

На правах рукописи



БОБРЫНИНА Елизавета Викторовна

**ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕДЬ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

доктор технических наук **Толочко Олег Викторович**,
профессор Высшей школы физики и технологии материалов ФГАОУ ВО "СПбПУ"

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Пантелеев Игорь Борисович**,
заведующий кафедрой «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

кандидат технических наук, доцент **Фармаковский Борис Владимирович**,
ученый секретарь ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (г. Санкт-Петербург)

Ведущая организация:

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук» (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится « 19 декабря » 2019 г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан " " _____ 2019г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.03
кандидат технических наук



Швецов О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Создание композиционных порошковых материалов – одно из наиболее развивающихся направлений современного материаловедения. Методами порошковой металлургии решён ряд сложных технических задач, в том числе разработка и производство порошковых самосмазывающихся подшипников, твердых сплавов на основе карбида вольфрама с кобальтовой связкой, магнитных и других материалов.

Значительный научный и практический интерес, представляют порошковые композиционные сплавы на основе меди. Они позволяют получить в материале сочетание высокой электрической проводимости и механических свойств, что делает их незаменимыми для изготовления электродов контактной сварки, токопроводящих наконечников, электрических контактов и т.д. Например, материалы на основе меди, упрочненные наноразмерным оксидом алюминия, обладают высокими значениями прочности и износостойкости при высоких значениях тепло- и электропроводности и применяются в качестве материала для создания наконечников для контактной сварки.

В последние годы появились работы, посвященные композиционным материалам на основе меди, дисперсно-упрочненной различными углеродными наноструктурами (углеродные нанотрубки/нано волокна, графен). Новые материалы Cu-C сочетают в себе высокие значения прочности и теплопроводности, что делает их перспективными для применения в электротехнике. Однако существенным недостатком, ограничивающим промышленное получение и применение медных сплавов дисперсно-упрочненных углеродом, является отсутствие систематизированных экспериментальных данных и установленных закономерностей влияния технологии получения на их структуру и свойства в зависимости от типа углеродных нанодобавок. Это не позволяет выявить наиболее эффективные способы получения композиционных материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами.

В связи с этим актуальным является исследование закономерностей влияния добавок углеродных наноструктур различного типа (фуллерен, фуллереновая сажа, графен и углеродные нано волокна) и методов их введения на физико-механические и трибологические свойства композиционного материала системы медь-углерод.

Цель работы: Экспериментальный анализ и выявление особенностей влияния различных технологических методов получения композиционных материалов на основе меди дисперсно-упрочненных углеродными наноструктурами разного типа на их физико-механические и эксплуатационные свойства.

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

1. Синтез композиционных порошков на основе меди, упрочненной разными типами углеродных наноструктур (фуллерен, фуллереновая сажа, нанотрубки/нано волокна, графен) с использованием различных технологических методов (механическое легирование, газофазный синтез и смешивание на молекулярном уровне).

2. Исследование структуры и свойств композиционных порошков с различным типом углеродных наноструктур, полученных различными методами.

3. Получение компактных композиционных материалов медь-углерод; исследование их микроструктуры, физико-механических и трибологических свойств.

4. Сравнительный анализ и выявление достоинств и недостатков различных технологических методов получения на свойства композиционных материалов на основе меди дисперсно-упрочненной углеродными наноструктурами.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности влияния типа (морфологии) наночастиц углерода на структуру и свойства (механические, теплофизические, антифрикционные) композиционных материалов на основе меди, полученных совместным размолом порошков с различной концентрацией углеродных частиц и временем помола. Показано, что наночастицы углерода выступают в качестве восстановителя тонких оксидных пленок на поверхности медных частиц, что существенно влияет на формирование микроструктуры композиционного материала.

2. Выявлены особенности процесса получения композиционного материала Cu-C (где C – C₆₀ или фуллереновая сажа) распылением суспензии {Cu(NO₃)₂+C} с последующими термическими обработками и показано, что метод распыления позволяет получить равномерное распределение наночастиц углерода по всему объему материала. Установлено, что в процессе синтеза образуется комплекс -Cu-O-C, связывающий медную матрицу с углеродными наночастицами, что способствует улучшению связи на границе Cu/C без дополнительной обработки углерода. За счёт этого значительно повышается прочность ($\sigma_{изг}$ до 670 МПа) при сохранении пластичности ($\delta > 5\%$) и снижается коэффициент трения (с 0.45 до 0.15) композиционного материала.

3. Определены закономерности поведения композиционного материала медь-углерод в условиях трения скольжения в зависимости от метода получения материала и типа (морфологии) углеродных добавок. Показано, что при добавлении сферических углеродных наночастиц, таких как, фуллерены и фуллереновая сажа, значительное влияние на коэффициент трения оказывает метод получения композиционного материала, который определяет строение частиц композиционного порошка, в частности – положение углерода в медной матрице.

В случае добавления в медную матрицу «слоистых» частиц, графена и восстановленного оксида графена, метод получения не оказывает влияния, а единственным фактором, определяющим поведение материала в процессе трения, является «слоистое» строение углеродных частиц, которые в процессе скольжения смазывают поверхность, ограничивая прямой контакт материал/контртело.

Практическая значимость работы:

Разработаны практические рекомендации по использованию различных методов получения композиционных материалов на основе меди дисперсно-упрочненных углеродными наноструктурами, позволяющие целенаправленно выбирать технологию их изготовления для достижения требуемых эксплуатационных характеристик.

Разработаны новые материалы на основе системы Cu-углеродные наноструктуры, сочетающие в себе высокую прочность и электропроводность, характерные для дисперсно-упрочненных материалов; и антифрикционные свойства, характерные для материалов медь-графит, что позволяет расширить область их использования, в частности для узлов трения и теплоотводящих материалов, работающих при повышенных температурах; электротехнических материалов, работающих в условиях механических нагрузок (скользящие электрические контакты, тоководы) и т.д.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния технологии получения композиционного материала на основе меди, упрочненной углеродными наноструктурами, на их физико-механические и трибологические свойства.

2. Механизмы образования комплексного соединения -Cu-O-C в композиционных порошках медь-углеродные наноструктуры, полученных методом смешивания на

молекулярном уровне, и его положительное влияние на эксплуатационные свойства материала.

3. Практические рекомендации по использованию различных методов получения композиционных материалов на основе меди дисперсно-упрочненной углеродными наноструктурами, позволяющие целенаправленно выбирать технологию для получения требуемых свойств.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: Научно-практическая конференция с международным участием «Неделя науки» СПбПУ (Санкт-Петербург, 2013,2014,2017,2018,2019); XIII международная конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» ФГУП «ЦНИИ КМ Прометей (Санкт-Петербург, 2014); Международная научно - техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов» (Санкт-Петербург, 2014); Восьмой всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах» (Санкт-Петербург, 2014); International conference on structural, mechanical and materials engineering (Dalian, China, 2015); The 25th International Baltic Conference of Engineering Materials and Tribology (Riga, Latvia, 2016); 18th Russian Youth Conference on Physics of Semiconductors and Nanostructures, Opto- and Nanoelectronics (Санкт-Петербург, 2016); 10-й Международный симпозиум, «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка» (Минск, Беларусь, 2017); New Materials and Technologies in Mechanical Engineering (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации. Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 20 работ, из них 7 в журналах, входящих в наукометрическую базу Scopus и рекомендуемых перечнем ВАК РФ, зарегистрированы права на одно изобретение.

Личный вклад автора состоит в составлении плана экспериментов по синтезу композиционных материалов и их практическом выполнении, исследовании влияния технологических параметров на структуру и свойства порошков, получении компактных материалов и изучении их физико-механических и трибологических свойств, анализе и изложении результатов исследований.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы, содержит 171 машинописных листов, включая 105 рисунков, 10 таблиц, 100 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ 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 на основании литературных данных проведен анализ состояния вопроса применения различных углеродных наноструктур в качестве упрочняющей фазы для создания дисперсно-упрочненных материалов на основе меди. Проанализированы современные методы получения и применения композиционных материалов Cu-C. Проведена оценка влияния типа и содержания углеродных наноструктур на физико-механические свойства композиционного материала. На основании обзора, выявлено, что

на свойства композитов оказывает влияние не только тип углеродных нанодобавок, но и метод получения дисперсно-упрочненного материала. В связи с этим, был сделан вывод об актуальности выявления наиболее перспективных составов композиционных материалов системы Cu-C и наиболее эффективных технологических способов их получения, обеспечивающих достижение комплекса высоких физико-механических и эксплуатационных свойств. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе приводится описание используемых в работе материалов, технологических процессов, исследовательского оборудования и методик исследования.

Для синтеза композиционного материала методом механического размолла в качестве матрицы использован коммерческий порошок меди марки ПМС-1 с размером частиц <50 мкм. В качестве углеродных добавок использовали порошки: фуллерен, фуллереновая сажа, углеродные нанотрубки и восстановленный оксид графена. Получение дисперсно-упрочненного порошкового материала проводили в мельнице планетарного типа (Pulverisette 7) в стаканах из нержавеющей стали, стальными шарами диаметром 10 мм с соотношением шары:порошок – 1:8 в атмосфере аргона в несколько этапов. На первом этапе исходные компоненты смешивали при 200 об/мин в течение 60 мин, а затем измельчали при 600 об/мин в течение 60 мин.

Для получения дисперсно-упрочненных композиционных порошков методом газофазного синтеза использовали медный порошок размером от 5 до 50 мкм, в качестве источника углерода использовали ацетилен. Синтез углеродных наноструктур на поверхности медного порошка проводили при температурах 700-800 °С в течение 5-20 мин при соотношении ацетилен: водород – 1:8.

Исходными материалами для получения композиционных материалов методом распыления являлись: нитрат меди $\{Cu(NO_3)_2 \cdot 9 H_2O\}$ и углеродные наночастицы (фуллерен, фуллереновая сажа) с размером частиц 20-40 нм. Процесс получения дисперсно-упрочненного материала системы медь-наноуглерод включал следующие стадии: поверхность углеродных наночастиц покрывали лаурилсульфатом натрия (ПАВ) для улучшения смачиваемости углерода, получение суспензии углеродных наночастиц в растворе нитрата меди, распыление суспензии сжатым воздухом при температуре 150°С, отжиг полученного порошка в окислительной атмосфере при температуре 400°С для получения системы CuO-C, восстановление оксидного порошка в атмосфере водорода при температуре 550°С для получения конечного состава композиционного материала Cu-C.

