

На правах рукописи



Цзи Пугуан

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и  
композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Научный руководитель: Толочко Олег Викторович  
доктор технических наук,  
профессор кафедры технологии и исследования  
материалов ФГБОУ ВПО «СПбГПУ»

Официальные оппоненты: Смирнов Владимир Михайлович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Химия твердого тела» ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»

Андреев Владимир Александрович, кандидат технических наук, зам.ген.директора по производству и науке ООО «Промышленный центр «Матекс-СПФ»»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого»

Защита состоится «5» декабря 2013 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан « 1 » ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук



Климова О.Г.

### **Актуальность работы.**

Медь, ее соединения и сплавы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Сочетание высокой электрической проводимости и прочностных свойств делает медные сплавы незаменимыми материалами для электротехники и сварочного производства, в частности, для изготовления электродов контактной сварки, токоподводящих наконечников электродуговой сварки, сопел плазменных горелок, электрических контактов и т. д. Для применения в данной области материалу необходимы высокие прочность, жаропрочность, износостойкость, твердость при одновременно высоких значениях электро- и теплопроводности, что является достаточно сложной задачей. При обычных методах легирования требования повышения жаропрочности и сохранения высокой электропроводности вступают в противоречие. Следствием этого является то, что легированные сплавы с электропроводностью не ниже 80% от электропроводности чистой меди характеризуются максимальным значением соотношения прочности сплава к прочности матричного металла при температурах порядка 0,5-0,6  $T_{пл}$ . При более высоких температурах это отношение падает столь резко, что уже около 700°C ( $\approx 0,7 T_{пл}$ ) легированные сплавы не имеют преимуществ по прочности перед чистой медью. Поэтому в настоящее время все более широкое применение находят дисперсно-упрочненные композиционные материалы на основе меди, получаемые методами порошковой металлургии. Такие сплавы сохраняют сочетание высоких механических свойств и электропроводности вплоть до температур, близких к температуре плавления матрицы. В последние годы появились работы, посвященные новым композиционным материалам на основе цветных металлов дисперсно-упрочненных детонационными алмазами (ДНА). Уникальное сочетание рекордных значений твердости, теплопроводности и химической стойкости ДНА наряду с коммерческой доступностью делают этот материал одним наиболее из привлекательных упрочняющих компонентов в композиционных материалах, в том числе для электротехнических применений.

Материалы, дисперсно-упрочненные оксидной фазой, в частности оксидом алюминия, обычно получают методами механического легирования и внутреннего окисления, что требует длительных, технологически сложных окислительно-восстановительных отжигов, что существенно увеличивает стоимость продукта. В связи с этим актуальным является поиск альтернативных путей получения рассматриваемых материалов, в качестве которых может быть предложен метод термохимического синтеза из водных растворов солей, позволяющий получить мелкодисперсные однородные порошковые композиции, благодаря смешению компонентов в растворе на атомарном уровне.

В целом, повышение комплекса физико-механических характеристик медных сплавов для электротехнических применений с целью обеспечения необходимой эксплуатационной надежности и увеличения ресурса работы деталей машин и инструментов является важной современной практической задачей. Получение стабильных эксплуатационных характеристик изделий, работающих при все более возрастающих нагрузках, температурах, давлениях, в условиях агрессивных

внешних сред, может быть достигнуто путем создания новых наноконпозиционных материалов, в том числе с модифицированной структурой, и разработки новых методов их получения.

### **Цель и задачи исследования.**

**Цель работы:** Изучение возможности применения метода распылительной сушки растворов солей с последующей термохимической обработкой для получения порошковых дисперсно-упрочненных композиционных электротехнических материалов медь-оксид алюминия и нового материала медь – детонационные наноалмазы (ДНА) с равномерным распределением упрочняющей фазы и повышенным комплексом функциональных и физико-механических свойств.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи:**

- разработка технологии получения порошковых дисперсно-упрочненных материалов медь-оксид алюминия методом распылительной сушки растворов солей с последующей термохимической обработкой;
- разработка технологии получения порошковых дисперсно-упрочненных материалов медь-ДНА методом распылительной сушки суспензий ДНА на основе растворов солей меди с последующей термохимической обработкой;
- исследование структуры и свойств полученных композиционных порошковых материалов в зависимости от параметров синтеза, содержания упрочняющего компонента, режимов термохимической обработки;
- получение методами порошковой металлургии образцов компактных дисперсно-упрочненных материалов из полученных композиционных порошков;
- исследование структуры и физико-механических свойств полученных компактных материалов медь-оксид алюминия и медь-ДНА и сравнение их с промышленными аналогами.

### **Научная новизна.**

- Показана возможность получения композиционных дисперсно-упрочненных порошков на основе меди с равномерным распределением упрочняющей фазы методом, заключающимся в распылительной сушке водных растворов солей и суспензий на их основе с последующими термической обработкой и низкотемпературным восстановлением. Определены основные технологические параметры процессов и их влияние на размер, морфологию и технологические свойства полученных материалов.
- Предложенным методом получен материал медь-оксид алюминия. Исследовано влияние режимов термообработки на морфологию, размер, структуру оксидной фазы. Предложен термохимический метод получения нового композиционного порошкового материала на основе меди, упрочненной гамма оксидом алюминия. Метод заключается в распылительной сушке водных растворов солей меди и алюминия, термической обработке полученного порошка для удаления летучих

компонентов и формирования необходимой структуры оксида алюминия, дальнейшем низкотемпературном восстановлении оксида меди. Изучены структура и технологические свойства полученного материала.

- Методом распылительной сушки суспензии ДНА в водном растворе нитрата меди с последующей термической обработкой и восстановлением получены новые композиционные порошковые материалы на основе меди, упрочненной детонационными наноалмазами, с равномерным распределением упрочняющей фазы. Определены основные технологические параметры процесса, их влияние на структуру и свойства полученных порошков.

- Разработаны методы получения компактных материалов из полученных порошков, исследованы их структура, физико-механические свойства, термическая стабильность. Для компактных материалов системы медь-гамма оксид алюминия, полученных методом распылительной сушки растворов солей, получены концентрационные зависимости механических свойств и электропроводности при содержании упрочняющей фазы в пределах 0,2-2,1 масс. %.

