stress exponent m_c is generally higher than the true stress exponent n and that it should increase with decreasing temperature, since σ_{TH} / G decreases with increasing temperature. For σ / G ratio equal to 3×10^{-3} , values of m_c equal to 28 and 21 follow from the $\dot{\epsilon}_m b^2 / D_D$ vs. σ / G relations (Fig. 7) for 748 and 773 K, respectively, while from the above mentioned expression – Eq. (A9) – values of m_c equal to 30.4 for 748 K and 18.2 for 773 K are obtained. The agreement between these two sets of m_c values is certainly very good.

As it can be seen from Fig. 7, an estimate of the contribution of ΔQ_c^{th} for temperatures 973 and 998 K cannot be made. However, in this respect, one result of the recent analysis of $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ creep data for copper strengthened with zirconia particles [16] is worth mentioning. At temperatures 923 and 973 K, at which the creep strain rate is lattice diffusion controlled, the difference between the apparent activation energy Q_c and the activation enthalpy of lattice self-diffusion in copper could be very well accounted for by the temperature dependence of the threshold stress σ_{TH} . There does not seem to be any reason of why at 973 and 998 K the situation in creep of the GlidCop Al-15 alloy – copper dispersion strengthened with alumina particles – should be different.

From the relation between $\dot{\epsilon}_m$ and σ at temperature 973 K (Fig. 1) for $\sigma = 40$ MPa, m_c equal to ~ 9.0 is obtained. On the other hand, from Eq. (A9) the apparent stress exponent $m_c = 8.8$ follows for the same applied stress and $\sigma_{\text{TH}} = 17.3$ MPa. Thus, at least for 973 K the apparent stress exponent as obtained from the experimental $\dot{\epsilon}_m(\sigma)$ data is in excellent agreement with that estimated by means of Eq. (A9). The difference between m_c and n can be again well accounted for in terms of the threshold stress concept.

3. Additional remark

The true threshold stress originates from attractive interaction of dislocations with fine incoherent alumina particles. However, it can be identified with the detachment stress σ_d , expressed by Eq. (2), only if the relaxation factor k_R is admitted to increase with increasing temperature [17] since the Orowan bowing stress is proportional to the shear modulus [18]. Unfortunately, the relaxation factor cannot be calculated from the first principles at present. Nevertheless, some considerations (e.g. Ref. [19]) suggest that the relaxation factor increasing with increasing temperature may be reasonably expected.

4. Summary and conclusions

The creep data for ODS copper – a GlidCop Al-15 alloy – reported by Broyles et al. are reanalysed applying the true threshold stress concept. The true threshold stress values are estimated using the linear extrapolation technique. The analysis leads to the following conclusions.

1. The true threshold creep behaviour occurs at all temperatures at which the (minimum) creep strain rates were measured, i.e. 748 and 773 K on one side and 973 and 998 K on the other one.

2. At temperatures 748 and 773 K the creep strain rate controlling process was identified with dislocation core diffusion in the copper matrix and the true stress exponent n of minimum creep strain rate was found close to 7. The difference between apparent activation energy of creep Q_c and the activation enthalpy ΔH_D

of dislocation core diffusion amounting to $164.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ was fully accounted for by the observed temperature dependence of both the true threshold stress and the shear modulus. Also the difference between the apparent stress exponent m_c and the true stress exponent n was fully explained in terms of the true threshold stress.

3. At temperatures 973 and 998 K, the creep strain rate was found to be controlled by the lattice self-diffusion in the alloy matrix; the true stress exponent n is close to 5. Because of deficiency of $\dot{\epsilon}_m(\sigma, T)$ creep data for the temperature 998 K, the apparent activation energy of creep, Q_c , could not be determined, and, thus, the contribution of the temperature dependences of σ_{TH} and G to Q_c could not be estimated. For 973 K the apparent stress exponent as obtained from the $\dot{\epsilon}_m(\sigma)$ data was found in a very good agreement with that estimated by means of Eq. (A9). Again, the difference between m_c and n can be well accounted for in terms of the true threshold stress concept.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Grant AV ČR No. S204 1001). The assistance of Ms. Eva Najvarová in manuscript preparation is appreciated.

Appendix

Combining the definition equation for the apparent activation energy Q_c , Eq. (5), with the creep equation – Eq. (3) – the following expression for Q_c is obtained

$$Q_c = \Delta H - \frac{nRT^2}{G} \left(\frac{G}{\sigma - \sigma_{\text{TH}}} \frac{d\sigma_{\text{TH}}}{dT} + \frac{n-1}{n} \frac{dG}{dT} \right), \quad (\text{A6})$$

where ΔH is enthalpy of the appropriate diffusion that controls the creep strain rate ($\Delta H = \Delta H_L$ for the lattice diffusion and $\Delta H = \Delta H_D$ for the dislocation core diffusion). The term

$$-\frac{nRT^2}{\sigma - \sigma_{\text{TH}}} \frac{d\sigma_{\text{TH}}}{dT} = \Delta Q_c^{\text{th}} \quad (\text{A7})$$

in Eq. (A6) represents the contribution to Q_c following from the temperature dependence of the true threshold stress σ_{TH} and the term

$$-\frac{RT^2}{G} (n-1) \frac{dG}{dT} = \Delta Q_c^G \quad (\text{A8})$$

represents a relatively small contribution to Q_c following from the temperature dependence of the shear modulus G .