Компактирование всех образцов осуществляли методом горячего прессования в несколько этапов. На первом этапе осуществляли холодное прессование при давлении 400 МПа, затем нагревали до температуры 750°С и подвергали горячему прессованию при давлении 200 МПа. Образцы после горячего прессования представляли собой цилиндры диаметром 40 мм высотой 3-5 мм.

Методы исследования структуры, химического и фазового состава композиционного порошкового материала, используемые в диссертации: сканирующая электронная микроскопия (MIRA3 TESCAN), рентгеноструктурный анализ (Bruker D8 Advance), дифференциальный термический анализ, рентгеновская фотоэлектронная микроскопия (Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer), спектроскопия комбинационного рассеяния (Horiba Jobin-Yvon T64000, длина волны 532 нм). Исследование микроструктуры проводили с использованием оптического микроскопа (Carl Zeiss Observer D1m). Травление образцов осуществляли в растворе $FeCl_3 \cdot 2H_2O/HCl$. Твердость композиционного материала определяли методом Бринелля (ZWICK ZHU),

теплопроводность измеряли методом лазерной вспышки (DXF-200), прочность определяли при испытаниях на изгиб (Instron 5940), коэффициент трения определяли в условиях трения-скольжения в паре со стальным кольцом (Discovery Hybrid Rheometers).

В третьей главе изложены экспериментальные результаты по получению и исследованию композиционных материалов на основе меди, дисперсно-упрочненной углеродными наноструктурами (фуллерен, фуллереновая сажа, углеродные нанотрубки, восстановленный оксид графена) методом механического размола.

На первом этапе работы для подбора параметров размола проведено исследование кинетики измельчения порошков медь-фуллерен. Установлено, что после размола в течение 30 мин композиционные порошки Cu-0.5 масс.%C₆₀ подверглись пластической деформации (сплющиванию) и разрушению без заметной агломерации частиц (рис. 1). При увеличении времени измельчения до 60 мин процесс холодной сварки начал преобладать, что приводило к увеличению среднего размера композиционных частиц. В случае измельчения композиционных порошков с содержанием углерода 5 масс.% тенденция к разрушению преобладает над холодной сваркой вне зависимости от времени размола. После измельчения в течение 60 мин размер и морфология композиционных частиц, вне зависимости от содержания углерода, практически не менялась, в связи с чем это время размола было выбрано для последующих экспериментов.

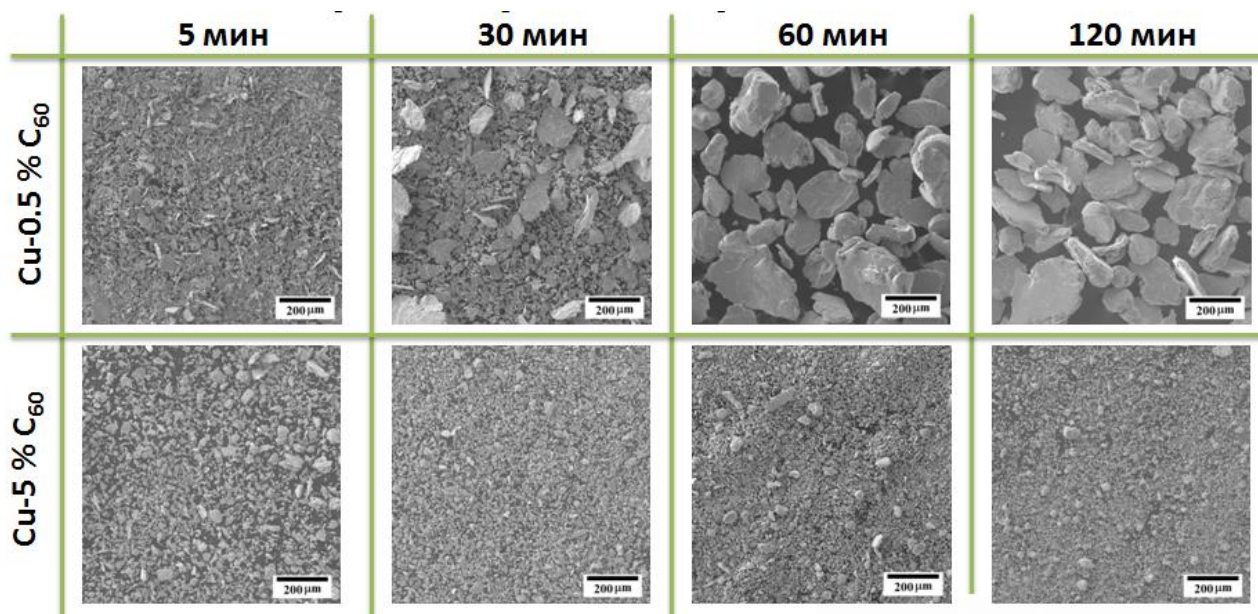


Рис. 1. Микрофотографии порошков медь-фуллерен в зависимости от времени размола при 600 об/мин и от концентрации C₆₀

В процессе размола композиционные порошки показывают поведение характерное для пластичного материала: измельчение приводит к сплющиванию частиц, их скатыванию и холодной сварке, что приводит к образованию слоистых композитных частиц, в которых наночастицы углерода равномерно распределены внутри медной матрицы (рис. 2а).

Изучение кинетики измельчения показало, что для порошков с содержанием углерода до 1 масс.% по достижении 30 мин размола происходит резкое увеличение толщины частиц, что характерно для процесса холодной сварки (рис. 2б). Для порошка с более высоким содержанием углерода (5 масс.%), толщина частиц практически не зависит от времени размола.

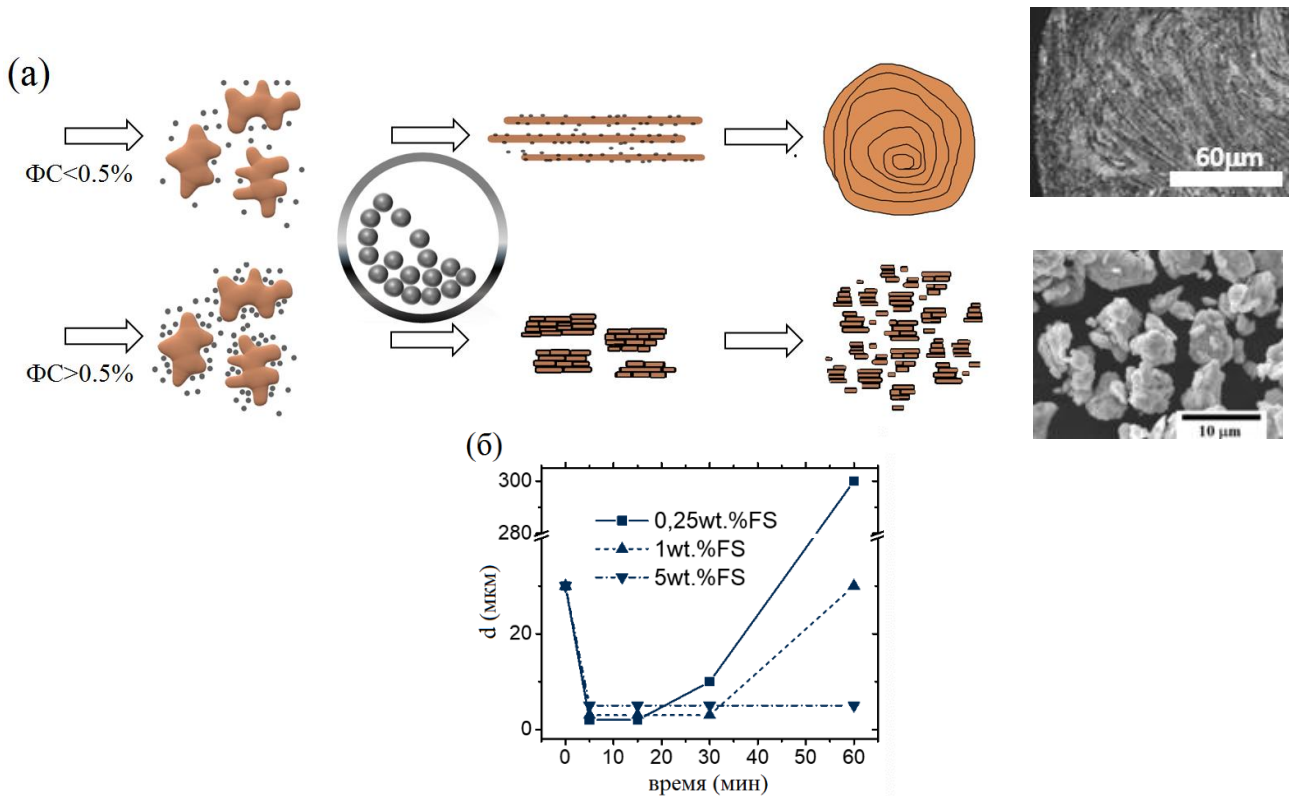


Рис. 2. Схема процесса измельчения композиционных порошков (а), изменение среднего размера частиц в зависимости от времени размола при различном содержании углеродных нанодобавок (б)

Определено, что на средний размер композиционных частиц оказывает влияние количество введенного углерода. Средний размер частиц уменьшается с увеличением содержания углеродных нанодобавок от 600 мкм до 10 мкм (рис. 3). В процессе размола углеродные наночастицы покрывают поверхность медного порошка, выступая в качестве смазывающего материала и предотвращая протекание процесса холодной сварки. Это приводит лишь к разрушению частиц без последующей агломерации и соответственно к уменьшению среднего размера частиц.