#### **Практическая значимость работы.**

- Разработан метод получения дисперсно-упрочненных материалов медь-гамма оксид алюминия и медь-детонационные наноалмазы с равномерным распределением упрочняющей фазы и повышенным уровнем физико-механических свойств.

- Результаты работы могут являться основой для создания серии материалов нового класса на основе меди, никеля, кобальта, железа, упрочненных наночастицами оксидной фазы, обладающих повышенным комплексом физико-механических свойств.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: Международная научно-техническая конференция “XXXVII неделя науки СПбГПУ”, Международная конференция «Information and structure in the nanoworld», Санкт-Петербург, Россия; IX Конференция Молодых Ученых и Специалистов, ФГУП ЦНИИ конструкционных материалов "Прометей", Санкт-Петербург, Россия; 14th International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations (NDTCS-2011), Aalto University, Espo, Finland; Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ' 2012), ФГБОУ ВПО «СПбГПУ», Санкт-Петербург, Россия.

**Публикации.** Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 5 работ, из них 2 – в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ.

**Личный вклад автора** состоит в проведении экспериментов по синтезу композиционных порошковых материалов, исследовании влияния технологических

параметров на структуру и свойства продукта, получении компактных материалов и изучении их физико-механических характеристик, анализе и изложении результатов исследований.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 148 машинописных листов, включая 55 рисунков, 18 таблиц, 85 наименований библиографических ссылок.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

**Во введении** показана актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая ценность, представлены основные положения работы, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрено современное состояние вопроса получения и использования упрочненных медных сплавов с высокой электрической проводимостью. Традиционным подходом является использование литых низколегированных медных сплавов, легированных компонентами, упрочняющими твердый раствор, которые используются без термической обработки. В другой группе сплавов упрочнение достигается за счет выделения дисперсных фаз при использовании комплексной термической обработки – закалки на пересыщенный твердый раствор с последующим упрочняющим отпуском или старением (хромовые, никелевые, кобальтовые и циркониевые бронзы). Часто для дополнительного упрочнения применяется механическое деформирование (нагартовка); введение в сплав компонентов, образующих уже в процессе кристаллизации более твердую фазу в виде сетки по границам зерен основной фазы или скелетообразного каркаса в дендритной структуре. Дополнительное упрочнение сплавов в каждом из указанных случаев (за исключением литейных материалов) может быть достигнуто применением термомеханической обработки, формирующей устойчивую субструктуру.

Однако, длительная эксплуатация таких сплавов, при температурах выше температуры старения, приводит к росту зерна и разупрочнению. В настоящее время все чаще требуется сохранение свойств материала до 0,8-0,9 от температуры плавления. Таким требованиям отвечают дисперсно-упрочненные материалы, приготовленные методами порошковой металлургии. Дисперсно-упрочненные материалы - это композиционные материалы, содержащие высокодисперсные, равномерно распределенные частицы, искусственно вводимые в сплавы на одной из технологических стадий, не взаимодействующие активно с матрицей и заметно не растворяющиеся в ней вплоть до температуры ее плавления.

Большое внимание уделяется методам получения порошков меди, упрочненных оксидами, в частности системе Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Эти материалы обычно производят методами механического легирования и внутреннего окисления. Размер частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в порошках на основе меди, по данным различных зарубежных авторов, колеблется от 3 до 12 нм, от 10 до 100 нм и даже до 1000 нм, при этом достигается

высокая однородность в распределении частиц. Однако при получении таких материалов методом "внутреннего окисления" используются длительные, технологически сложные окислительно-восстановительные отжиги с применением водорода и других защитных и восстановительных атмосфер, что существенно увеличивает стоимость продукта.

Поэтому в настоящей работе поставлена задача изучения возможностей метода термохимического синтеза при использовании в качестве исходных материалов водных растворов солей для получения дисперсно-упрочненной меди на примере системы медь-оксид алюминия, широко применяемой в качестве материалов для электротехнической промышленности, и нового композиционного материала медь-детонационные наноалмазы.

**Во второй главе** изложены материалы и методика проведения экспериментов. В качестве исходного материала для приготовления композиционных порошков были использованы водорастворимые соли меди и алюминия -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  марки ХЧ.

Процесс приготовления порошка включал следующие стадии:

1. приготовление 50% водного раствора, содержащего соли ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ );
2. распылительная сушка водного раствора горячим воздухом;
3. окислительный отжиг с целью разложения солей и получения соответствующих оксидов;
4. восстановление оксидного порошка водородом.

При приготовлении исходного раствора соотношение концентраций соответствующих солей в водном растворе рассчитывалось в соответствии с требуемым содержанием металлических компонентов получаемого сплава.

В работе использовались детонационные наноалмазы (ДНА), полученные методом детонационного синтеза в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе. ДНА использовались в виде одностичных водных суспензий. Распределение по размерам наноалмазов в суспензии определялось методом динамического рассеяния света, средний размер частиц составлял 4–6 нм.

Для введения ДНА в медную матрицу последовательность действий включала в себя:

1. приготовление водного раствора, содержащего нитрат меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и частицы ДНА в виде суспензии;
2. получение композиционного порошка методом распылительной сушки приготовленного водного раствора;
3. термическую обработку с целью удаления влаги и летучих компонентов с получением порошка оксидов и ДНА;
4. восстановление оксидного порошка ( $\text{CuO}$ ) в атмосфере водорода.

Компактирование образцов проводили методом экструзии, прокатки и горячего прессования.

Исходные образцы для экструзии и горячего прессования изготавливали методом холодного одноосного прессования с различным давлением в интервале от 70 до 1000 МПа. Образцы имели цилиндрическую форму высотой до 60 мм и диаметром 18 мм. Спекание после прессования проводили в атмосфере водорода в нагревательной электрической печи с защитной атмосферой при температурах 800-950°C в течение часа. Нагрев под экструзию осуществляли в предварительно нагретой электропечи с воздушной атмосферой в графитовых засыпках. Экструзию проводили с уменьшением площади 92%. Основные экспериментальные параметры – температура спекания образцов и нагрев под экструзию – варьировались.