Combining the definition equation for the apparent stress exponent m_c – Eq. (1) – with the creep equation – Eq. (3) – the following expression for m_c is obtained

$$m_c = \frac{n\sigma}{\sigma - \sigma_{TH}}. \quad (A9)$$

REFERENCES

- [1] BROYLES, S. E.—ANDERSON, K. R.—GROZA, J. R.—GIBELING, J. C.: Metall. Mater. Trans. A, 37A, 1996, p. 1217.
- [2] BROYLES, S. E.—ANDERSON, K. R.—GROZA, J. R.—GIBELING, J. C.: In: The Johannes Weertman Symposium. Eds.: Arsenault, R. J., Cole, D., Gross, T., Kostorz, T., Liaw, P. K., Parameswaran, S., Sizek, H. Warrendale, TEM 1996, p. 93.
- [3] GIBELING, J. C.: In: Creep Behavior of Advanced Materials for the 21st Century. Eds.: Mishra, S. R., Mukherjee, A. K., Linga Murthy, K. Warrendale, TMS 1999, p. 239.
- [4] RÖSLER, J.—ARZT, E.: Acta Metall. Mater., 38, 1990, p. 671.
- [5] ČADEK, J.—KUCHAŘOVÁ, K.—ZHU, S. J.: Kovove Mater., 38, 2000, p. 130.
- [6] ČADEK, J.—KUCHAŘOVÁ, K.—ZHU, S. J.: Kovove Mater., 39, 2001, p. 77.
- [7] ČADEK, J.—KUCHAŘOVÁ, K.—ZHU, S. J.: Kovove Mater., 39, 2001, p. 221.
- [8] KUCHAŘOVÁ, K.—ZHU, S. J.—ČADEK, J.: Kovove Mater., 40, 2002, p. 69.
- [9] ARZT, E.—WILKINSON, D. J.: Acta Metall., 34, 1986, p. 1893.
- [10] ARZT, E.—RÖSLER, J.: Acta Metall., 36, 1988, p. 1053.
- [11] MOHAMED, F. A.—PARK, K. T.—LAVERNIA, E. J.: Mater. Sci. Eng. A, A150, 1992, p. 21.
- [12] ČADEK, J.—OIKAWA, H.—ŠUSTEK, V.: Mater. Sci. Eng. A, A190, 1995, p. 9.
- [13] FROST, H. J.—ASHBY, M. F.: Deformation Mechanism Maps – The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics. Oxford, Pergamon Press 1982.
- [14] ČADEK, J.: Creep in Metallic Materials. Amsterdam, Elsevier 1988.
- [15] BALLUFFI, R. W.: Phys. Stat. Sol., 42, 1970, p. 11.
- [16] ČADEK, J.—KUCHAŘOVÁ, K.: Kovove Mater., 40, 2002, p. 133.
- [17] ČADEK, J.—KUCHAŘOVÁ, K.—ZHU, S. J.: Mater. Sci. Eng. A, A283, 2000, p. 172.
- [18] KOCKS, U. F.: Philos. Mag., 13, 1966, p. 541.
- [19] LI, Y.—NUTT, S. R.—MOHAMED, F. A.: Acta Mater., 45, 1997, p. 2607.

Received: 4.3.2002

PRÍPRAVA Cu/FeS NANOČASTÍČ MECHANOCHEMICKOU REDUKCIOU SULFIDU MEDI

PETER BALÁŽ¹, LASZLO TAKACS², JIANGZHONG JIANG³,
MAGDA LUXOVÁ¹, ERIKA GODOČÍKOVÁ¹, ZDENĚK BASTL⁴,
JAROSLAV BRIANČIN⁵

V práci sme študovali mechanochemickú redukciu sulfidu medi železom. Na analýzu povrchového zloženia, veľkosti a tvaru častíc vznikajúceho Cu/FeS nanokompozitu sa použili metódy XPS, REM, EDAX a metóda nízkoteplotnej adsorpcie dusíka. Nanočastice v produktoch redukcie sa skladajú z elementárnej medi a z hexagonálneho 2C-troilitu. Štúdium mechanizmu a kinetiky mechanochemickej reakcie pomocou magnetických meraní, rtg difraktometrie a Mössbauerovej spektroskopie ukázalo, že ide o komplikovaný proces pozostávajúci z transformácie sulfidov medi, syntézy kubického FeS a jeho premeny na hexagonálny 2C-troilit a vlastnej mechanochemickej redukcie sulfidu medi elementárnym železom. Analýza Cu/FeS nanočastíc ukázala, že ide o agregáty platničkového tvaru veľkosti desiatok mikrónov. Priemerná veľkosť nanočastíc medi je v závislosti od podmienok mletia v rozmedzí 10–25 nanometrov.

PREPARATION OF Cu/FeS NANOPARTICLES BY MECHANOCHEMICAL REDUCTION OF COPPER SULPHIDE

The mechanochemical reduction of copper sulphide with elemental iron was studied. The methods of XPS, SEM, EDX, and low temperature nitrogen sorption were used to analyse the surface composition and the composite particles formed from elemental copper

¹ Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic

² University of Maryland Baltimore County, Department of Physics, Baltimore, Maryland 21250, USA

³ Department of Physics, Building 307, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark

⁴ Academy of Sciences of the Czech Republic, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, 182 23 Praha 8, Czech Republic

⁵ Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 043 57 Košice, Slovak Republic

and hexagonal 2C-troilite. The study of the mechanism and kinetics of the mechanochemical reaction by magnetic measurements, XRD and Mössbauer spectroscopy has revealed the details of the process.

The transformations of copper sulphide, the synthesis of cubic FeS and its transformation to the hexagonal form are associated with the primary mechanochemical reduction of copper sulphide by elemental iron. Platelets of Cu/FeS nanoparticles are formed as aggregates, tenths of micrometers in diameter. However, the average grain size of the freshly formed copper is between 10 and 25 nanometers depending on the milling conditions.

Key words: copper, iron sulphide, nanoparticle, mechanochemical reduction

1. Úvod

Intenzívne mletie patrí medzi progresívne postupy aplikované pri príprave nanokryštalických materiálov. Tejto problematike sa venovalo mnoho prehľadných článkov [1–11].

Proces intenzívneho mletia rôznych anorganických solí v zmesiach s redukujúcimi kovmi sa aplikoval na prípravu zaujímavých a perspektívne použiteľných materiálov. Tieto, tzv. mechanochemické oxidačno-redukčné reakcie je možné znázorniť zjednodušenou všeobecnou rovnicou



kde Me_1 je kov (všeobecne), Me_2 je redukujúci prvok (Ca, Zn, Ti, Zr, Ta, C, B, Cr, Gd, Er, Sm, V, Al, Mn, Fe, Si), X je kyslík, chlór, síra.