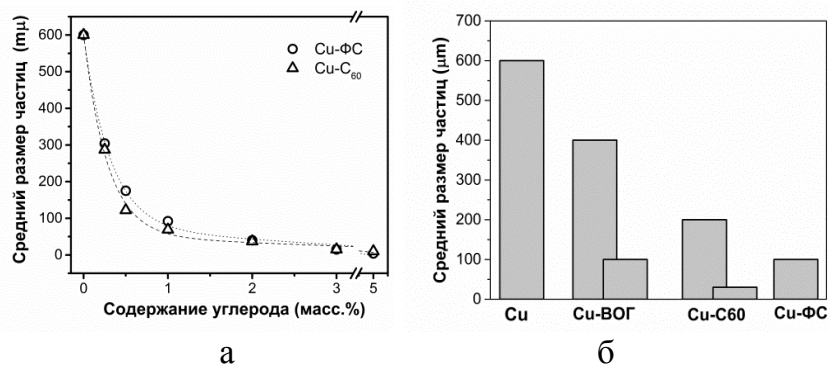


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц от содержания углеродных наноструктур в композиционно порошке после измельчения при 600 об/мин в течение 60 мин

Показано также, что средний размер частиц композиционного материала, при одинаковом содержании углерода, уменьшается в последовательности: Cu-BOG, Cu-УНВ,

Cu-C_{60} и $\text{Cu-}\Phi\text{C}$, где исходная морфология углеродных наночастиц, изменяется от слоистой к сферической (рис. 4).

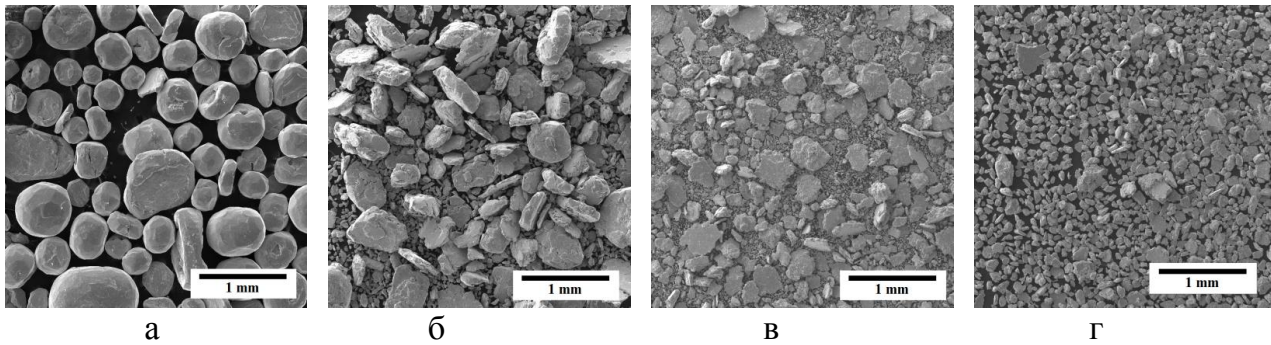


Рис. 4. Морфология частиц порошка после размола: Cu (а), Cu-1\%BOГ (б), Cu-1\%C_{60} (в) и $\text{Cu-1\%}\Phi\text{C}$ (г)

Следует отметить, что в случае добавления фуллереновой сажи, порошки обладают узким распределением по размерам, что вероятно связано с лучшим распределением углеродных наночастиц в процессе размола.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что после измельчения не происходит изменений, связанных с формированием твердого раствора. Вне зависимости от концентрации углерода, на рентгенограмме присутствуют только пики характерные для чистой меди, а параметр решетки изменяется в пределах погрешности. Это свидетельствует об отсутствии образования твердого раствора.

Результаты металлографического анализа (рис. 5а) показывают, что микроструктура композиционного материала $\text{Cu-}\Phi\text{C}$ состоит из темных зерен, разделенных светлыми границами, толщина и протяженность которых увеличиваются с увеличением содержания углерода. Ввиду того, что микроструктура образца без добавления углерода не имеет выраженных светлых границ, можно сделать вывод, что их формирование обусловлено наличием углерода в композиционном материале.

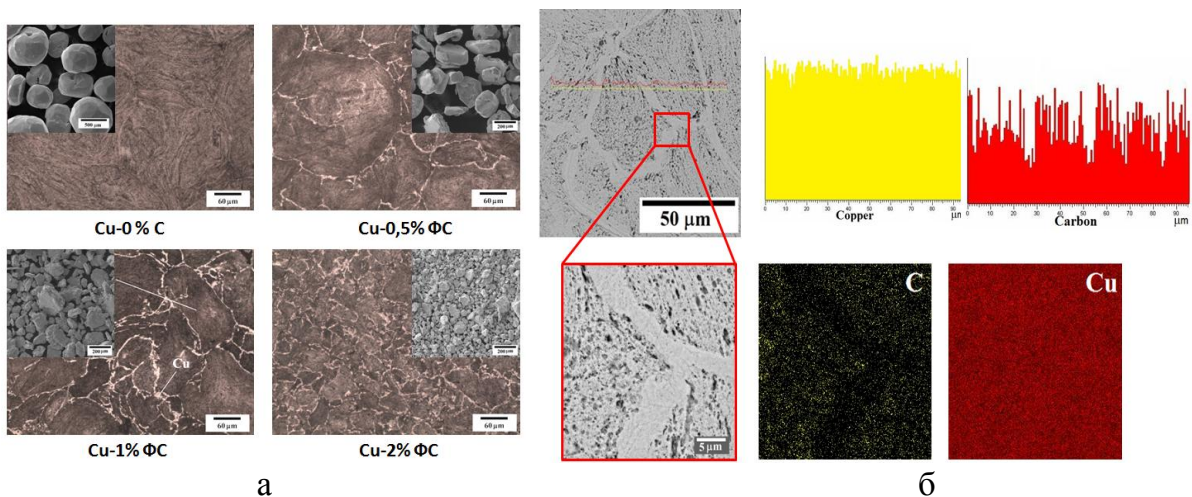


Рис. 5. Оптическое изображение микроструктуры образцов с различным содержанием ΦC (а), СЭМ изображение и картирование по элементам образца Cu-1 масс.% ΦC (б)

Результаты картирования по элементам (рис. 5б) показывают, что углерод в образце распределен равномерно в объеме зерна. В то же время, границы обеднены им и состоят из

чистой рекристаллизованной меди. Такая особенность микроструктуры также наблюдается в материале с добавлением фуллеренов, восстановленного оксида графена и нанотрубок.

Для исследования механизма формирования границ проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) композиционного порошка после синтеза. На кривых ДТА, соответствующих чистой меди (рис. 6а), не наблюдаются термические эффекты. Можно отметить лишь монотонное возрастание массы, что связано с окислением медного порошка. В то время как, для композиционного порошка с добавлением углерода (рис. 6б) наблюдается небольшой экзотермический эффект (220-320°C) который сопровождается потерей массы.

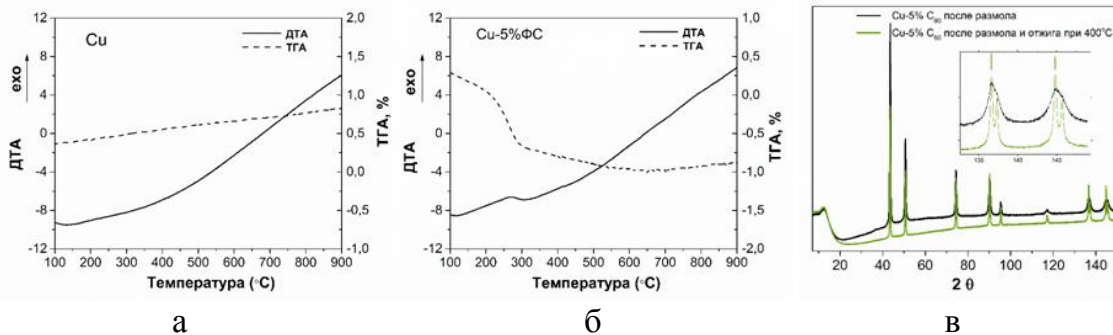


Рис. 6. Результаты ДТА чистой меди (а), порошка Cu-5%С после синтеза (б) и рентгеноструктурного анализа до и после отжига в окислительной атмосфере(в)

Предположительно, наблюдаемый эффект связан с восстановлением оксидов меди углеродом. Для подтверждения проведен отжиг порошка после синтеза в окислительной атмосфере при температуре выше экзотермического максимума. Дифракционная картина для порошков до и после отжига не изменяется; наличие пиков, соответствующих оксиду меди, не обнаружено, что подтверждает выдвинутое ранее предположение (рис. 6в). Заметно лишь снятие напряжений после размола.

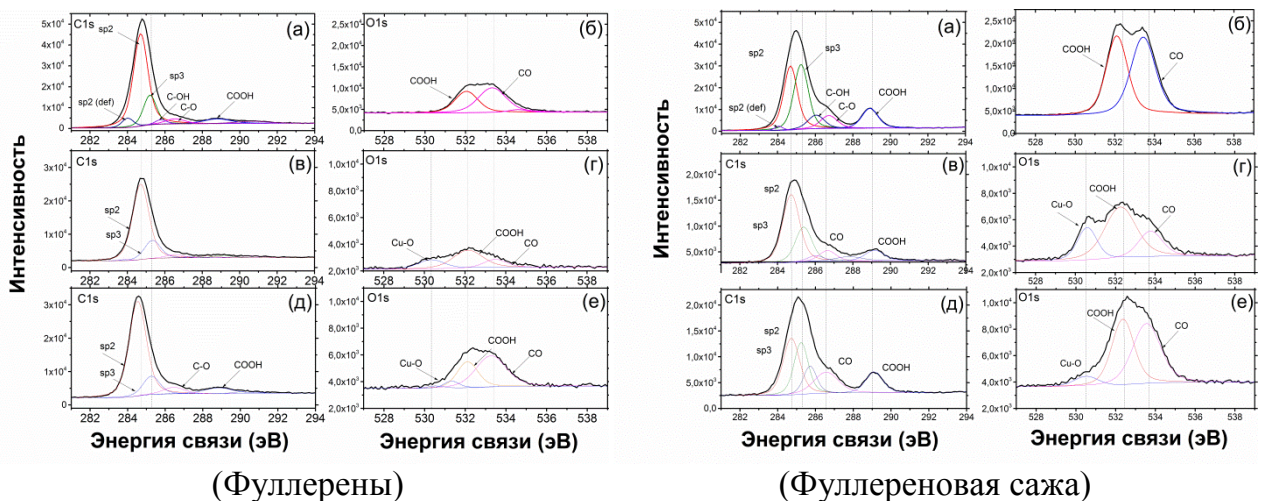


Рис. 7. РФЭС спектры порошков где: исходный углерод (а, б), порошки после размола (в, г) и порошки после отжига при температуре 400°C (д, е)