Электронно-микроскопические исследования выполняли с помощью растрового микроскопа (Leo DSM 982 Gemini и JEOL JSM-7500F), а рентгеноструктурный анализ – на дифрактометре D8 Advance Bruker (40 кВ, 40 мА) в  $\text{CuK}\alpha$  монохроматизированном излучении. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили при скорости нагрева 10 °С/мин и при пропускании воздуха 40 см<sup>3</sup>/мин в корундовых тиглях в анализаторе Netzsch STA 449С.

Исследования микроструктуры образцов выполняли на металлографическом микроскопе МИМ-10 с использованием травленных и нетравленных образцов. Травление проводили в водном растворе аммиака и перекиси водорода. Форму частиц исходного порошка определяли методом растровой электронной микроскопии, а их размер – на установке Fritsch Particle Sizer Analysette-22.

Для определения пикнометрической плотности порошков использовался прибор Ultrapienometer 1000 Quantachrom (США), условия измерений: продувка гелием — 30 мин, количество пробегов — 10.

Исследования размера частиц и концентрации оксида алюминия проводили на малоугловой рентгеновской установке с коллимацией по-Кратки на  $\text{MoK}\alpha$  излучении в диапазоне углов рассеяния 1...50 угл. минут.

Испытания механических свойств проводили на машине Р-5 после экструзии на цилиндрических образцах диаметром 5 мм и длиной 200 мм. Длина базы измерений составляла 100 мм. Микротвердость образцов определяли на приборе Micromet-2 с поверхности предварительно подготовленного микрошлифа.

**В третьей главе** подробно рассмотрен метод получения композиционных порошков медь-оксид алюминия и медь-детонационные наноалмазы, исследованы их структура и свойства. После распылительной сушки получены рентгеноаморфные частицы диаметром 20...80 мкм. Внутри большинства полученных частиц наблюдаются пустоты, образование которых может быть объяснено внутренней усадкой капель в процессе сушки.

Температуру термической обработки исходных частиц определяли по данным термогравиметрического анализа. На кривой ТГА (рис.1) наблюдается 2 участка уменьшения массы образца: при температурах 100...120°C происходит выделение избыточной влаги, а при температурах 230...250°C происходит разложение солей и



образование оксида меди. При температурах, превышающих 250°C, не происходит никаких превращений, связанных с изменением веса материала. Такое исследование позволило определить режим термической обработки, гарантирующий получение оксидного порошка, – 400°C с выдержкой в течение 3 часов.

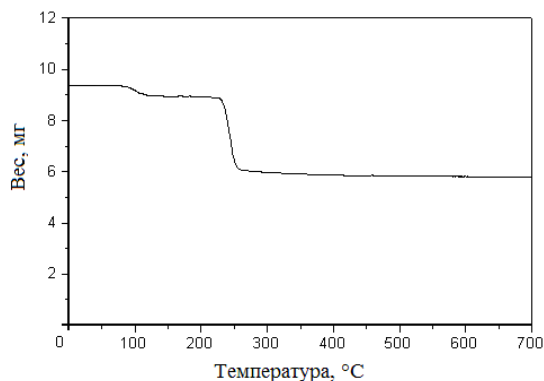
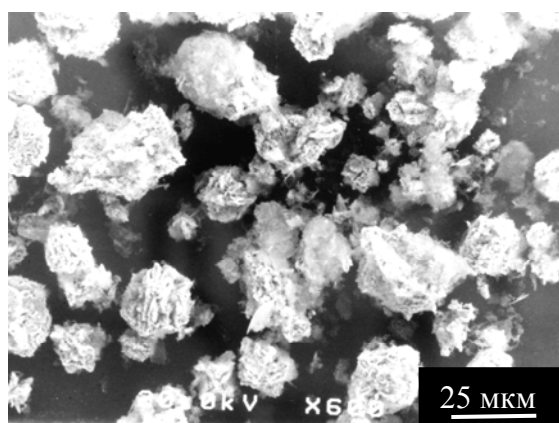


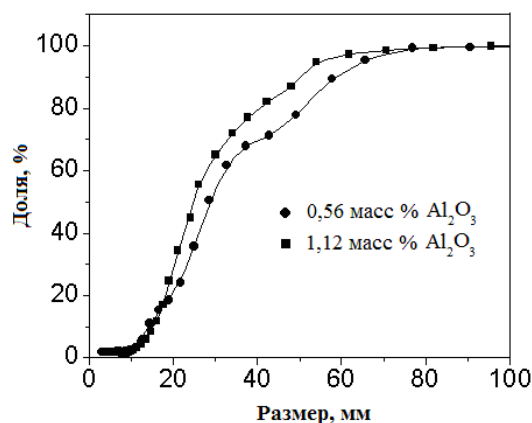
Рис.1. Изменение массы образца порошка, полученного распылительной сушкой водного раствора нитратов меди и алюминия, при нагревании со скоростью 10 °C/мин.

Средний размер частиц оксидного порошка до восстановительной термообработки составляет 10-60 мкм в зависимости от содержания оксида алюминия или ДНА. Порошки имеют губчатую структуру и содержат небольшое количество крупных агломератов и ультрадисперсную фракцию. По результатам рентгенофазового анализа частицы состоят из оксида меди; следов оксида алюминия или ДНА этим методом не обнаружено, вероятно, вследствие их малой концентрации.

Восстановление оксидного порошка проводили при температуре 250-400°C в течение 2 часов. Частицы после восстановления имеют дендритную структуру (рис. 2(а)) и слегка агломерированы, поверхность частиц пористая.



(а)



(б)

Рис. 2. Микрофотографии частиц порошка с 1.12% оксида алюминия, полученного после низкотемпературного восстановления (а), и распределение по размерам частиц порошка с различным содержанием окиси алюминия (б)

При увеличении содержания оксида алюминия агломерация восстановленных порошков несколько уменьшается. Это приводит к некоторому уменьшению среднего размера частиц (рис.2(б)) и к уменьшению насыпной плотности от 1,6 до 1,4 г/см<sup>3</sup> для порошков, содержащих 1,2 и 0,56 масс.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно.