V citovaných prehľadoch sa považuje za prvú prácu mechanická redukcia oxidu medi vápnikom za tvorby nanokryštalickej medi [12], avšak už v r. 1974 je možné v literatúre nájsť zmienku o redukcii SnO_2 uhlíkom, volfrámom, kremíkom a hliníkom [13]. Väčšina prác sa venuje mechanochemickej redukcii oxidov a v poslednom čase tiež chloridov.

Možnosť mechanochemickej redukcie vybraných sulfidov sa študovala v práci [14]. Autori venovali pozornosť sulfidom Fe, W, Mo, Cu, Co, Pb a Zn aplikáciou štandardného mlecieho testu (24 hodín, atmosféra Ar). Analýzou kinetiky a mechanizmu mechanochemickej redukcie sa nezaoberali.

Cieľom tejto práce je štúdium mechanizmu a kinetiky mechanochemickej redukcie sulfidu medi elementárnym železom. Táto reakcia, v zjednodušenom zápise



je charakterizovaná negatívnou hodnotou Gibbsovej energie ($\Delta G = -16$ kJ pri 25°C) [15], a je teda termodynamicky možná. Pribeh reakcie tak ovplyvňujú len kinetické parametre. Mechanizmus a kinetika reakcie (2), ako aj vlastnosti vzniknutého Cu/FeS nanokompozitu sa skúmajú metódami rtg difrakcie, Mössbauerovej, XPS a EDX spektroskopie, ako aj metódami analýzy veľkosti povrchu a morfológie častíc.

2. Experimentálna časť

Priebeh mechanochemickej redukcie sme sledovali v reakčnej zmesi, pozostávajúcej z práškov $\text{Cu}_{1,86}\text{S}$ (veľkosť častíc $< 200 \mu\text{m}$) a Fe (Johnson-Matthey, veľkosť častíc $< 100 \mu\text{m}$) v stechiometrickom zložení podľa reakcie (2) s celkovou hmotnosťou 3 g. Sulfid medi ($\text{Cu}_{1,86}\text{S}$) sa pripravil vysokoteplotnou (1300°C) reakciou medzi elementárnou meďou a sírou v kremennej trubici v argónovej atmosfére [16].

Vzorky sa mleli v planetárnom mlyne PULVERISETTE 6 (Fritsch, Nemecko) v komore z karbidu volfrámu s objemom 250 ml s mlecími guľôčkami (50 ks) z karbidu volfrámu s priemerom 10 mm v inertnej atmosfére (argón) pri otáčkach mlyna $300\text{--}550 \text{ min}^{-1}$.

Rtg difrakčné merania sa uskutočnili použitím difraktometra Philips X'Pert v režime: $-\Theta - \Theta$ geometria; pri použití $\text{CuK}\alpha$ žiarenia. Rtg difrakčné čiary sme identifikovali porovnaním nameraných difraktogramov s údajmi JCPDS databázy. Stupeň konverzie α sme definovali nasledovne:

$$\alpha = \frac{I_{\text{Cu}}}{I_{\text{Cu}} + I_{\text{Fe}}} \cdot 100 [\%], \quad (3)$$

kde I_{Cu} a I_{Fe} sú intenzity difrakčných čiar $\text{Cu}_{d=2,088} [100]$ a $\text{Fe}_{d=2,030} [100]$. Veľkosť častíc sme vypočítali podľa Scherrerovho vzťahu.

Mössbauerove spektrá sa merali pri laboratórnej teplote pomocou konvenčného spektrometra s konštantným zrýchlením za použitia 50 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ zdroja γ -žiarenia. Izomerné posuvy sú vyjadrené vo vzťahu k α -Fe posuvu pri laboratórnej teplote.

Fotoelektrónové spektrá sa nasníмали na spektrometri VG ESCA 3 MKII (VG Scientific, Veľká Británia) s vákuom $< 10^{-6}$ Pa. Na excitáciu elektrónov sa použilo žiarenie $\text{AlK}\alpha$ (1486,6 eV). Spektrometer pracoval v režime konštantnej transmisie analyzátora s transmisnou energiou 20 eV. Plochu píku sme vyhodnotili po odčítaní nelineárneho pozadia podľa Shirleyho [17]. Na výpočet hodnôt atomárnych pomerov sme intenzity korigovali na fotoionizačné prierezy vypočítané podľa Scofielda [18]. Závislosť stredných voľných dráh fotoelektrónov od kinetickej energie sme vypočítali postupom podľa Seaha a Dencha [19]. Hodnoty väzbových energií E_B sme určili s presnosťou $\pm 0,2$ eV. Prekrývajúce sa spektrálne čiary sme rozložili do jednotlivých zložiek pomocou modifikovanej verzie fitovacieho programu Hughesa a Sextona [20].

Merný povrch S_A sme stanovili metódou BET použitím analyzátora GEMINI 2360 (Micromeritics, USA) pri nízkotepelnej adsorpcii dusíka.

REM snímky a EDX kvalitatívne prvkové analýzy sme nasníмали na rastrovacom elektrónovom mikroskope BS-300 (TESLA, Brno) a na prístroji EDS-L7200/60 (Philips, Holandsko).

3. Výsledky a diskusia

3.1 Štúdium podmienok mechanochemickej redukcie

V prvej sérii experimentov sme skúmali vplyv vybraných parametrov ovplyvňujúcich priebeh mletia. Skúmal sa vplyv rýchlosti otáčok mlyna (n_1), mólového pomeru železo : sulfid medi (n_2) a pomeru hmotností mlecích guľôčok a vsádzky materiálu do mlyna (n_3) na špecifický povrch produktov mechanochemickej redukcie, ako aj na stupeň konverzie definovaný vzťahom (3).