При сравнении спектров РФЭС по C1s и O1s пиков сажи и фуллеренов видно (рис. 7а,б), что изначально в саже присутствует больше кислорода, который находится в COOH и CO функциональных группах примерно в равных количествах. После помола количество функциональных групп уменьшается в образцах как с фуллеренами, так и с

сажей, но при этом появляется пик, соответствующий кислороду, связанному с металлом Cu-O (рис.7 в,г). Интенсивность пика Cu-O пропорциональна общему содержанию кислорода, пик интенсивней в образцах с большим количеством функциональных групп, т.е. с фуллереновой сажей. Можно предположить, что при размоле происходит окисление поверхности меди кислородом, который находится в функциональных группах на поверхности углеродных наночастиц. РФЭС спектры порошков после отжига при 400°C в окислительной атмосфере показаны на рис. 7д,е. Как видно из O1s спектров (рис. 7е), пики, соответствующие связям Cu-O, стали существенно ниже в обоих образцах, но при этом выросли интенсивности пиков, характерные для связей кислорода в функциональных группах. Увеличение концентрации этих групп подтверждается появлением соответствующих пиков на спектре C1s.

Исходя из результатов ДТА, РСА и РФЭС анализов, можно сделать вывод, что границы, обедненные углеродом, образуются в процессе горячего прессования при температуре 750°C, а их формирование обусловлено восстановительной способностью углерода. Характерно, что толщина и сплошность восстановленных границ в образцах с УНТ, ВОГ и C₆₀ связана с количеством функциональных групп на поверхности углеродных наноструктур.

На рис. 8 показаны зависимости твердости, теплопроводности и коэффициента трения от содержания углерода. Кривые зависимости твердости имеют максимум при содержании углерода 0.5-2%, наибольший эффект упрочнения достигнут при добавлении фуллеренов. При этом теплопроводность монотонно снижается с увеличением содержания углеродных наноструктур (рис. 8б).

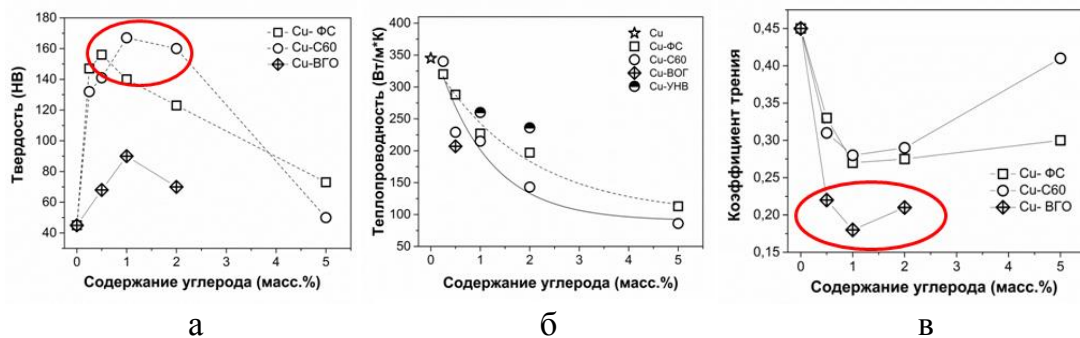


Рис. 8. Зависимость твердости (а), теплопроводности (б) и коэффициента трения (в) от типа и содержания углеродных нанодобавок

При добавлении в композиционный материал 2 масс. % фуллереновой сажи удается понизить коэффициент трения (от 0.45 до 0.26), при дальнейшем увеличении содержания С коэффициент трения незначительно возрастает. В процессе трения углеродные наночастицы выходят в зону контакта, вследствие чего происходит образование тонкого поверхностного слоя, который приводит к уменьшению прямого контакта материала и контртела, что понижает коэффициент трения. Увеличение коэффициента трения при достижении критического содержания углерода может быть объяснено особенностями микроструктуры композиционного материала. Как было показано ранее, на микроструктуре наблюдаются прослойки чистой меди, количество которых растёт с увеличением содержания углерода, наличие этих прослоек приводит к изменению процессов, проходящих в зоне трения. При испытании материала содержащего 5 масс.% С, медные прослойки легко вырываются прилипая к контртелу, что приводит к формированию однотипного контакта и, следовательно, к увеличению коэффициента

трения. Несмотря на низкие значения твердости, композиционные материалы с добавлением восстановленного оксида графена показали наименьшие значения коэффициента трения (0.18), что обусловлено слоистой структурой ВОГ.

Определены закономерности поведения композиционного материала медь-углерод в условиях трения скольжения. Как показано на рис. 9, разрушенный поверхностный слой чистой меди после трения имеет многочисленные задиры, вырванные частицы и канавки, что приводит к абразивному износу и увеличению коэффициента трения до 0.45.

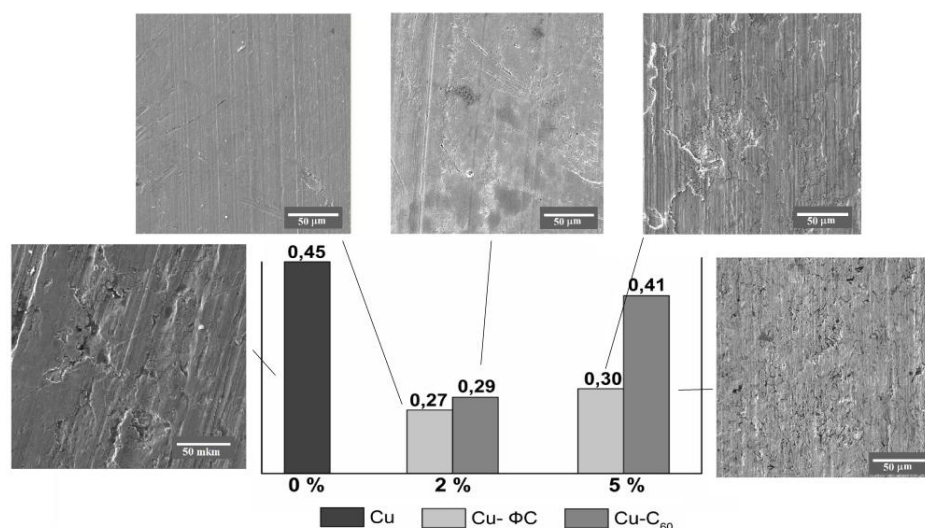


Рис. 9. Влияние углерода на коэффициент трения и микрофотографии изношенной поверхности образцов материалов Cu-ФС и Cu-C₆₀

Напротив, поверхность образца содержащего углерод в количестве 2 масс.% становится более гладкой, без явно вырванных частиц. Коэффициент трения таких образцов снижается до 0.27-0.29. При увеличении добавок углерода до 5 масс.%, изношенная поверхность состоит из вырванных частиц со множеством неглубоких канавок, для Cu-ФС коэффициент трения увеличивается незначительно – до 0.3. С другой стороны, в композиционном материале Cu-C₆₀, коэффициент трения резко возрастает и составляет 0.41. Это свидетельствует, что фуллерены не работают в качестве антифрикционных частиц.

На основании полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что данный метод введения углеродных наноструктур, а именно ФС и C₆₀, в медную матрицу позволяет существенно повысить твердость композиционного материала Cu-C (в 4 раза по сравнению с твердостью чистой меди при добавлении 0.5 масс.% ФС или 1% фуллеренов). При этом лучшие антифрикционные свойства показывает композиционный материал с добавлением ВОГ, коэффициент трения которых на 60% и 33% меньше, чем у Cu и Cu-ФС, соответственно.

Четвертая глава посвящена получению и исследованию композиционных материалов на основе меди дисперсно-упрочненной углеродными нанотрубками/нановолокнами методом осаждения из газовой фазы.

Изучено влияние состава газовой фазы на структуру углерода, выделяющегося на поверхности дендритного медного порошка (рис. 10). Показано, что после синтеза при температуре 700°C, в течение 15 мин, при соотношении ацетилен-водород 1:4 на поверхности медных частиц наблюдается многослойный графен (рис. 10б). В случае

соотношения 1:8, углеродным продуктом после синтеза являются нанотрубки и нановолокна равномерно распределенные по всей поверхности порошка (рис. 10в).

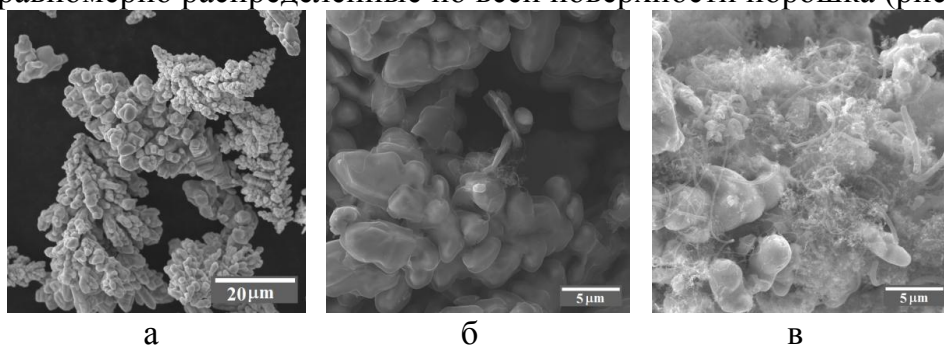


Рис.10. Влияние соотношения ацетилен-водород: исходные частицы меди (а), 1:4 (б) и 1:8 (в) на структуру углеродного продукта при температуре синтеза 700°C

Определено влияние длительности и температуры синтеза на прирост углеродного продукта при соотношении $C_2H_2:H_2$ -1:8. В случае синтеза при температуре 700°C, показано, что с увеличением времени синтеза от 5 до 20 мин количество углеродных наноструктур увеличивается с 0.1 до 1.8 масс. % (рис. 11а). Также показано, что увеличение температуры синтеза приводит к приросту УНВ (рис. 11б). Изменение массы для образцов после синтеза при температуре 750°C составляет 3%, при увеличении температуры до 800°C – 4,6%. Толщина УНВ увеличивается с ростом температуры синтеза.