Для того чтобы определить размер и фазовый состав частиц оксида алюминия, восстановленный порошок был растворен в 20% растворе азотной кислоты. По результатам рентгеновского анализа после термообработки при 400°C в течение 3 часов осадок оксида алюминия имеет аморфную структуру (рис.3(а), кривая 1). Кристаллическая структура оксида алюминия была сформирована путем повторной термической обработки. Рентгенофазовый анализ показал, что при повторной термической обработке при температурах, превышающих 750°C, начинает формироваться  $\gamma$ -модификация оксида алюминия. Путем термической обработки оксидного порошка вплоть до температур 1050°C альфа оксида алюминия (корунда) получить не удалось, однако при этих температурах начинаются процессы укрупнения частиц гамма фазы. Микрофотографии осадка, полученного после двойной термической обработки оксидного порошка, представлены на рис. 3(б).

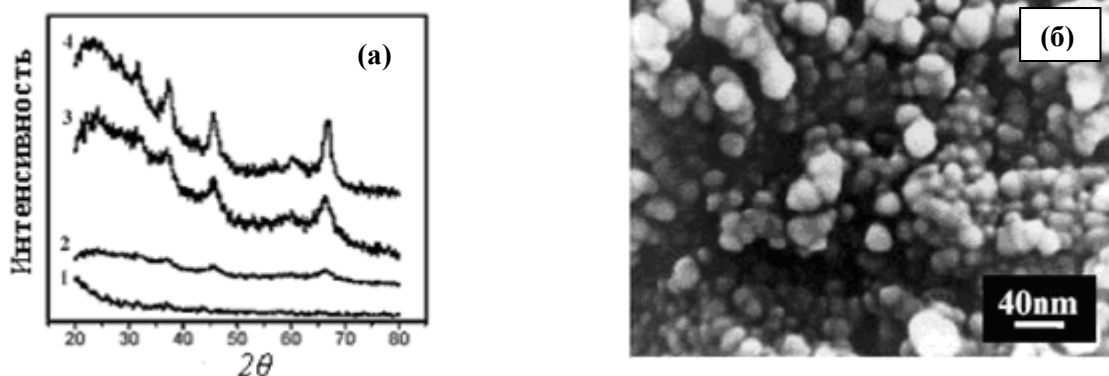


Рис. 3. Дифрактограмма (а) и характерная микрофотография (б) упрочняющих частиц оксида алюминия, полученных после двойной термической обработки порошка при условии: (1) 400°C, 3 часа+700°C, 0,5 часа; (2) 400°C, 3 часа+750°C, 0,5 часа; (3 и рис. б) 400°C, 3 часа+850°C, 0,5 часа; (4) 400°C, 3 часа+900°C, 0,5 часа.

Режимы получения композиционного порошка медь-ДНА, не отличались от режимов получения композиционного порошка медь-оксид алюминия.

После восстановительного отжига при 400°C в течение 2-4 часа в атмосфере водорода (рис.4) в структуре наблюдалось частичное оплавление отдельных частиц, несмотря на то, что температура отжига значительно ниже температуры плавления компактной меди. Это может быть связано с высокой поверхностной энергией наноструктурированных частиц. Эффект оплавления поверхности приводит к образованию закрытых пор, что подтверждают данные сканирующей микроскопии и данные измерений пикнометрической плотности. Локальный

рентгеноспектральный анализ состава образцов на СЭМ выявил присутствие углерода, которое может быть связано только с ДНА, поскольку температура используемой термообработки не превышала температуры стабильности алмаза при атмосферном давлении. Наблюдалось некоторое превышение концентрации углерода, определенное рентгеноспектральным методом, по сравнению с рассчитанными значениями на основании концентрации ДНА, введенных при синтезе композита. Так, для образца с содержанием 1 масс. % ДНА анализ дает величину порядка 5 масс. % (рис. 4(в)). Такая ошибка характерна при исследовании легких элементов, в частности углерода.

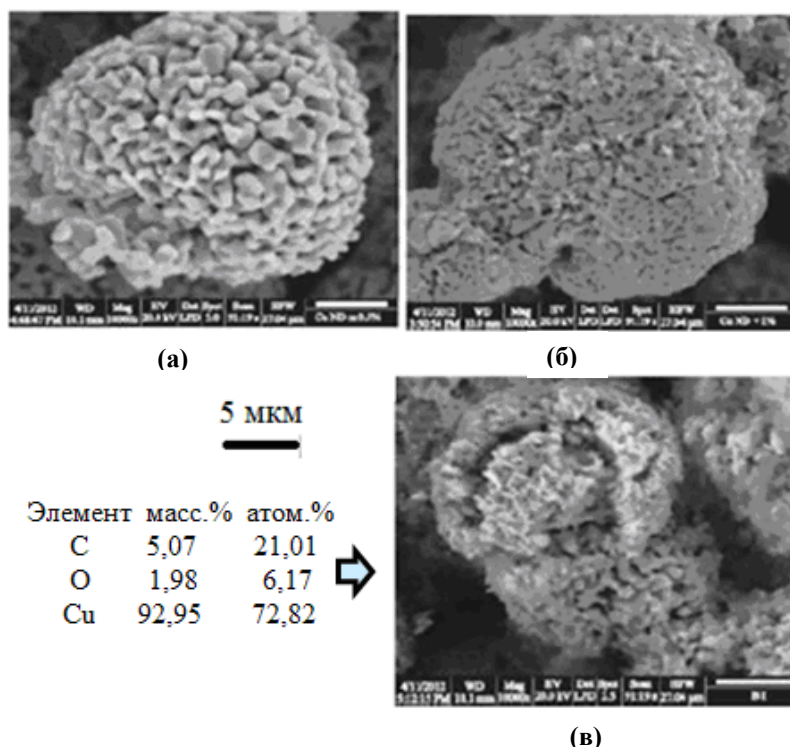


Рис. 4. Изображения в сканирующем электронном микроскопе нанокпозиционных порошков после восстановительной термообработки, масс.% ДНА: (а) - 0.5; (б) - 1; (в) - 5; Масштаб шкалы - 5 мкм. На вставке - химический состав образца, определенный методом локального рентгеноспектрального анализа.

В полученных оксидных и восстановленных порошках была определена зависимость пикнометрической плотности от концентрации ДНА. Полученные данные приведены на рис. 5. Из графиков видно, что пикнометрическая плотность порошков медь-ДНА меньше теоретической, рассчитанной с использованием справочных данных по плотности алмаза и меди, в среднем на 10 %, что говорит о присутствии некоторого количества закрытых пор. Как было сказано ранее, при восстановительном отжиге в водороде происходит частичное оплавление, в результате которого пары воды, выделившиеся в процессе восстановления, оказываются «запертыми» внутри частицы. После длительного отжига поры

открываются, что подтверждается существенным увеличением плотности для образца с 1 масс.% ДНА после двукратного отжига в атмосфере водорода.