Výsledky sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1. Závislosť špecifického povrchu produktov (S_A) a stupňa konverzie α od rýchlosti otáčok mlyna (n_1), mólového pomeru Fe:Cu₂S (n_2) a pomeru hmotností mlecej náplne a vsádzky reaktantov do mlyna (n_3); čas mletia 10 min

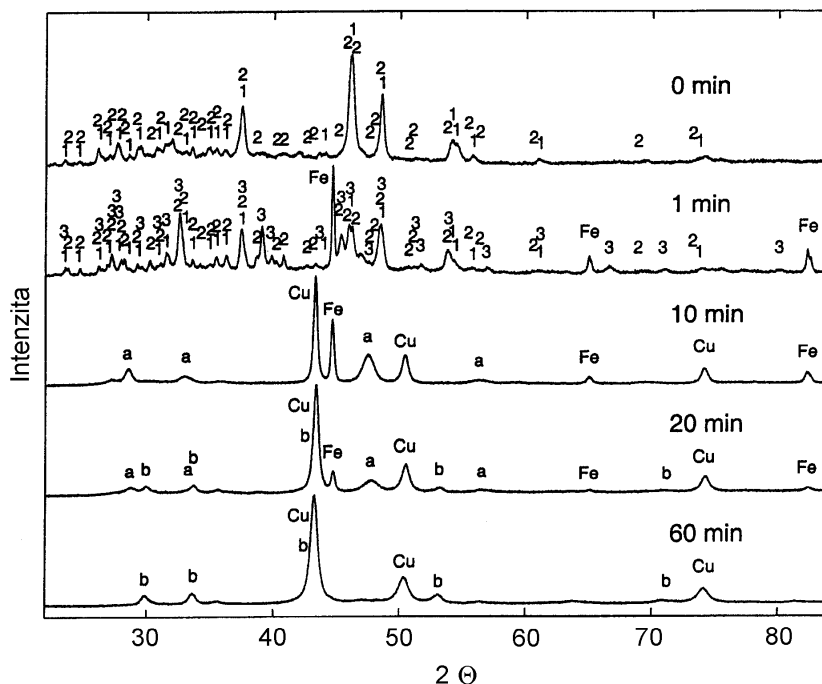
Table 1. Dependence of specific surface area (S_A) and conversion degree (α) on the rotation speed of the mill (n_1), the molar ratio of Fe:Cu₂S (n_2) and the weight ratio of milling balls to the reactant mass (n_3); the milling time: 10 min

Premenný parameter	S_A [m ² ·g ⁻¹]	α [%]	Konštantný parameter
n_1 [min ⁻¹]			$n_2 = 1,0$
300	0,20	21	$n_3 = 120$
350	0,22	38	
400	0,35	62	
450	0,23	66	
500	0,19	77	
550	0,19	83	
n_2 [-]			$n_1 = 400 \text{ min}^{-1}$
1,0	–	62	$n_3 = 120$
1,1	–	51	
1,2	–	51	
1,3	–	50	
1,4	–	50	
n_3 [-]			$n_1 = 400 \text{ min}^{-1}$
72	–	26	$n_2 = 1,0$
216	–	49	
120	–	62	

Z výsledkov vyplýva, že stupeň konverzie mechanochemickej redukcie je priaznivo ovplyvňovaný rýchlosťou otáčok mlyna n_1 . Hodnoty špecifického povrchu pritom prechádzajú maximom pri $n_1 = 400 \text{ min}^{-1}$. Pokles jeho hodnôt pri $n_1 > 400$

min^{-1} je pravdepodobne dôsledkom nástupu agregáčnych efektov. V intervale študovaných hodnôt mólového pomeru Fe : Cu_2S (n_2) a pomeru hmotností mlecích guľôčok a vsádzky do mlyna (n_3) sa najvyššie hodnoty stupňa konverzie α dosiahli pri $n_2 = 1,0$ a $n_3 = 120$.

Pre následné štúdium mechanizmu mechanochemickej redukcie sme zvolili hodnoty $n_1 = 400 \text{ min}^{-1}$ a $n_2 = 120$. Dôvodom voľby uvedenej hodnoty parametra n_1 bol maximálny povrch reakčnej zmesi a nie príliš vysoká hodnota stupňa konverzie, ktorá umožnila širokú variáciu času mletia ako základného parametra pre štúdium kinetiky procesu.



Obr. 1. Rtg záznamy východiskového sulfidu medi (0 min) a produktov mechanochemickej redukcie (1–60 min): 1 – djurleite $\text{Cu}_{1,94}\text{S}$ (JCPDS 23-0959), 2 – chalkozín Cu_2S (JCPDS 23-0961), 3 – sulfid medi $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ (JCPDS 41-0959), a – sulfid železa FeS (JCPDS 23-1123), b – sulfid železa, troilit FeS (JCPDS 75-0602).

Fig. 1. XRD patterns of starting copper sulphide (0 min) and products of mechanochemical reduction (1–60 min). The lines: 1 – djurleite, $\text{Cu}_{1,94}\text{S}$ (JCPDS 23-0959), 2 – chalcocite, Cu_2S (JCPDS 23-0961), 3 – tetragonal copper sulphide, $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ (JCPDS 41-0959), a – cubic iron sulphide, FeS (JCPDS 23-1123), b – hexagonal iron sulphide, troilite, FeS (JCPDS 75-0602) and metals copper (Cu) and iron (Fe) are marked.

3.2 Rtg fázová analýza produktov mechanochemickej redukcie

Mechanochemická redukcia sulfidu medi železom je komplikovaným viacstupňovým procesom, ktorý pozostáva:

- z transformácie sulfidov medi,
- z vlastnej mechanochemickej redukcie sulfidov medi železom,
- z transformácie kubického pyrotínu na jeho hexagonálnu formu.

Produkty mechanochemických premien sa podrobne analyzovali metódou rtg difraktometrie (obr. 1). Už po jednej minúte mletia klesá medzi sulfidmi medi relatívne zastúpenie djurleitu $\text{Cu}_{1,94}\text{S}(1)$ a narastá zastúpenie chalkozínu $\text{Cu}_2\text{S}(2)$. V produktoch mletia sa objavuje nová fáza $\text{Cu}_{1,81}\text{S}(3)$, pričom z podrobného štúdia JCPDS záznamov sa nevyklučuje ani prítomnosť ďalšej fázy Cu_2S . Ukázalo sa, že k vlastnej konverzii sulfidov medi dochádza už po štyroch minútach mletia. Po desiatich minútach sa na rtg zázname nachádzajú len reflexy nezreagovaného Fe a produktov reakcie – elementárnej Cu a kubického FeS. Aplikácia dvadsaťminútového mletia a vyšších časov ukončuje proces mechanochemickej redukcie transformáciou kubického FeS na troilit, hexagonálnu modifikáciu FeS.