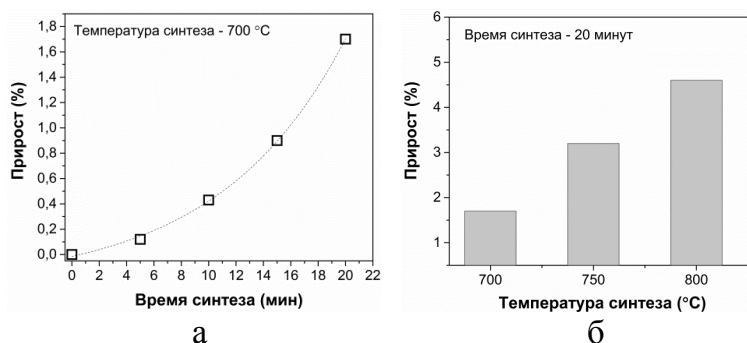


Рис. 11. Влияние времени синтеза (а) и температуры (б) на прирост массы углеродных наноструктур при соотношении ацетилен:водород – 1:8.

Поверхность порошка после синтеза, при температуре 750°C в течение 20 мин, равномерно покрыта углеродными нанотрубками (Рис. 12а). После горячего прессования микроструктура материала Cu -2 масс.% УНВ представляет собой равноосные рекристаллизованные зерна, по границам которых равномерно распределены углеродные наноструктуры (рис. 12б). Добавление УНВ приводит к повышению твердости до 60 НВ, что в 2 раза выше чем у чистой меди. При этом такой материал обладает меньшим значением коэффициента трения (0.2) по сравнению с композиционными материалами Cu -ФС и Cu - C_{60} полученными методом механического размола.

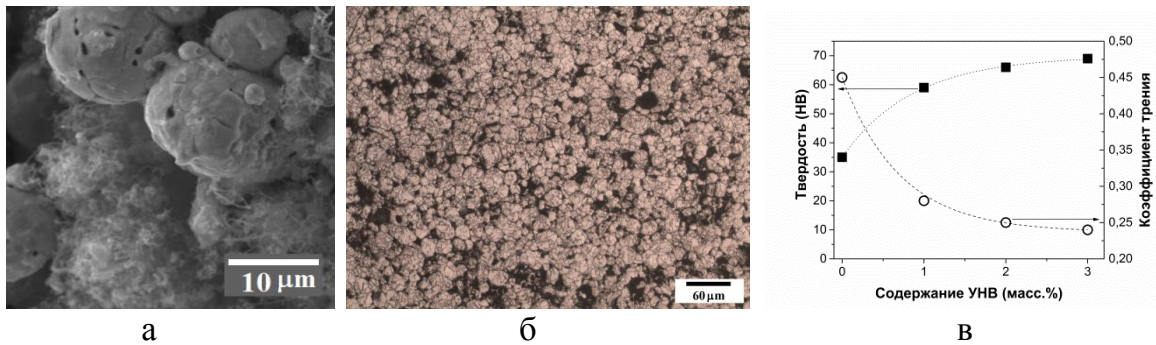


Рис. 12. Порошок после синтеза (а), микроструктура после горячего прессования (б) и свойства (в) композиционного материала Cu-2 масс.% УНВ

Таким образом, можно заключить, что метод газовой фазы синтеза позволяет получать равномерное распределение углеродных наноструктур по поверхности медных частиц. Это сдерживает рост зёрен в процессе горячего прессования. Данный эффект способствует упрочнению медной матрицы, где торможение дислокаций преимущественно осуществляется границами зёрен. Характерно, что расположение углеродных наноструктур по границам зёрен также оказывает положительное влияние на трибологические свойства композиционного материала. Углеродные нановолокна выходят в зону трения, уменьшая прямой контакт материал/контртело, что приводит к снижению коэффициента трения с 0.45 до 0.2.

В пятой главе изложены экспериментальные результаты по получению и исследованию композиционных материалов на основе меди, дисперсно-упрочненной углеродными наноструктурами (фуллерен, фуллереновая сажа) методом распыления суспензии. На рис. 13а показаны микрофотографии порошков после каждой стадии синтеза. После распылительной сушки и отжига при температуре 400°C образцы представляют собой сферические частицы размером <10 мкм. По результатам рентгенофазового анализа, частицы после отжига состоят из оксида меди (рис. 13б). После восстановления в атмосфере водорода при температуре 550°C сферическая морфология частиц сохраняется только у порошков Cu-5 масс.% ФС. Результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают полное восстановление оксидов меди (рис. 13б), также на рентгенограмме наблюдается гало характерное для аморфного углерода.

Для детального исследования композиционных порошков, полученных методом распыления, проведен РФЭС анализ, результаты которого показаны на рис. 14.

При анализе спектров C1s и O1s фуллереновой сажи заметно, что углерод находится в sp^2 (284.6 эВ) и частично sp^3 (285.2 эВ) гибридизациях (рис. 14а) с большим количеством кислорода, который находится на поверхности в COOH (532 эВ) и CO (533.4 эВ) функциональных группах примерно в равных количествах (рис. 14б).

В оксидном порошке (рис. 14д) углерод находится только в sp^3 гибридизации с энергией связи 285 эВ (спектр C1s). На спектре O1s явно выражен пик соответствующий связи кислород-металл (529.8 эВ), идентифицированный как оксид меди. После восстановительного отжига в водороде при 550°C интенсивность пика, соответствующего Cu-O, заметно снизилась, но при этом резко возросло количество кислорода, связанного в функциональную группу COOH (531.7 эВ) (рис. 14е). Увеличение концентрации этих групп подтверждается появлением соответствующих пиков на спектре C1s.

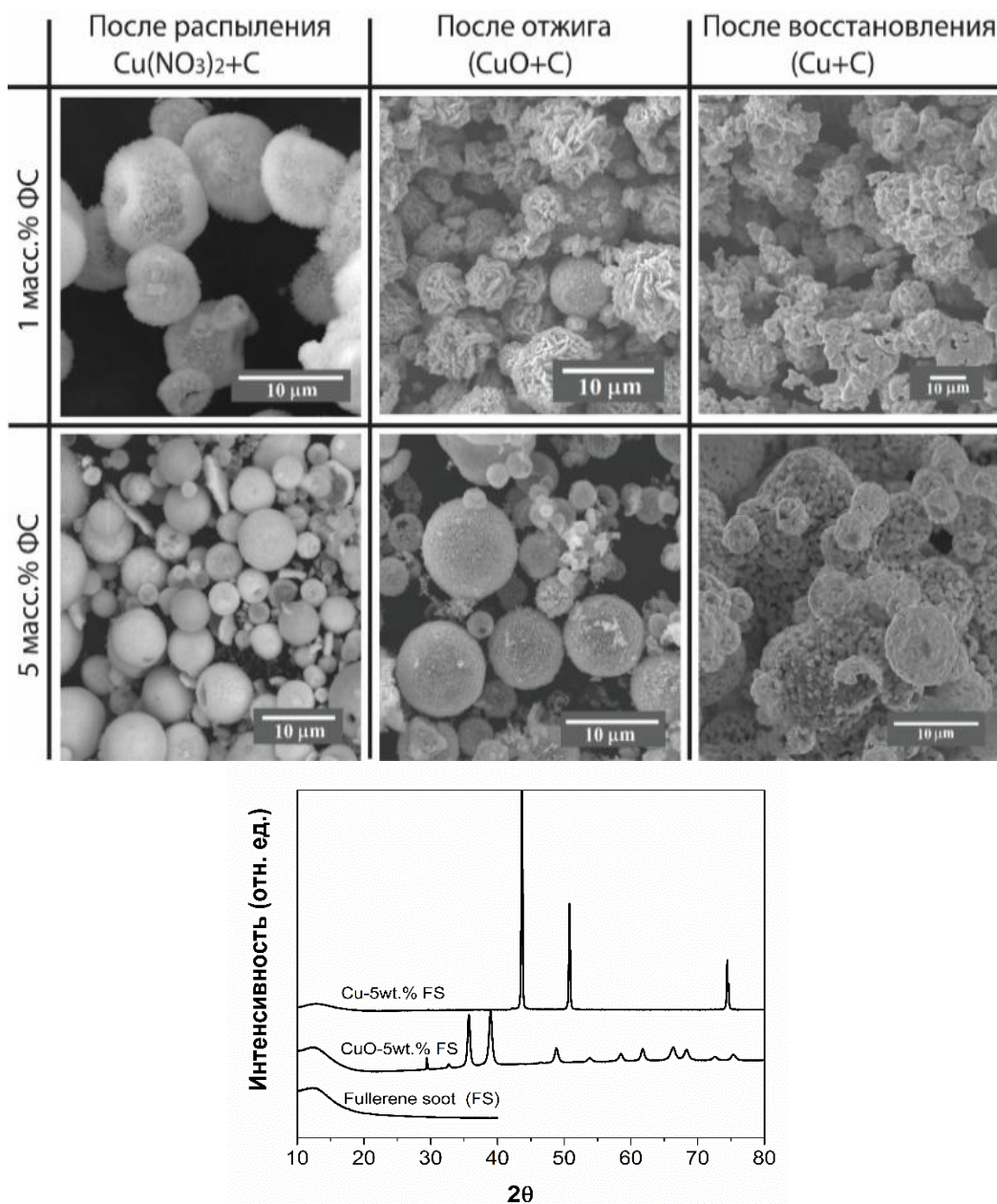


Рис. 13. Микрофотографии (а) и рентгенограммы (б) порошков после различных стадий синтеза

Интересной особенностью является поведение углерода в процессе синтеза, где изначально фуллереновая сажа находится в двух гибридных состояниях (sp^2 и sp^3). Для понимания основного фактора, влияющего на изменение гибридности углерода, проведена обработка фуллереновой сажи по той же технологии, что и получение композиционного материала Cu -ФС. Результаты исследования показывают, что после всех обработок углерод находится преимущественно в sp^2 гибридном состоянии с небольшим количеством функциональных групп. На основании этого можно предположить влияние ионов меди на изменение гибридности углерода. Вероятно, нахождение углерода в sp^3 гибридном состоянии и большое количество COOH групп (Рис. 14ж-з) вызваны образованием некоторого комплекса, связывающего углерод с медью через кислород.