Таким образом, использованный метод термического восстановления солей позволяет получить композиционные порошковые материалы  $\text{Cu}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}-\text{ДНА}$ , состоящие из агломерированных частиц размером 20-80 мкм с включениями оксида алюминия размером 20-30 нм. Метод получения обуславливает высокую чистоту медной матрицы и равномерное распределение упрочняющих частиц.

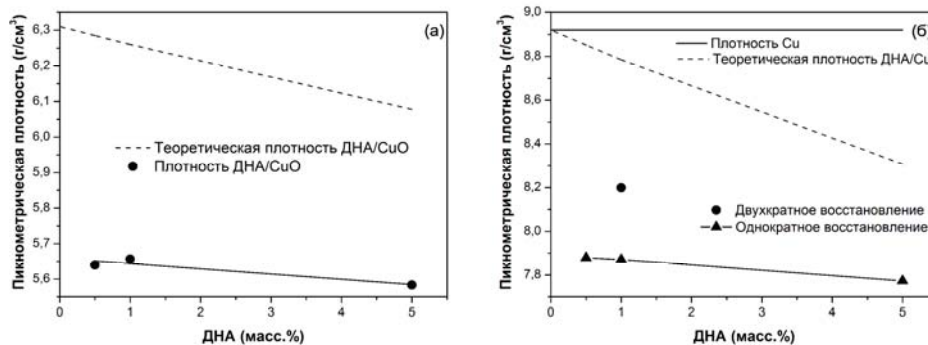


Рис. 5. Экспериментальные зависимости пикнометрической плотности полученных порошков от концентрации ДНА в смеси: (а) — до отжига в атмосфере водорода, (б) — после отжига (треугольники); и расчетные зависимости плотности для композитов: (а) — оксид меди-ДНА, (б) — медь-ДНА в приближении отсутствия пор в композите (пунктирная кривая).

**Четвертая глава** посвящена получению и исследованию свойств компактных материалов системы медь-оксид алюминия.

Для оптимизации режимов прессования и спекания образцов системы медь-оксид алюминия были проведены эксперименты по измерению плотности образцов при изменении давления прессования и температуры спекания. Типичные кривые изменения плотности при прессовании и спекании приведены на рис. 6.

Представленные на рис. 6 кривые показывают, что независимо от давления прессования относительная плотность образцов после спекания не превышает 90% от теоретической. При увеличении времени спекания более 1 часа не происходит существенного уплотнения образцов. При повышении температуры спекания до 950°C конечная плотность образцов не превышает 93%. Во время спекания наблюдается уменьшение массы образцов вследствие дополнительного восстановления. После спекания в атмосфере водорода при температурах 850...950°C содержание кислорода в образцах не превышало 0,08 масс.% и обычно находилось в интервале 0,02...0,03 масс.%.

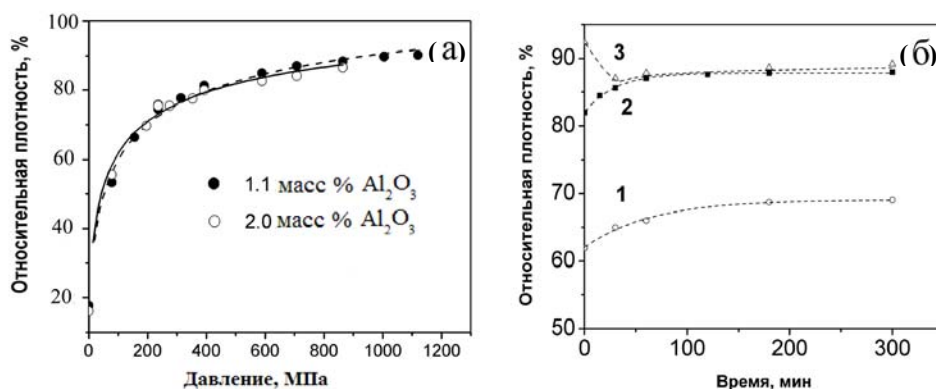


Рис.6. Относительная плотность композиционного материала Cu- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от давления прессования (а) и относительная плотность композиционного материала Cu-0,56 масс.%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от времени спекания (б) при 850°C после прессования при давлении: 156 (1), 392 (2), 1005 (3) МПа (б).

Плотные образцы дисперсно-упрочненных материалов системы медь–оксид алюминия в виде прутков диаметром 5 мм были получены путем горячего прессования и горячей экструзии предварительно спеченных заготовок.

Влияние условий горячего прессования на относительную плотность образцов представлено на рис. 7(а). Увеличение давления горячего прессования при температуре 850°C ведет к увеличению относительной плотности образцов до 97 % от теоретической при давлении прессования 500 МПа, при дальнейшем увеличении давления плотность образцов остается постоянной в пределах погрешности эксперимента и имеет тенденцию к понижению.

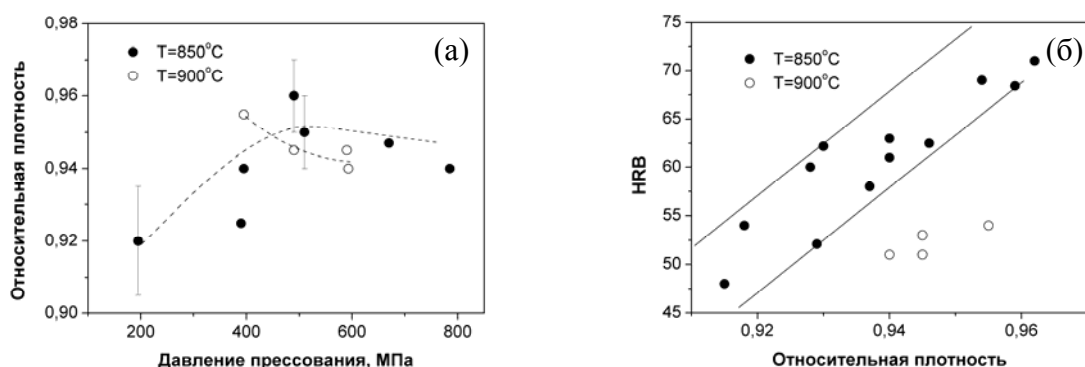


Рис. 7. Зависимости относительной плотности образцов Cu-2 масс.%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от давления горячего прессования (а) и их твердости (по шкале HRB) от относительной плотности (б).

