

05;12

Свойства композитов медь—детонационный наноалмаз, полученных методом распыления растворов

© *Е.С. Васильева, С.В. Кидалов, В.В. Соколов, Г.Г. Климов,
Ji Puguang*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: katrinfr@inbox.ru, peterji@mail.ru, paniolia@list.ru
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: kidalov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 21 сентября 2012 г.

Получен наноструктурированный композиционный материал медь/детонационный наноалмаз (ДНА), изготовленный методом распыления растворов. Процесс заключался в распылении и высушивании смеси водного раствора медной соли и суспензии наноалмазов с последующей термообработкой в восстановительной атмосфере. Содержание ДНА в порошках меди варьировалось от 0.5 до 5.0 mass%. Средний размер ДНА в суспензии составлял 4–6 nm. Порошок нанокompозита с формой частиц, близкой к сферической, имел средний размер частиц 20–30 μm . Исследованы его состав и структура.

Одно из направлений современной технологии — создание композиционных материалов с требуемым сочетанием свойств компонентов, образующих композит. Уникальное сочетание рекордных значений твердости, теплопроводности и химической стойкости алмаза сделали этот материал одним из привлекательных компонентов для создания композитов. В последние годы результаты исследований и коммерческая доступность наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) определили развитие нанотехнологии композиционных материалов на основе ДНА [1]. При этом особое внимание уделяется композиционным материалам на основе наноалмаза и цветного металла. Так, например, в [2,3] сообщается об улучшении механических свойств никелевых покрытий при введении наноалмазов, в [4] сообщалось о получении композитов на основе алюминия со значением микротвердости выше 10 GPa, в [5] —

о получении и свойствах композитов наноалмаз—медь, приготовленных механическим перемешиванием, для которого использовались порошок меди и наноалмаза.

В данной работе изложены первые результаты получения нанокомпозита алмаз—медь методом распыления суспензии ДНА [1] и растворов солей меди [6]. Добавление ДНА, как структурообразующего фактора, должно обеспечить дисперсионное упрочнение материала, тем самым повысить его прочностные характеристики и улучшить физические свойства.

В работе использовались ДНА, полученные методом детонационного синтеза со средним размером кристаллитов 3–5 нм. ДНА использовался в виде одночастичных водных суспензий [7]. Распределение по размерам наноалмазов в суспензии определялось методом динамического рассеяния света, средний размер частиц составлял 4–6 нм.

Для введения ДНА в медную матрицу использовали метод распылительной сушки [8]. Последовательность действий включала в себя: приготовление водного раствора солей, содержащих частицы ДНА: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и суспензию ДНА; получение композиционного порошка методом распылительной сушки водного раствора смеси; термическую обработку с целью удаления влаги и летучих компонентов с получением порошка оксидов; восстановление оксидного порошка (CuO) в атмосфере водорода.

На рис. 1 представлена схема установки для получения нанокомпозита медь/ДНА. В результате экспериментов были получены образцы нанокомпозиционного порошкового материала на основе меди, содержащего 0,5, 1 и 5 mass % ДНА.

Восстановление оксида меди, получаемого в результате описанного процесса, проводилось в атмосфере водорода при температуре 300–500°C при времени отжига около 2 h.

Микроскопические исследования были проведены на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) двух типов — Leo DSM 982 Gemini и JEOL JSM-7500F. Полученные изображения частиц с различной концентрацией наноалмазов показаны на рис. 2.

Средний размер частиц до восстановительной термообработки составляет 60 нм, они имеют губчатую структуру и содержат небольшое количество крупных агломератов и ультрадисперсную фракцию. По результатам рентгенофазового анализа частицы состоят из оксида меди,