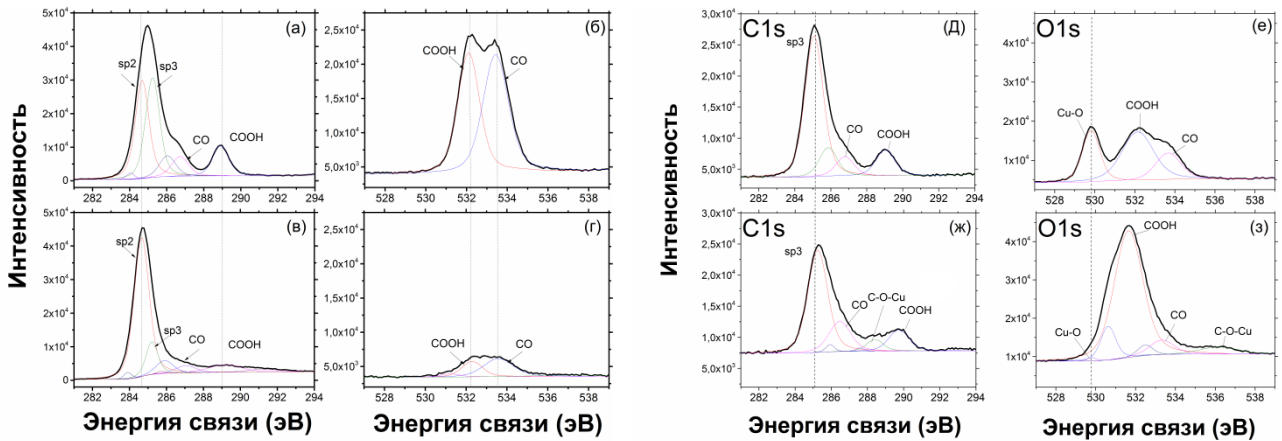


Рис. 14. РФЭС спектры порошков исходной (а, б) обработанной (в, г) фуллереновой сажи и композиционных порошков после отжига (д, е) и восстановления (ж, з)

Результаты металлографического анализа (рис. 15) показывают, что микроструктура композиционного материала Cu-1масс.% ФС состоит из рекристаллизованных зерен меди. При концентрации фуллереновой сажи >2 масс.% происходит выделение углерода по границам зерен, агломерация которого растет с увеличением содержания ФС (рис. 15б,в). В целом, микроструктура композиционного материала с содержанием (2-5) масс.% фуллереновой сажи представляет собой мелкозернистую структуру с равномерным распределением углеродных включений по границам зерен. В тоже время, при добавлении 2 масс.% C_{60} микроструктура состоит из рекристаллизованных зерен без явных углеродных включений по границам (рис. 15г).

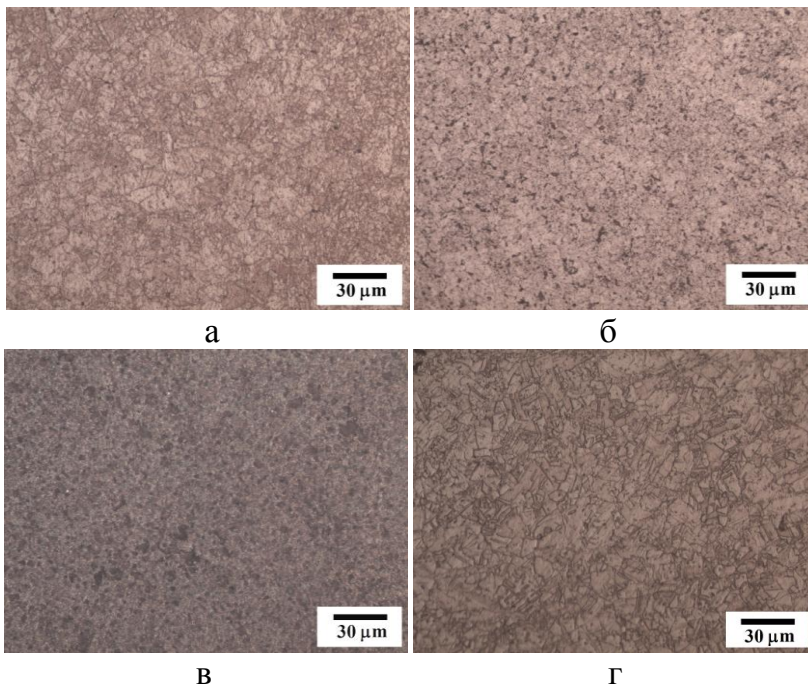
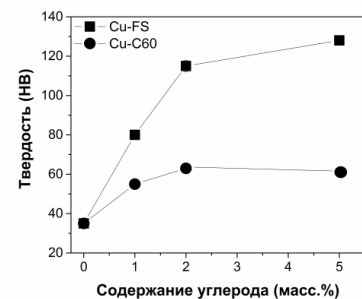
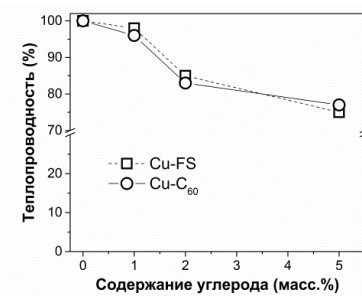


Рис. 15. Микроструктура композиционных материалов, полученных методом распыления: Cu-1 масс.% ФС (а), Cu-2 масс.% ФС (б), Cu-5 масс.% ФС (в) и Cu-2 масс.% C_{60} (г)



а



б

Рис. 16. Зависимость твердости (а) и теплопроводности (б) композиционного материала от содержания углеродных наноструктур

Зависимости твердости и теплопроводности композиционных материалов, полученных методом распыления, показаны на рис. 16. Установлено, что твердость композиционного материала Cu-ФС возрастает с 35 до 125 НВ при добавлении от 0 до 5 масс.% фуллереновой сажи соответственно (рис. 16а). Важно отметить, что твердость такого материала увеличивается, несмотря на агломерацию углерода по границам медных зерен, которая обычно приводит к разупрочнению материала. В случае добавления фуллеренов значительного эффекта упрочнения достигнуто не было, максимальное значение твердости составляет 60 НВ при добавлении 2 масс.% C₆₀. Несмотря на столь разные значения твердости композиционных материалов, значения теплопроводности для Cu-ФС и Cu-C₆₀ практически одинаковые. Теплопроводность композиционных материалов при содержании углерода до 1 масс.% меняется незначительно и составляет 98% от теплопроводности чистой меди. Существенное понижение теплопроводности до 75% наблюдается лишь у материалов содержащих 5 масс.% С.

Результаты испытания материалов на 3-х точечный изгиб показаны на рис. 17. Только один образец подвергся разрушению, остальные из-за высокой пластичности и малой длины не были разрушены. Предел прочности для образца Cu-5 масс.% ФС составил 660 МПа, при относительном удлинении ~5%.

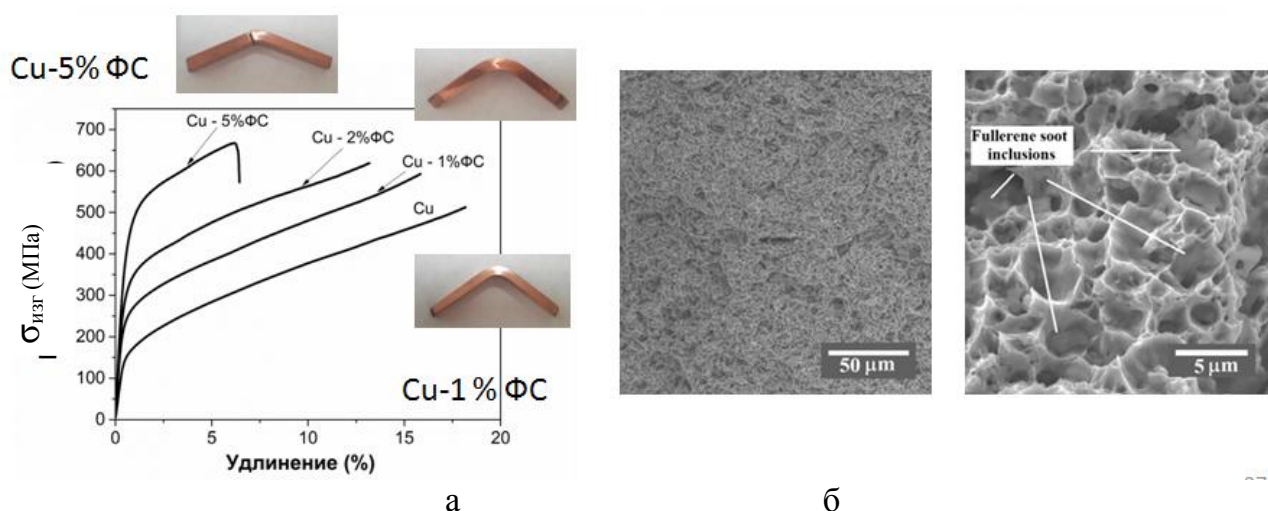


Рис. 17. Результаты испытания на изгиб (а) и изображение излома образца материала Cu – 5 масс.% ФС (б)

Поверхность излома композиционного материала Cu-5 масс.% ФС показана на рис. 17б. В изломе видны «ямочки» размером до 10 мкм, что характерно для вязкого типа разрушения.