На рис. 7(б) представлены зависимость твердости образцов от их относительной плотности. Твердость образцов, горячепрессованных при 900°C, меньше, чем прессованных при 850°C, при той же относительной плотности, что

может быть связано со структурными изменениями, вероятно, с укрупнением частиц  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Твердость и электропроводность образцов в зависимости от содержания оксида алюминия приведены на рис.8. Твердость образцов возрастает до 70 HRB при уменьшении электропроводности до 83% от стандарта для чистой меди при увеличении содержания оксида алюминия до 2 масс.%. Исследования микроструктуры показали наличие дискообразных пор, расположенных перпендикулярно оси прессования, поверхность которых остается покрытой углеродом. С этим может быть связано существенное уменьшение электропроводности и относительно низкое, меньше 5%, относительное удлинение в направлении z.

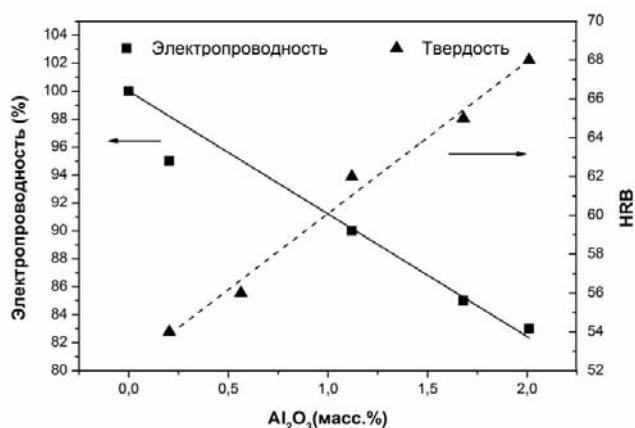


Рис.8. Зависимости твердости (HRB), электропроводности по сравнению со стандартной электропроводностью меди (стандарт IASC 58,0046  $(\text{мкОм}\times\text{м})^{-1}$ ) образцов после горячего прессования в зависимости от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , масс.%.

Другим методом получения образцов с высокой плотностью была горячая экструзия. После экструзии во всех случаях плотность образцов превышала 98,5% от теоретической. Типичная микроструктура образцов  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$  поперек и вдоль направления экструзии представлена на рис. 9(а) и 9(б) соответственно. Зерна поперечного сечения до 4 мкм вытянуты вдоль направления экструзии, что должно обуславливать сильную анизотропию свойств. Отметим, что такая структура остается стабильной после изотермических отжигов в течение 1 часа вплоть до температур 900°C. Размер частиц оксида алюминия, определенный методом малоуглового рассеяния, составлял 30...40 нм.

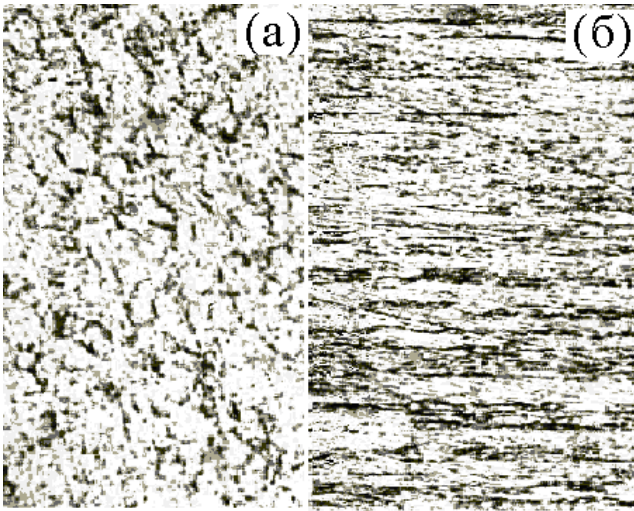


Рис. 9. Типичная микроструктура сплавов Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> поперек (а) и вдоль (б) направления экструзии.

Механические свойства и электропроводность образцов медь–оксид алюминия, полученных горячей экструзией, представлены на рис. 10. Можно отметить, существенно более медленное уменьшение электропроводности с увеличением содержания оксидной фазы по сравнению с образцами, полученными методом горячего прессования, и существенно более высокую пластичность.

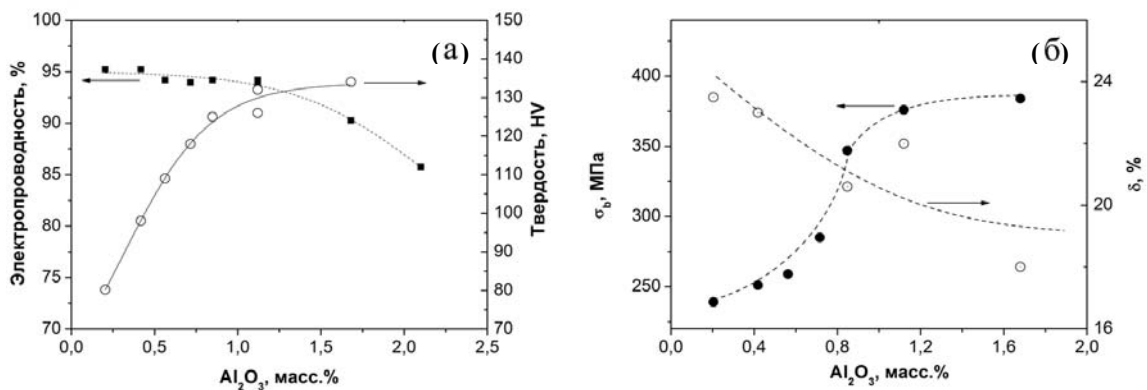


Рис. 10. Изменение электропроводности и твердости (а), предела прочности  $\sigma_b$  и относительного удлинения  $\delta$  (б) образцов после горячей экструзии в зависимости от содержания оксида алюминия.