3.3 Mössbauerova analýza produktov transformácie železa

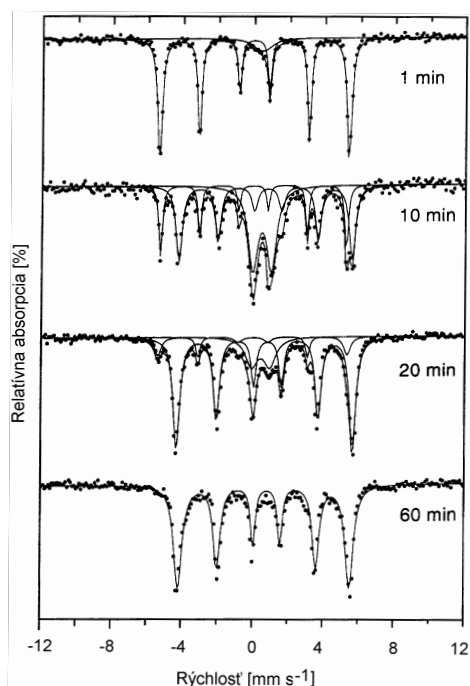
Mössbauerove spektrá sú uvedené spolu s parametrami získanými ich spracovaním na obr. 2 a v tab. 2.

V spektrách prevládajú dva vzájomne sa prekrývajúce sextety s paramagnetickým dubletom v ich strede. Parametre prvého sextetu (sextet 1) zodpovedajú elementárnemu železu. Jeho relatívne zastúpenie v produktoch reakcie klesá (obr. 3), čo korešponduje s priebehom mechanochemickej redukcie. Druhý sextet (sextet 2)

Tabuľka 2. Mössbauerove parametre produktov mechanochemickej redukcie sulfidu medi železom: H – magnetické pole [T], IS – izomérny posun [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$], QS – kvadrupólové štiepenie [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]

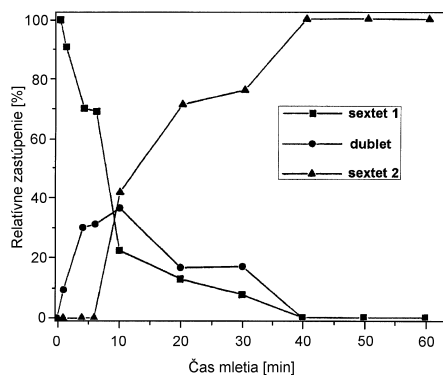
Table 2. Mössbauer parameters of the products of mechanochemical reduction of copper sulphide with iron: H – magnetic field [T], IS – isomeric shift [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$], QS – quadrupole splitting [$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$]

Čas mletia [min]	Parameter								
	sextet 1			sextet 2			dublet		
	H	IS	QS	H	IS	QS	H	IS	QS
1	33,21	0,00	0,00	–	–	–	–	0,44	0,38
10	32,61	–0,02	0,00	30,37	0,75	–0,07	–	0,48	1,05
20	33,24	–0,02	–0,01	30,87	0,76	–0,08	–	0,44	1,04
60	–	–	–	30,05	0,75	–0,08	–	–	–



Obr. 2. Mössbauerove spektrá vzoriek po mechanochemickej redukcii sulfidu medi železom (časy mletia sú uvedené na záznamoch).

Fig. 2. Mössbauer spectra of samples after mechanochemical reduction of copper sulphide (Cu_2S) with iron (milling times are marked at patterns).



Obr. 3. Relatívne zastúpenie Mössbaueroých subspektier v závislosti od času mletia.

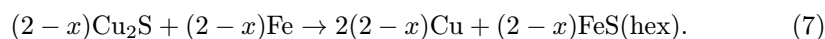
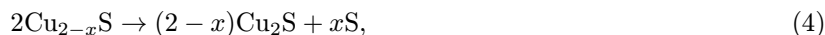
Fig. 3. Relative intensities of the Mössbauer spectra as a function of milling time.

prevláda pri vyšších časoch mletia a jeho parametre sú typické pre sulfidy železa. Dublet v centrálnej časti spektier je pravdepodobne dôsledkom neusporiadaného stavu v štruktúre sulfidu železa. Avvakumov [21] pozoroval prechod sextet \rightarrow dublet ako dôsledok mechanického porušenia submriežky železa pri aktivácii pyrotínu (sulfidu železa). Toto môže byť vysvetlením pre dublet pozorovaný v našich experimentoch. Jeho parametre nevyklučujú prítomnosť dvojmocného alebo trojmocného železa v sulfidoch [22].

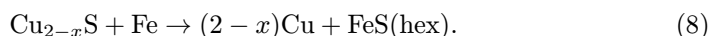
3.4 Mechanizmus a kinetika mechanochemickej redukcie

Na základe výsledkov rtg fázovej analýzy a Mössbauerovej spektroskopie je možné celkový proces mechanochemickej redukcie sulfidu medi železom opísať sú-

borom rovníc zahŕňajúcich rozklad sulfidu medi (4), syntézu kubického sulfidu železa (5) a jeho polymorfnú premenu na hexagonálnu formu (6) a vlastnú redukciu sulfidu medi (7):



Sumáciou rovníc (4)–(7) dostávame výslednú rovnicu (8) opisujúcu sumárny proces mechanochemickej redukcie sulfidu medi:



Kinetika polymorfnej premeny sulfidov železa prebiehajúca podľa rovnice (6) bola sledovaná na základe analýzy intenzity vybraných reflexov na rtg záznamoch produktov mechanochemickej redukcie [23]. Časový priebeh tejto premeny je znázornený na obr. 4. V časoch reakcie do 10 minút sa FeS nachádza výlučne vo svojej kubickej forme. Pri vyšších časoch dochádza k jeho premene na hexagonálnu formu FeS, tzv. 2C-troilit. Táto fáza je jedinou formou sulfidov železa v produktoch mletia pri časoch 40 minút a vyšších.