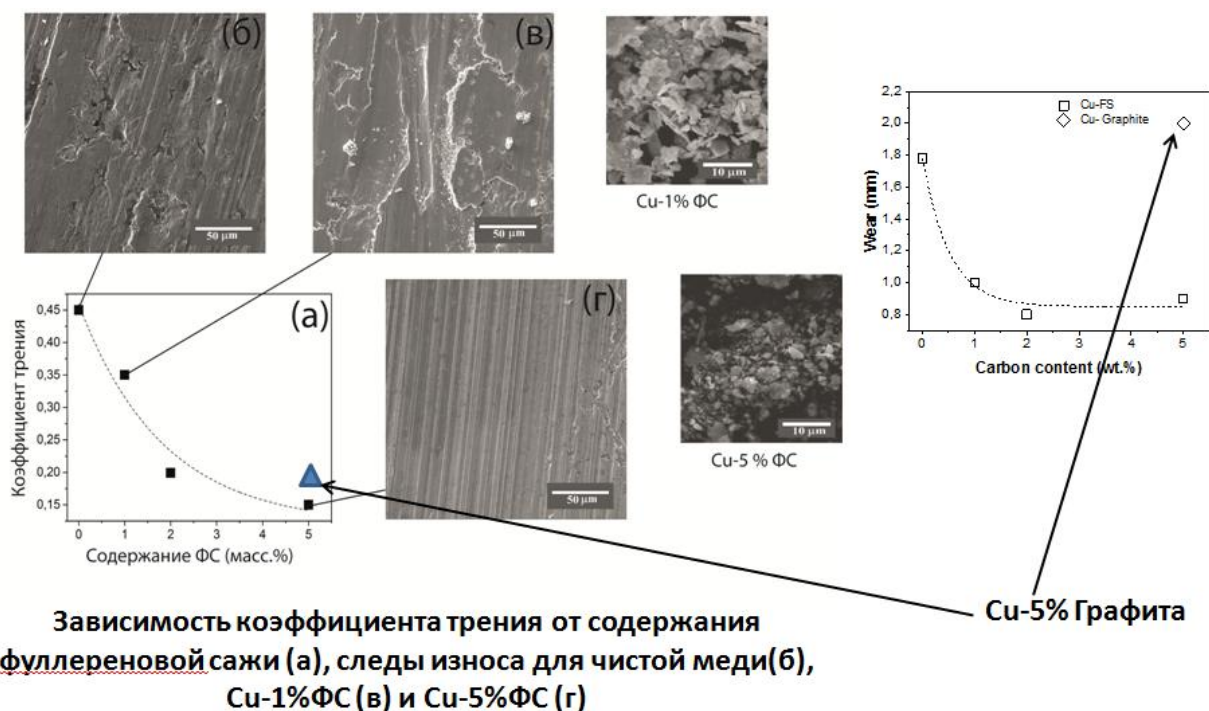


Рис. 18. Антифрикционные свойства композиционного материала Cu–ФС полученного методом распыления

При добавлении фуллереновой сажи удалось значительно снизить коэффициент трения до 0.15, что на 25% меньше чем у стандартного антифрикционного материала медь-графит при одинаковом содержании углерода (рис. 18а). Также показано положительное влияние добавок ФС на износостойкость материала. Зависимость диаметра лунки износа от содержания углерода в композиционном материале показана на рис. 20б. Минимальный диаметр отпечатка наблюдается у материала Cu–5 масс.% ФС (0.9 мм), что на 50% и на 55 % ниже по сравнению с чистой медью и материалом медь-графит соответственно.

В результате представленных в пятой главе экспериментальных исследований установлено, что, по сравнению с методом механического размол и газофазным синтезом, метод распыления позволяет получать композиционный материал медь-углеродные наноструктуры с более высоким комплексом физико-механических и трибологических свойств.

В шестой главе выполнен анализ всех полученных экспериментальных результатов и сравнение физико-механических и трибологических свойств композиционного материала в зависимости от типа углеродных нанодобавок и метода его получения.

На рис. 19а показано сравнение значений твердости и коэффициента трения в зависимости от метода получения композиционного материала Cu-C. Видно, что эффект упрочнения значительно зависит от метода получения композиционного материала и возрастает в последовательности: газофазный синтез – метод распыления – механический размол. Это объясняется различными механизмами упрочнения, которые могут осуществляться в системе Cu-C. Например, для материалов, полученных методом механического размол, можно рассмотреть два основных механизма упрочнения. Первый – это деформационное упрочнение из-за высокой плотности дислокаций, возникающих в процессе синтеза.

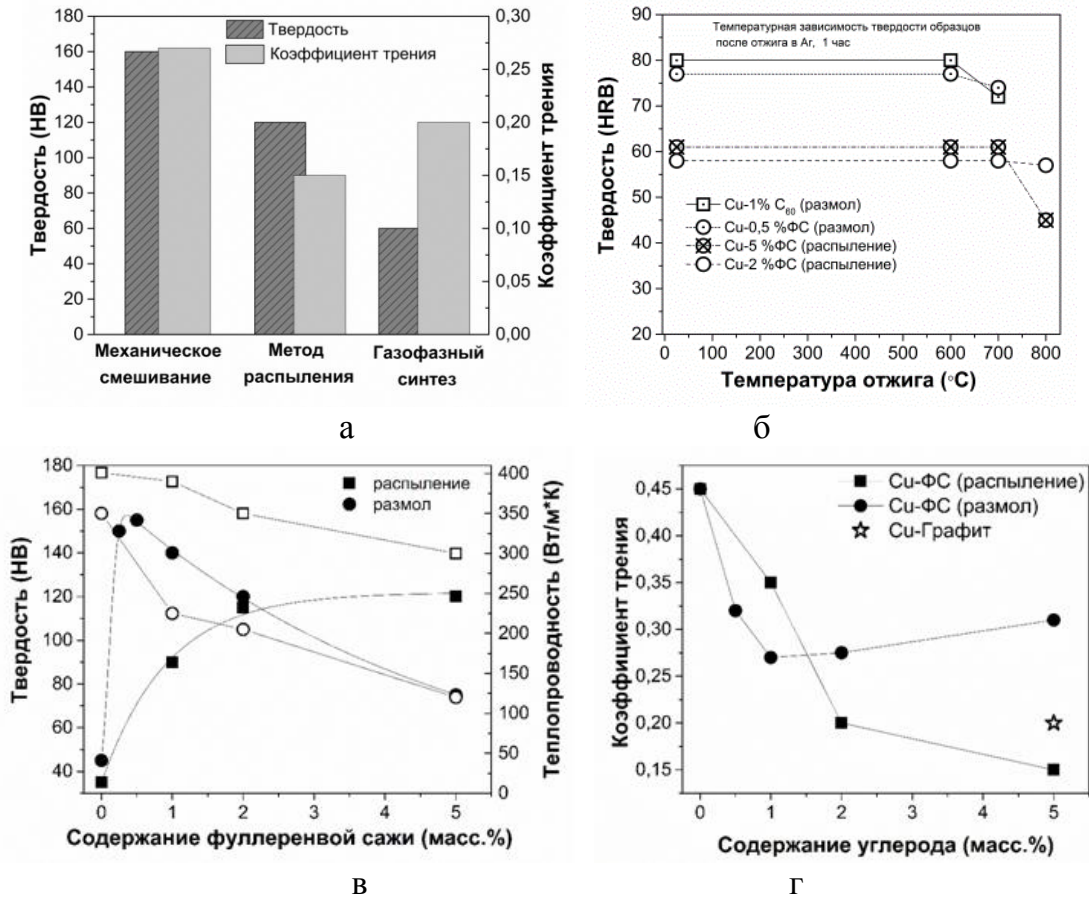


Рис. 19. Сравнение свойств композиционных материалов в зависимости от типа и содержания углеродных наноструктур и метода получения

Вторым является упрочнение дисперсными наночастицами углерода, которые являются барьерами для скольжения дислокаций. В случае добавок фуллереновой сажи частицы, расположенные между тонкими слоями меди, вероятно, связаны с ней через межфазный комплекс $-Cu-O-C$, что приводит к повышению стабильности структуры при температурах выше $600^{\circ}C$. Повышение твердости композиционного материала, полученного газофазным синтезом, в котором углерод распределен по границам медных зерен размером менее 10 мкм , происходит за счет увеличения протяженности границ и уменьшения размера зерен. В случае применения метода распыления, упрочнение дисперсными частицами является основным механизмом.

При исследовании теплостойкости композиционных материалов, установлено, что дисперсно-упрочненные материалы медь-фуллереновая сажа сохраняют значения твердости до температур $700-800^{\circ}C$ (рис. 19б).

На рис. 19в показано влияние метода получения на твердость и теплопроводность композиционного материала с различным содержанием фуллереновой сажи. Установлено, что твердость композиционного материала медь-фуллереновая сажа, полученного методом распыления, монотонно возрастает при увеличении содержания углерода и имеет более высокие значения по сравнению с материалами медь-фуллерен и медь-графен, полученные тем же методом. Теплопроводность таких материалов снижается незначительно по сравнению с аналогичными материалами, полученными методом механического легирования.

Сравнение структурного состояния углерода в материалах, полученных различными методами, приведено на рис. 20. В композиционном материале медь-фуллереновая сажа,

полученного методом размола, углерод находится как в sp^2 , так и в sp^3 гибридизациях, в то время как при получении термохимическим методом – только в sp^3 . Спектры комбинационного рассеяния показывают повышение кристалличности углерода, по сравнению с исходной фуллереновой сажей и материалами, полученными размолом. При использовании фуллеренов существенное изменение спектров КР не обнаружено.