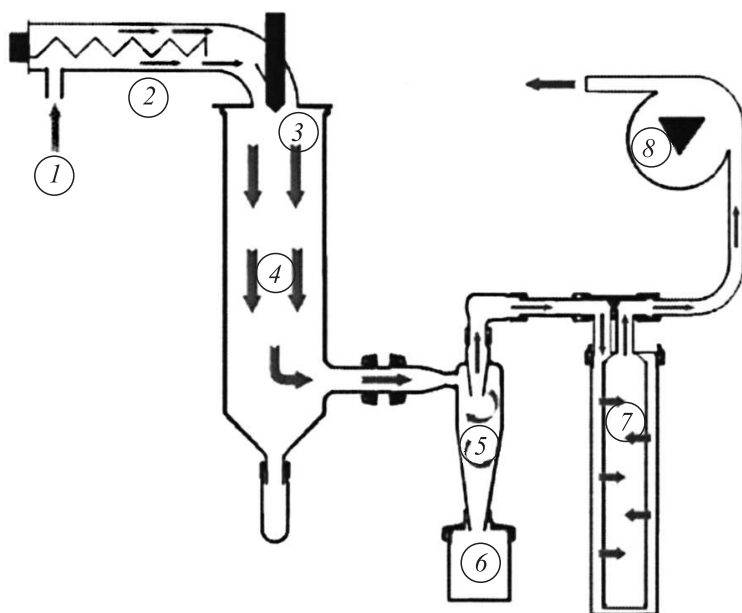


Рис. 1. Схема распылительной сушилки: 1 — вход воздуха, 2 — электрический нагреватель воздуха, 3 — концентрический ввод горячего воздушного потока вокруг распылительного сопла, 4 — распылительный цилиндр, 5 — циклон для выделения частиц продукта из газового потока, 6 — емкость для сбора высушенного продукта; 7 — выходной фильтр, 8 — аспиратор для прокачки воздуха через систему.

ДНА не детектируется вследствие его малой концентрации в готовом порошке.

После восстановительного отжига в атмосфере водорода наблюдалось частичное оплавление в структуре 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 также приводит к образованию закрытых пор, что подтверждают данные сканирующей микроскопии и данные измерений пикнометрической плотности. Как видно по микрофотографиям, средний размер

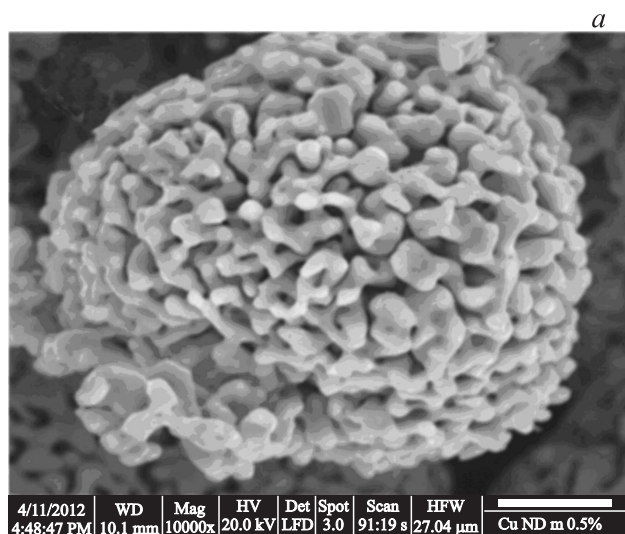
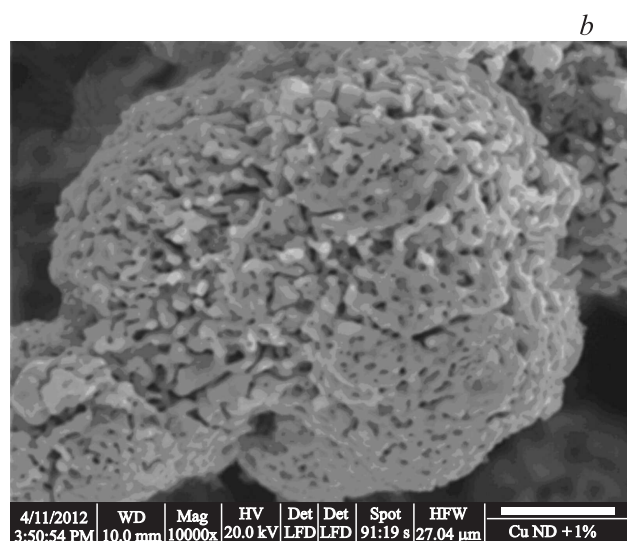


Рис. 2. Изображения в сканирующем электронном микроскопе нанокomпозиционных порошков после восстановительной обработки, mass % ДНА: *a* — 0.5, *b* — 1 (в таблице на рисунке — фазовый состав образца, определенный методом локального рентгеноспектрального анализа при СЭМ-исследованиях), *c* — 5. Масштаб шкалы на рис. *a*, *b* и *c* — 5 μm.