В целом электрическое сопротивление полученных материалов во всех случаях превышает 85% от сопротивления чистой меди. При увеличении содержания оксида алюминия до 1,1 масс.% прочность сплавов возрастает до 370 МПа при относительном удлинении 18...24%. Структура материала и высокий уровень механических свойств сохраняются и после термической обработки в течение часа при температурах вплоть до 850°С, при этом относительное уменьшение твердости не превышает 20%.

**Табл. 1.** Сравнение свойств коммерческого сплава C15715 (GlidCop®) с исследованным материалом, содержащим 1,1 масс.% оксида алюминия

Сплав	Электросопротивление, % от Cu	Твердость, HRB	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Относительное удлинение $\delta$ , %
C15715 (0.3 масс.% $Al_2O_3$ )	93	58 (62 прутки)	393	27
Cu-1,1 масс.% $Al_2O_3$	96	62	376	22

Сравнение полученных в работе материалов с коммерческим аналогом, полученным методом внутреннего окисления сплава медь-алюминий, приведено в табл. 1.

Сравнение свойств показывает, что полученные в работе материалы обладают сопоставимыми механическими свойствами при лучшем электросопротивлении по сравнению с промышленным аналогом, при этом в коммерческом сплаве содержание оксида алюминия значительно ниже (0.3%). Последнее может быть связано с высокой чистотой медной матрицы исследованных сплавов (99,95 масс.%) по результатам микроанализа, а также с несколько большим размером включений оксида алюминия (до 40 нм для сплавов, полученных по предлагаемой методике и до 12 нм для коммерческого сплава, полученного методом внутреннего окисления сплава медь-алюминий), а также с кристаллической структурой оксида алюминия. В промышленных сплавах при внутреннем окислении материал упрочняется частицами альфа оксида алюминия (корунда), а исследованный материал – частицами гамма оксида, имеющего существенно более низкий модуль упругости.

**В пятой главе** приведены режимы компактирования и результаты исследования структуры и свойств компактных композиционных материалов медь-ДНА. Нами были исследованы 3 группы образцов: группа А – образцы из порошков, полученных методом механического смешивания порошков меди и наноалмазов в шаровой мельнице; группа В и С – образцы из порошков, синтезированных из водных растворов солей при использовании эмульсии ДНА 4-6 нм и 40 нм соответственно. Обработка порошков заключалась в прокатке с обжатиями 15-20% с промежуточными отжигами при температуре 800°C в атмосфере водорода. Зависимость изменения относительной плотности и характерная микроструктура образцов приведены на рис.11. После каждой стадии термической обработки проводились измерения плотности и твердости образцов. Образцы, полученные по этой технологии, не уплотнялись выше 90% при содержании ДНА выше 1%. При увеличении содержания ДНА плотность образцов существенно снижается.



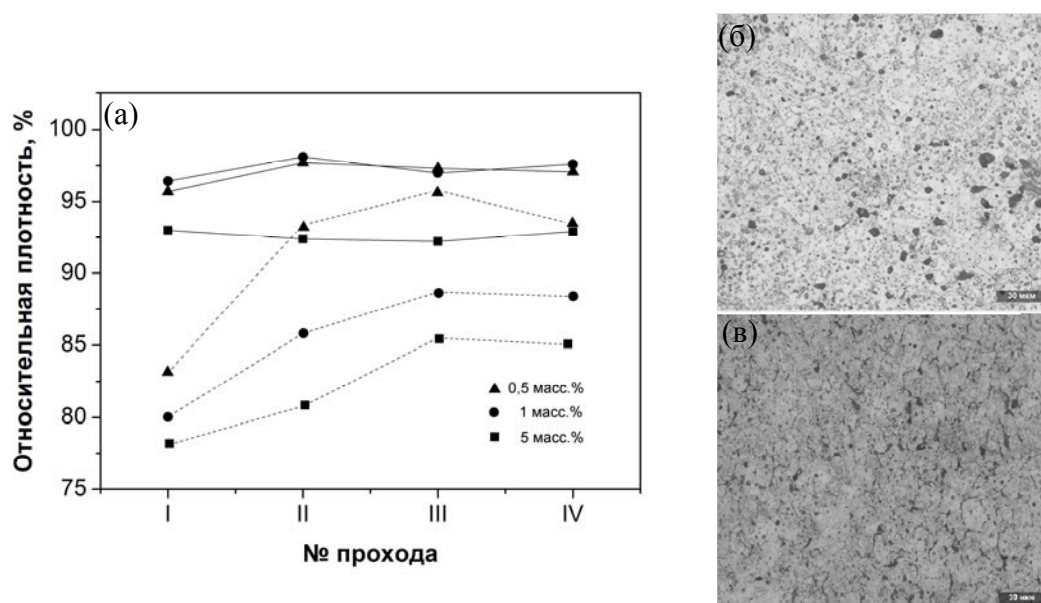


Рис.11. Относительная плотность образцов медь-ДНА в зависимости от количества проходов (а): сплошные линии – горячее прессование с последующей прокаткой, штриховые линии – одноосное прессование с последующей прокаткой. Микроструктуры образцов, содержащих (б) 0,5 масс.% ДНА, (в) 1 масс.% ДНА (группа В) после IV прохода.

Поэтому нами был использован другой метод получения образцов – горячее прессование порошков с последующим доуплотнением прокаткой. При этом наиболее плотная структура получилась на образцах групп В и С с содержанием ДНА 1 масс.% и менее. Можно отметить, что на таких образцах после первого прохода происходит уплотнение на 2-3%, в дальнейшем обработка прокаткой с промежуточным отжигом на плотность образцов не влияет. Исследование микроструктуры показало, что образцы состоят из частично рекристаллизованных зерен размером 15-20 мкм. Максимальная твердость образцов получена при содержании ДНА 1 масс.% и не превышает 80 НV, что существенно ниже твердости образцов, упрочненных оксидом алюминия при сопоставимой концентрации упрочняющей фазы. Добавление ДНА различного размера в концентрации до 5 масс.% приводит к значительному охрупчиванию материала в связи с увеличением пористости материала, ведущему к снижению свойств.

Компактирование порошков, полученных механическим смешиванием (группа А) во всех случаях ведет к неравномерному распределению алмазов в порошке меди и расслоению матрицы.