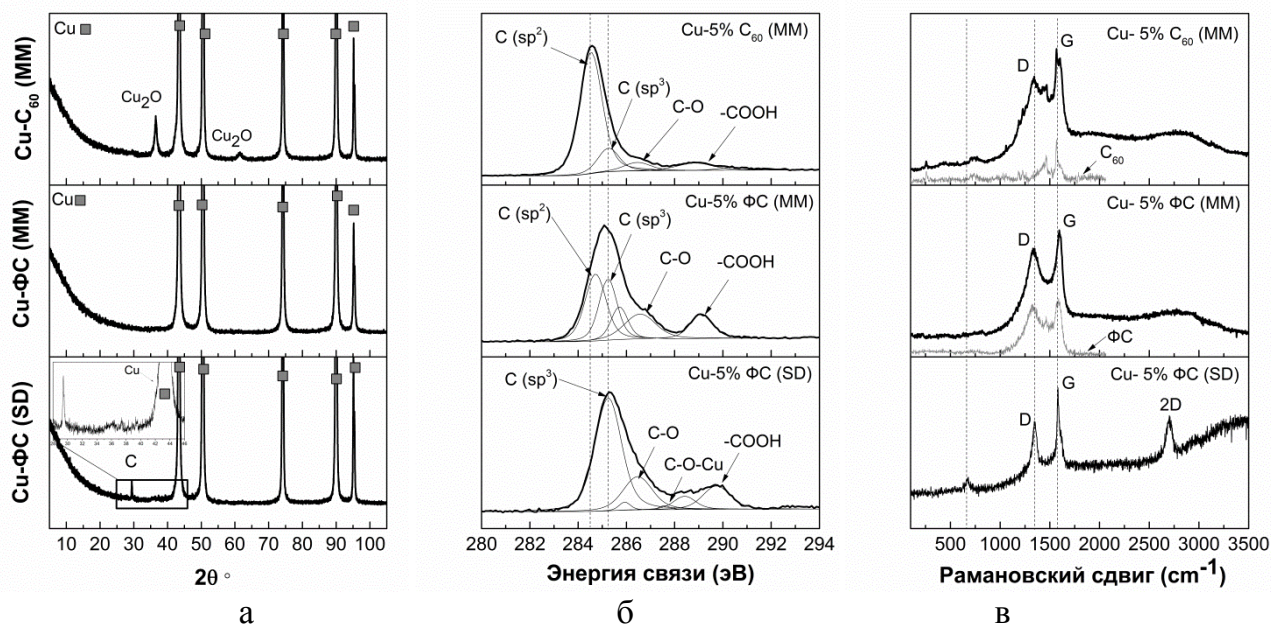


Рис. 20. Сравнение спектров РСА (а), РФЭС (б) и СКР (в) композиционных материалов

Коэффициент трения материалов медь-углерод также существенно зависит от метода получения КМ. В традиционных материалах медь-графит, коэффициент трения снижается и достигает значения 0.2 при 5 % углерода. У материалов с фуллереновой сажей, полученных методом распыления, коэффициент трения также монотонно снижается до 0.15. В случае применения метода механического размола, коэффициент трения определяется твердостью материала, а фуллереновая сажа не работает как антифрикционная добавка. Несмотря на относительно невысокие значения твердости композиционного материала, полученного газофазным синтезом, его коэффициент трения достигает минимальных значений, благодаря распределению углерода по границам зерен.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ:

1. На основе комплексного исследования влияния различных методов синтеза с последующим горячим прессованием, а также различного типа (морфологии) углеродного материала, используемого в качестве упрочняющей фазы в медной матрице, на микроструктуру, физико-механические и трибологические свойства композиционных материалов медь-углерод выявлены особенности и определены достоинства и недостатки разных технологий их получения. При использовании порошков, полученных механическим смешиванием, достигается высокая прочность, однако резко снижается пластичность и теплопроводность материала, поскольку углерод находится внутри медной матрицы. В случае использования метода газофазного синтеза достигаются высокие теплофизические характеристика материала при незначительном упрочнении,

что обусловлено расположением углерода на поверхности медных частиц. При получении порошков методом распыления достигается наиболее эффективное сочетание физико-механических свойств композиционного материала.

2. Установлено, что метод распыления суспензии $\{Cu(NO_3)_2 + \text{фуллереновая сажа}\}$ с последующими термическими обработками является наиболее эффективным для получения равномерного распределения углеродных наночастиц по всему объему матрицы и обеспечивает формирование комплексного соединения $-Cu-O-C$, что значительно повышает механические и антифрикционные свойства без значительной потери теплопроводности композиционного материала.

3. На основе экспериментального анализа кинетики измельчения композиционных порошков установлено определяющее влияние типа (морфологии) углеродных добавок на конечный размер и морфологию порошков. Средний размер частиц композиционного материала, при одинаковом содержании углерода, уменьшается в последовательности: Cu-BOГ, Cu-УНВ, Cu-C60 и Cu-ФС, где исходная морфология углеродных наночастиц, изменяется от слоистой к сферической. Также показано, что с увеличением концентрации углерода размер частиц уменьшается, поскольку углерод является смазывающим материалом, препятствуя протеканию процесса холодной сварки частиц.

4. Выявлена роль функциональных групп (COOH и CO) в формировании микроструктуры композиционного материала, полученного методом механического размола. Установлено, что после измельчения медных частиц на поверхности образуется тонкий оксидный слой в результате взаимодействия меди с функциональными группами углерода. При нагреве, в процессе горячего прессования, углерод, расположенный на поверхности медных частиц, восстанавливает этот оксидный слой, что приводит к формированию структуры композиционного материала состоящей из дисперсно-упрочненных зерен Cu-C окруженных тонкой прослойкой чистой меди.

5. Определены закономерности роста углеродных наноструктур на поверхности медного порошка в зависимости от морфологии матричных частиц. Установлено, что наибольший прирост углеродного продукта (24 %), наблюдается на медных частицах, полученных методом распыления. Показано, что дополнительная обработка композиционного порошка в мельнице позволяет повысить механические свойства в 2 раза, при сохранении теплопроводности материала.

6. Определены закономерности поведения композиционного материала медь-углерод в условиях трения скольжения. Получены концентрационные зависимости коэффициента трения в зависимости от типа и метода введения углеродных наноструктур. Показано, что при добавлении сферических углеродных наночастиц методом распыления удается достичь значительного снижения коэффициента трения с 0.45 до 0.15 за счёт того, что углеродные наноструктуры выходят в зону трения смазывая поверхность и ограничивая прямой контакт материал/контртело.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

- 1. Ji P., Qi D., Yin F., Wang G., Bobrynina E.V., Tolochko O. Effect of nanocarbons additions on the microstructures and properties of copper matrix composite by spray drying process // Key Engineering Materials. 2019. Vol.822. P.202-207.**
- 2. Bobrynina E., Starykh R., Ginsburg S., Morozova Yu. Study of crystallization kinetics of amorphous zirconia in Fe_2O_3 matrix by kissinger method // Key Engineering Materials. 2019. Vol.822. P.878-884.**

3. Tolochko O.V., Koltsova T.S., Bobrynina E.V., Rudskoy A.I., Zemtsova E.G., Kirichenko S.O., Smirnov V.M. Conditions for production of composite material based on aluminum and carbon nanofibers and its physic-mechanical properties // *Nanomaterials*. 2019. Vol.9. No.4. 550.
4. Bobrynina E.V., Larionova T.V., Koltsova T.S., Ginzburg S.A., Michailov V.G. Effect of alumina addition on weld deposits microstructure at the welding of carbon steel // *Materials Physics and Mechanics*. 2018. Vol.38. No.1. P.26-32.
5. Larionova T., Koltsova T., Bobrynina E., Smirnov A., Eliseyev I., Davydov V., Tolochko O. Comparative characterization of graphene grown by chemical vapor deposition, transferred to nonconductive substrate, and subjected to Ar ion bombardment using X-ray photoelectron and Raman spectroscopies // *Diamond and Related Materials*. 2017. Vol.76. P.14-20.
6. Tolochko O.V., Larionova T.V., Koltsova T.S., Kozlova M.V., Bobrynina E.V., Martynova O.A., Gasumyants V.E. Variation of the resistivity and chemical composition of CVD graphene under annealing in a reductive atmosphere // *Journal of Physics: Conference Series*. 2017. Vol.816. No.1. № 012012.
7. Bobrynina E., Alkhalaf A.A., Shamshurin A., Tolochko O., Michailov V. Synthesis of Fe-ZrO₂ composite powders by thermochemical method // *Key Engineering Materials*. 2017. Vol.721. P.285-289.
8. Патент RU 2696113 C1, 2019. Способ получения нанокomпозиционного материала на основе меди, упрочненного углеродными нановолокнами // Толочко О.В., Кольцова Т.С., Ларионова Т.В., Бобрынина Е.В. Опубликовано бюллетень ФИПС №22 от 10.08.2019.
9. Бобрынина Е.В. Дисперсно-упрочненные материалы на основе железа для создания сварочной порошковой проволоки // Восьмой всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах». 2014. С.75.
10. Бобрынина Е.В. Композиционные материалы на основе железо-кобальт для защиты от магнитного излучения // XIII международная конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии». 2014. С.47.
11. Бобрынина Е.В., Толочко О.В., Ларионова Т.В. Термохимический синтез порошков на основе железа для магнитного экранирования // Международная научно - техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов». 2014. С.190-191.
12. Tolochko O.V., Koltsova T.S., Larionova T.V., Vasilyeva E.S., Nasibulin A.G., Puguang Ji. CVD synthesis of carbon nanostructures on copper surface // *International conference on structural, mechanical and materials engineering*. 2015. P.30-31.
13. Bobrynina E., Alali Alkhalaf A., Shamshurin A., Tolochko O., Michailov V. Synthesis of Fe-ZrO₂ composite powders by thermochemical method // *The 25th International Baltic Conference of Engineering Materials and Tribology*. 2016. P.104.
14. Бобрынина Е.В., Гинзбург С., Толочко О.В., Кондратьев С.Ю., Шамшури А.И. Дисперсно-упрочненные композиционные материалы для сварочных порошковых проволок // 10-й Международный симпозиум, «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка». 2017. С.245-252.
15. Бобрынина Е.В., Ларионова Т.В., Кольцова Т.С., Толочко О.В. Дисперсно-упрочненный композиционный материал медь-фуллереновая сажа полученный методом распыления // *Современные материалы и передовые производственные технологии*. 2019. С.49-50.