отдельных частиц после обработки немного уменьшился и составлял 35–40 μm. Локальный рентгеноспектральный анализ состава образцов на СЭМ выявил присутствие углерода, которое несомненно связано с ДНА, поскольку температура используемой термообработки не превышала температуры стабильности алмаза при атмосферном давлении. Наблюдается некоторое превышение концентрации углерода, определенное рентгенофазовым анализом, по сравнению с рассчитанными на основании концентрации ДНА, введенных при синтезе композита. Так, для образца с содержанием 1 mass % ДНА анализ дает величину 5% (рис. 2, *b*). Аналогичное превышение наблюдается и для образцов с содержанием ДНА меньших (0.5%) и больших (5%) величин концентрации. Экспериментально определенные значения концентрации углерода составляют соответственно 5 и 15%. Такая ошибка характерна при исследовании легких элементов (углерода).



Element	wt.%	at.%
C	5.07	21.01
O	1.98	6.17
Cu	92.95	72.82

Рис. 2 (продолжение).

В полученных порошках окиси меди и восстановленной в водороде меди была определена зависимость пикнометрической плотности от концентрации ДНА (использовался прибор Ultrapisnometer 1000 Quantachrom (США), условия измерений: продувка гелием — 30 min, количество пробегов — 10). Полученные данные приведены на рис. 3. Из графиков видно, что в частицах медь/ДНА значение пикнометрической плотности меньше расчетной, полученной с использованием табличных данных по плотности алмаза и меди, в среднем на 10%, что говорит о том, что имеется некоторая доля закрытых пор.

При восстановительном отжиге в водороде произошло частичное оплавление частиц, что могло привести к появлению паров воды,

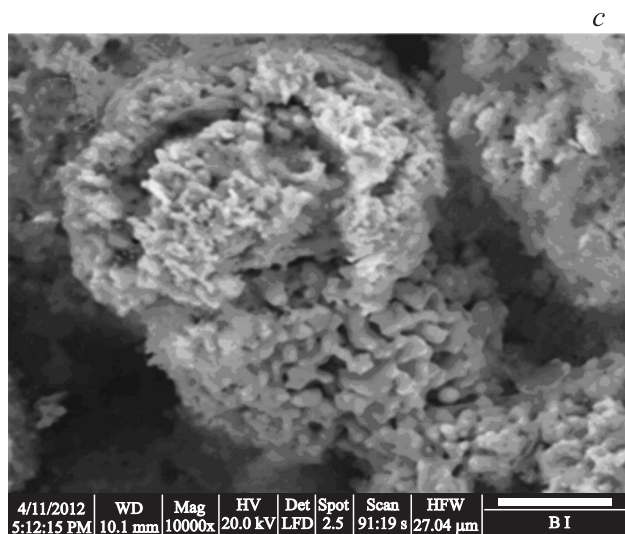


Рис. 2 (продолжение).

выделившейся в результате восстановления, однако „запертой“ внутри пористых частиц. Об этом говорит существенное увеличение плотности для образца с 1% ДНА после двукратного отжига в атмосфере водорода. После длительного отжига поры открываются и происходит восстановление оксида меди.

Исследованные в работе порошки могут быть использованы для получения компактных материалов методами порошковой металлургии с равномерным распределением нанодисперсного компонента.