Фрактография образцов обнаруживает вязкий и вязко-хрупкий излом для образцов группы В (ДНА 4...6 нм) даже при высокой концентрации ДНА. Образцы группы С, содержащие ДНА более мелкого размера, показывают хрупкий излом. Излом образцов группы А, полученных механическим смешиванием, также хрупкий с темными областями скопления углерода. В образцах с вязким изломом в многочисленных порах обнаружены частицы меди, что подтверждено химическим анализом, оксида меди внутри пор не обнаружено, однако выявлено, что внутренняя

поверхность пор покрыта пленкой, состоящей из алюминия, железа, хрома, серы и др, что свидетельствует о загрязнении высокоразвитой поверхности частиц порошков при горячем прессовании. Наличие пленки, видимо, не позволило получить более плотную структуру при компактировании. Более мелкие порошки в процессе восстановления оплавливались, что приводило к исчезновению дендритной структуры, и уменьшению их адсорбционной поверхности.

Трибологические испытания показали повышенную износостойкость образцов с ДНА. Образцы из порошков групп В и С с содержанием ДНА 1 масс.% показывают в 2 раза лучшую износостойкость по сравнению с образцами из чистой меди. Момент трения для образцов группы А ниже в связи с деламинацией структуры при истирании.

Компактирование порошков, полученных механическим смешиванием, ведет к неравномерному распределению алмазов в порошке меди и расслоению матрицы. Структуры с плотностью выше 96% с равномерным распределением ДНА с структуре могут быть получены при использовании порошков, полученных термохимическим синтезом из водных растворов, при содержании ДНА, не превышающем 1 масс.%, путем горячего прессования и прокатки. Уменьшение среднего размера исходных частиц порошка позволяет получать образцы с более высокой плотностью.

В целом результаты исследования показывают принципиальную возможность и практическую эффективность использованных в работе методов для получения новых дисперсно-упрочненных металлматричных материалов с равномерным распределением, упрочняющей фазы и высоким уровнем физико-механических свойств.

## **Выводы.**

1. Показана эффективность применения метода распылительной сушки водных растворов солей и суспензий на их основе с последующей термохимической обработкой для получения дисперсно-упрочненных композиционных порошковых материалов системы медь-гамма оксид алюминия и медь – детонационные наноалмазы с равномерным распределением упрочняющей фазы при содержании оксида алюминия до 2,1 масс.% и наноалмазов до 1 масс.%. Размер частиц оксида алюминия, равномерно распределенных в медной матрице, составляет 20...30 нм, наноалмазов - 4...6 нм, чистота медной матрицы более 99,95 масс.%.

2. Путем холодного прессования, спекания в восстановительной атмосфере и последующей горячей экструзии при относительном сужении 92%, угле 90° получены плотные материалы системы медь-окись алюминия с высоким уровнем физико-механических свойств. Структура материала, полученного в виде прутков, представляет собой вытянутые вдоль направления экструзии зерна размером 1-2 мкм с равномерно распределенными частицами оксида алюминия сферической формы и средним размером 30-35 нм. При этом содержание кислорода в образцах после экструзии не превышает 0,03 масс.%.

3. При увеличении содержания оксида алюминия до 2,1 масс.% наблюдается монотонное снижение электропроводности и относительного удлинения при увеличении прочностных характеристик. Материал, содержащий 1,1% оксида алюминия, имеет существенно более высокую электрическую проводимость по сравнению с промышленными аналогами при сопоставимом уровне механических свойств. При увеличении содержания  $Al_2O_3$  более 1,1 масс.% происходит существенное снижение электропроводности от 95 до 85% от электропроводности чистой меди при незначительном увеличении прочности.

4. При дополнительном упрочнении путем холодной деформации происходит увеличение твердости на ~ 30% при снижении электропроводности от 97...95% до 92...86% от электропроводности меди при содержании упрочняющей фазы 0,3...1,1 масс.% соответственно. Нагрев до температур 1000°C с последующим охлаждением не приводит к видимым изменениям структуры при постепенном снижении твердости после отжига до 95 HV при содержании 0,85% оксида алюминия. После нагрева до температур 700-1000°C твердость материала после экструзии и экструзии с последующей деформацией прокаткой становится одинаковой в пределах погрешности эксперимента.

5. На примере двух групп композиционных материалов на основе меди показано, что предлагаемые в работе методы синтеза позволяют получать наноконпозиционные порошковые материалы с контролируемым химическим составом и микроструктурой, обладающие высокими технологическими характеристиками.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

- 1. Цзи Пугуанг, Сизова И. А., Климова О. Г. Синтез, структура и свойства композиционных материалов на основе меди, упрочненных наноразмерными включениями оксида алюминия // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер.: Наука и образование. - 2012. - № 4 (159). - С. 100-105**
- 2. Васильева Е.С., Кидалов С.В., Соколов В.В., Климов Г.Г., Ji Puguang Свойства композитов медь–детонационный наноалмаз, полученных методом распыления растворов // Письма в журнал технической физики. - 2013. - Т. 39, вып. 2. - С.81-88.**
3. Цзи Пугуан, Васильева Е. С. Синтез и свойства антифрикционного нанокomпозиционного материала на основе дисульфида вольфрама// Международная научно-техническая конференция “XXXVII НЕДЕЛЯ НАУКИ СПбГПУ”: тез. докл., С-Пб., 24-29 ноября, 2008г. – 2008. –IV – с. 36.
4. Puguang Ji, Koltsova T.S., Pilyugin V.P., Tolochko O.V., Kadomtsev A.G. Structure and mechanical properties of metal nanopowders during severe plastic deformation// 14th International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nano-Design, Technology, Computer Simulations (NDTCS-2011): conf. mater., Aalto University, Espo, Finland, August 22-26, 2011 – 2011 – P. 39.
5. Васильева Е.С., Максимов М.Ю., Ji Puguang, Xiao Xincheng, Sachdev A.D. Получение структура и свойства нанокomпозиционных анодов на основе дихалькогенидов вольфрама для литий-ионных батарей // Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ’ 2012), ФГБОУ ВПО «СПбГПУ»: тез. докл., С-Пб, 27-29 июня, 2012 г. – 2012 - С. 374-377.