Štruktúra sulfidov železa je komplikovaná, pretože tieto zlúčeniny majú tendenciu tvoriť nestechiometrické zlúčeniny [24]. Tieto zlúčeniny, všeobecne nazývané pyrotíny, majú NiAs štruktúru, v ktorej atómy síry tvoria tesne usporiadané vrstvy a atómy železa obsadzujú oktaedrické polohy medzi vrstvami síry. Všetky oktaedrické polohy sú obsadené pri troilite, zatiaľ čo pri ostatných pyrotínoch sú niektoré polohy pre Fe-atómy prázdne [25].

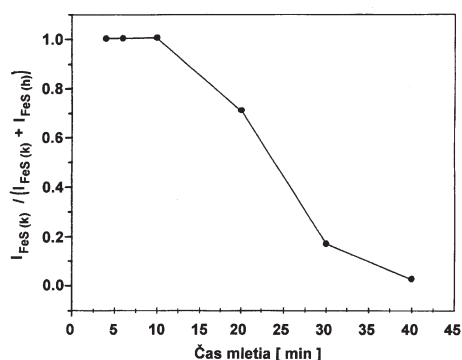
Zatiaľ čo kubický FeS je metastabilnou formou a je paramagnetický, 2C-troilit je antiferomagnetikom a patrí medzi stabilné formy sulfidov železa [26]. Rozdiely v stabilite a magnetických vlastnostiach môžu byť vysvetlením priebehu polymorfnej premeny na obr. 4 a relatívneho zastúpenia paramagnetického dubletu na obr. 3.

Kinetika mechanochemickej redukcie sulfidu medi bola hodnotená pomocou Avramiho rovnice [27]

$$-\ln(1-x) = kt^n, \quad (9)$$

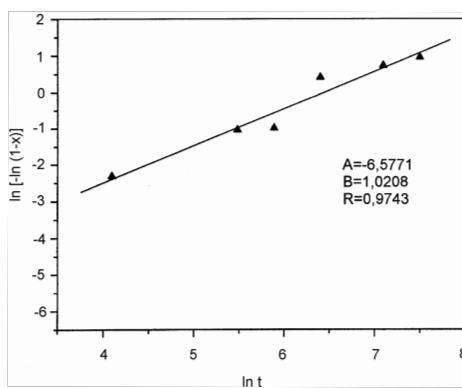
kde x je zastúpenie Fe v produktoch mechanochemickej reakcie, vypočítané z Mössbauerových meraní, k je rýchlostná konštanta reakcie, t je čas mletia, n je poriadok reakcie.

Rovnica (9) našla široké uplatnenie pri opise kinetiky heterogénnych procesov a všeobecne sa aplikuje pre nukleáciu a rast zárodok novej fázy.



Obr. 4. Závislosť $I_{\text{FeS}(k)} / (I_{\text{FeS}(k)} + I_{\text{FeS}(h)})$ od času mletia.

Fig. 4. $I_{\text{FeS}(k)} / (I_{\text{FeS}(k)} + I_{\text{FeS}(h)})$ vs. milling time.



Obr. 5. Závislosť $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln t$ ilustrujúca aplikáciu Avramiho rovnice pre výpočet poriadku reakcie.

Fig. 5. $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln t$ plot illustrating the application of Avrami equation for the calculation of the reaction order.

Transformácia rovnice (9) na tvar

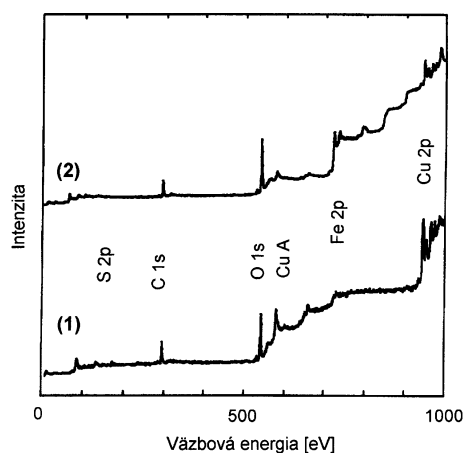
$$\ln[-\ln(1-x)] = \ln k + n \ln t \quad (10)$$

umožnila zo smernice závislosti $\ln[-\ln(1-x)]$ vs. $\ln t$ vypočítať hodnotu poriadku reakcie $n = 1,021$ (obr. 5). Táto hodnota podľa Sakoviča [28] poukazuje na chemickú reakciu ako riadiaci (rýchlosť určujúci) dej mechanochemickej redukcie sulfidu medi železom.

3.5 Povrchová analýza produktov reakcie

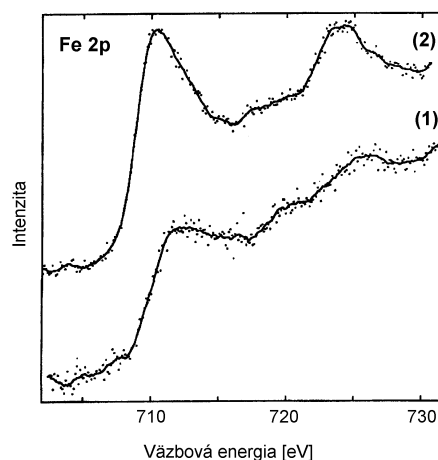
Prítomnosť prvkov v povrchovej vrstve produktov mechanochemickej redukcie sulfidu medi železom mletých 1 min (1) a 60 min (2) je prezentovaná vo forme prehľadného XPS spektra na obr. 6. Okrem medi a železa je možné identifikovať aj kontaminačný uhlík a kyslík, ktoré sú prítomné pravdepodobne v dôsledku adsorpcie CO_2 zo vzduchu.

$\text{Fe}2p$ spektrá namerané v režime vysokého rozlíšenia ($E_B = 700\text{--}930$ eV) na identifikáciu oxidačných stavov železa v povrchovej vrstve sú zobrazené na obr. 7. V povrchovej vrstve produktov reakcie mletých 1 min je už prítomné dvojmocné železo ($E_B = 711,2$ eV), pričom elementárne železo nebolo identifikované. Po 60 min mletia v povrchovej vrstve produktov reakcie je taktiež identifikované charakteristickými výraznými píkmi pri $E_B = 710,1$ eV ($\text{Fe}2p_{3/2}$) a pri $E_B = 723,5$ eV



Obr. 6. XPS prehľadné spektrum produktov mechanochemickej redukcie sulfidu medi mletých 1 min (1) a 60 min (2).