Таким образом, в работе экспериментально показана возможность получения композиционных порошков на основе системы медь–детонационные наноалмазы (ДНА) при содержании ДНА до 5 mass %, путем спрейной сушки суспензии ДНА в 50%-м водном растворе нитрата меди с последующей термохимической обработкой полученных порошков. Композиционные порошки, полученные методом термохимической обработки, имеют дендритную форму с равномерным распределением наноалмазов в медной матрице. Полученное равномерное распределение ДНА в медной матрице позволяет надеяться на то,

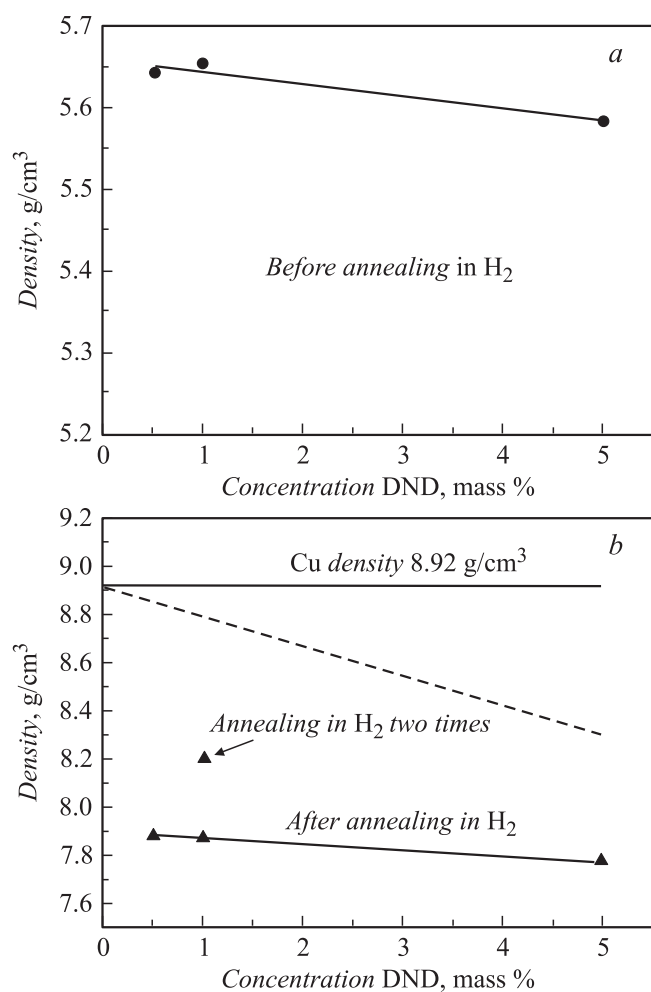


Рис. 3. Экспериментальные значения зависимости пикнометрической плотности полученных порошков от концентрации ДНА в смеси: *a* — до отжига в атмосфере водорода (кружки), *b* — после отжига (треугольники), расчет плотности для композита ДНА/медь в приближении отсутствия пор в композите (пунктирная кривая).

что физико-механические, электрические и другие свойства композитов, приготовленных из этих порошков, будут обладать улучшенными характеристиками.

Авторы благодарны А.Я. Вулю и О.В. Толочко за предложение темы и полезные обсуждения.

Работа частично (Кидалов С.В.) выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-08-00174а и при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Вуль А.Я., Алексенский А.Е., Дидейкин А.Т. // Энциклопедия систем жизнеобеспечения, нанонауки и нанотехнологии. Издательский дом МАГИСТР-ПРЕСС, 2009. С. 832.
- [2] Petrov I., Detkov P., Drovosekov A., Ivanov M.V., Tyler T., Shenderova O., Voznecova N.P., Toporov Y.P., Schulz D. // *Diamond & Related Materials*. 2006. V. 15. P. 2035.
- [3] Wang L., Gao Y., Xue O., Liu H., Xu T. // *Materials Science and Engineering*. 2005. A390. Issues 1–2. P. 313.
- [4] Molian P., Molian R., Nair R. // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 3859.
- [5] Hanada K., Yamamoto K., Taguchi T., Ōsawa E., Inakuma M., Livramento V., Correia J.B., Shohuji N. // *Diamond & Related Materials*. 2007. V. 16. P. 2054.
- [6] Lee D.W., Tolochko O., Choi C.J., Kim B.K. // *Powder Metallurgy*. 2002. V. 45. N 3. P. 267.
- [7] Aleksenskiy A.E., Eydelman E.D., Vul'A. Ya. // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2011. V. 3. P. 68.
- [8] Толочко О.В., Ким В.К. // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 2003. № 3 (33). С. 74.