Fig. 6. Survey XPS spectrum of products of mechanochemical reduction of copper sulphide, milled for 1 min (1) and 60 min (2).



Obr. 7. Fe2p spektrum produktov mechanochemickej redukcie sulfidu medi mletých 1 min (1) a 60 min (2).

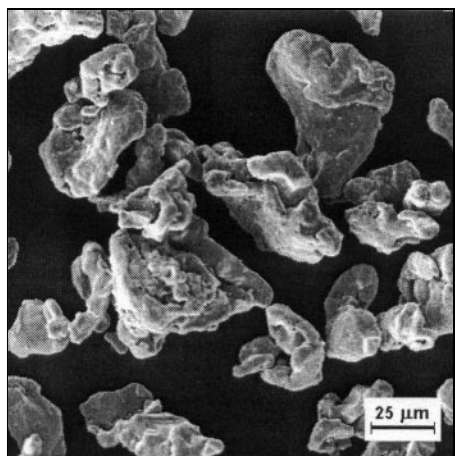
Fig. 7. XPS Fe2p spectrum of products of mechanochemical reduction of copper sulphide, milled for 1 min (1) and 60 min (2).

(Fe2p_{1/2}) dvojmocné železo s tým rozdielom, že v porovnaní s produktmi reakcie po 1 min mletia sa obsah (Fe²⁺) dvojmocného železa zvýšil. Pík pri $E_B = 710,1$ eV v súlade s tabelárnymi hodnotami zodpovedá FeS.

V práci [29] boli pre daný systém študované fotoelektrónové spektrá medi. Štúdium spektier ukázalo, že po 60 minútach mletia je možné v povrchových vrstvách produktov mechanochemickej redukcie identifikovať elementárnu meď.

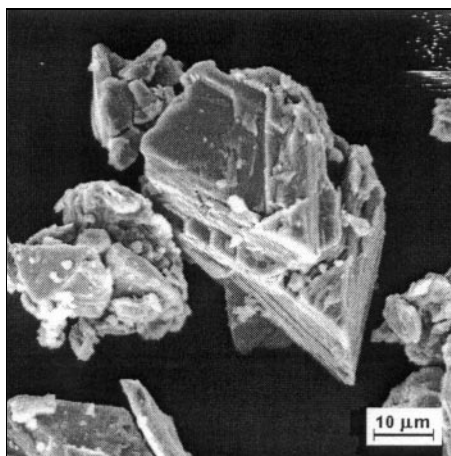
Mechanochemická redukcia sulfidu medi je sprevádzaná okrem zmeny povrchového zloženia aj zmenou tvaru a veľkosti častíc. Morfológia prekursorov mechanochemickej reakcie (sulfid medi, elementárne železo), ako aj jej produktov (nanočastice Cu/FeS) je ilustrovaná na obr. 8–10a.

Elementárne železo (obr. 8) pozostáva z modulárnych častíc nepravidelného tvaru s rozmermi rádo vo 20–80 mikrometrov. Častice sulfidu medi na obr. 9 sú reprezentované angulárnym tvarom, pre ktorý sú charakteristické ostré hrany a drsné polyedrické formy. Rozmer týchto častíc je rádo vo niekoľko desiatok mikrometrov. Zatiaľ čo obidva prekursorov mechanochemickej redukcie predstavujú monolitné častice, mikroskopická analýza produktov reakcie svedčí o tvorbe agregovaných platničkových útvarov veľkosti 50–150 μm , ktorých analýza pri ďalšom zväčšení (obr. 10a) ukazuje, že pozostávajú z primárnych zŕn často rozmerov menších, ako je 5 mikrometrov.



Obr. 8. REM snímok prekursoru mechanochemickej redukcie (8): elementárne Fe.

Fig. 8. SEM micrograph of mechanochemical reduction (8) precursor: elemental Fe.



Obr. 9. REM snímok prekursoru mechanochemickej redukcie (8): sulfid medi.

Fig. 9. SEM micrograph of mechanochemical reduction (8) precursor: copper sulphide.

Metódou rtg sa zistilo, že veľkosť kryštálov železa poklesla v priebehu mechanochemickej redukcie zo 105 nm pri vzorke mletej 1 minútu na 44 nm pri vzorke mletej 20 minút, pričom tento pokles bol maximálny počas prvých desiatich minút reakcie. Priemerná veľkosť zŕn vznikajúcej elementárnej medi bola 25 nm, pričom v priebehu mechanochemickej redukcie poklesla až na hodnotu 10 nm.

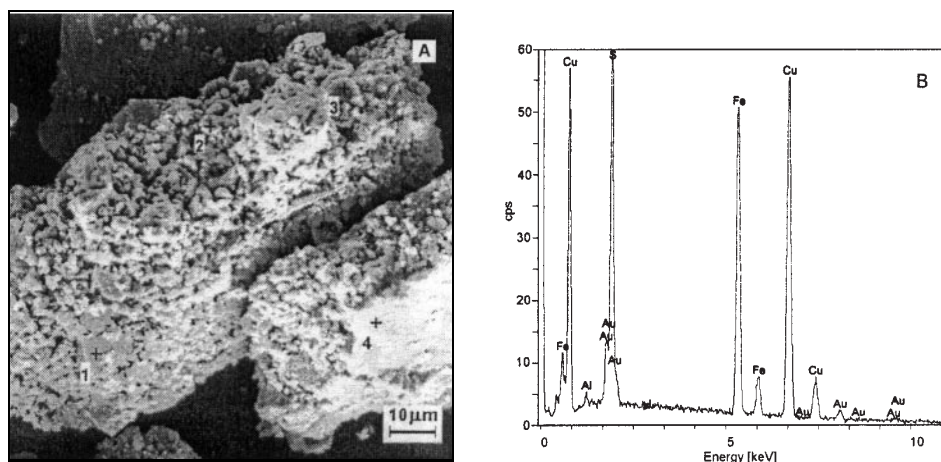
EDX analýza povrchu produktu mechanochemickej redukcie (obr. 10b – bod 2) ukázala, že vždy boli prítomné železo, síra a meď. V konfrontácii s rtg kvalitatívnou analýzou a vypočítanými hodnotami veľkosti častíc možno konštatovať, že ide o nanočastice Cu/FeS.

4. Záver

Zo štúdia mechanochemickej redukcie sulfidu medi elementárnym železom je možné vyvodiť tieto závery:

1. Proces mechanochemickej redukcie sa skladá z niekoľkých vzájomne sa prekrývajúcich čiastkových procesov, ako sú: vzájomná transformácia sulfidov medi, syntéza kubického FeS a jeho premena na hexagonálny 2C-troilit a vlastná mechanochemická redukcia sulfidu medi elementárnym železom za tvorby Cu/FeS nanočastíc.

2. Kinetiku mechanochemickej redukcie je možné opísať Avramiho rovnicou pre nukleáciu a rast zárodokovej fázy. Experimentálne zistená hodnota poriadku



Obr. 10. a) REM snímok produktov mechanochemickej redukcie (8): nanočastice Cu/FeS, b) EDX spektrum z bodu 2 na obr. 10a.

Fig. 10. a) SEM micrograph of products of mechanochemical reduction (8): nanoparticles Cu/FeS, b) EDX elemental microanalysis from point 2 of Fig. 10a.

redukcie ($n = 1,021$) poukazuje na chemickú reakciu ako na riadiaci dej.

3. Produktom mechanochemickej redukcie sú Cu/FeS nanočastice pozostávajúce z platničkových agregátov primárnych častíc. Zatiaľ čo primárne častice sú veľké niekoľko mikrometrov, veľkosť agregátov je 50–150 μm . Priemerná veľkosť nanočastíc medi je 10–25 nm, v závislosti od podmienok mechanochemickej redukcie.

Podakovanie

Autori práce si dovoľujú poďakovať Slovenskej vedeckej grantovej agentúre VEGA (grant 2/2103/22) za finančnú pomoc. Práca vznikla za čiastočnej podpory americkej grantovej agentúry NSF (grant DMR-9712141).

LITERATÚRA

- [1] SCHAFFER, G. B.—McCORMICK, P. G.: *Materials Forum*, 16, 1992, s. 91.
- [2] KOCH, C. C.: *Nanostr. Mater.*, 2, 1993, s. 109.
- [3] SURYANARAYANA, C.: *Bull. Mater. Sci.*, 17, 1994, s. 307.
- [4] GLEITER, H.: *Z. Metallk.*, 86, 1995, s. 78.
- [5] SURYANARAYANA, C.: *Int. Mater. Rev.*, 40, 1995, s. 41.
- [6] McCORMICK, P. G.: *Mater. Trans.*, 36, 1995, s. 161.
- [7] MATTEAZZI, P.—Le CÄER, G.—MOCELLIN, A.: In: *Ceramics: Charting the Future*. Red.: Vincenzini, P. Rome, Techna 1995, s. 1481.
- [8] TAKACS, L.: In: *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*. Red.: Suryanarayana, C. Warrendale, TMS 1996, s. 453.

- [9] MURTY, B. S.—RANGANATHAN, S.: *Int. Mater. Rev.*, 43, 1998, s. 101.
- [10] SURYANARAYNA, C.: *Progr. Mater. Sci.*, 46, 2001, s. 1.
- [11] TAKACS, L.: *Progr. Mater. Sci.*, 47, 2002, s. 355.
- [12] SCHAFFER, G. B.—McCORMICK, P. G.: *Scripta Metall.*, 23, 1989, s. 835.
- [13] BUTJAGIN, P. J.—AVVAKUMOV, E. G.—STRUGOVA, L. I. a i.: *Žur. fiz. chimiji*, 12, 1974, s. 3009.
- [14] MATTEAZZI, P.—Le CAËR, G.: *Mater. Sci. Engn. A*, 156, 1992, s. 229.
- [15] HAVLÍK, T.—KAMMEL, R.: *Chemical Papers*, 89, 1995, s. 603.
- [16] NOWAK, P.—POMIANOWSKI, A.: *Colloid. Surf.*, 41, 1989, s. 15.
- [17] SHIRLEY, D. A.: *Phys. Rev. B*, 5, 1972, s. 4709.
- [18] SCOFIELD, J. A.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, 1976, s. 129.
- [19] SEAH, M. P.—DENCH, W.: *Surf. Interface Anal.*, 1, 1979, s. 2.
- [20] HUGHES, A. E.—SEXTON, B. A.: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 46, 1988, s. 31.
- [21] AVVAKUMOV, E. G.: *Mechaničeskije metody aktivaciji chimičeskich processov. Novosibirsk, Nauka 1986.*
- [22] MARFUNIN, A. S.—MKRTČJAN, A. R.: *Geochimija*, 10, 1967, s. 1094.
- [23] BALÁŽ, P.—TAKACS, L.—JIANG, J. Z.—SOIKA, V.—LUXOVÁ, M.: *Mater. Sci. Forum*, 386-388, 2002, s. 257.
- [24] BALÁŽ, P.: *Extractive Metallurgy of Activated Minerals. Amsterdam, Elsevier 2000.*
- [25] SHUEY, R. T.: *Semiconductors Ore Minerals. Amsterdam, Elsevier 1975.*
- [26] VAUGHAN, D. J.—CRAIG, J. R.: *Mineral Chemistry of Metal Sulfides. Cambridge, Cambridge University Press 1978.*
- [27] AVRAMI, M.: *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, s. 1103.
- [28] SAKOVIČ, G. V.: *Uč. zap. Tomskovo univ., Chimija*, 26, 1955, s. 103.
- [29] BALÁŽ, P.—GODOČÍKOVÁ, E.—BOLDIŽÁROVÁ, E.—LUXOVÁ, M.—BASTL, Z.—JIANG, J.: *Czech. J. Phys.*, 52, 2002, s. A65.

Rukopis dodaný: 6.12.2001
Rukopis upravený: 26.2.2002