

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Попов Владимир Алексеевич

Разработка способов получения и улучшения свойств композиционных
материалов с применением нанопорошков

Специальность 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)

Диссертация
на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант: Ходос Игорь Иванович, д.ф.-м.н., заведующий
лабораторией ИПТМ РАН

Москва, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	6
Глава 1 Обзор литературы	18
1.1 Дискретные наноматериалы, применяемые в производстве композитов, и способы их получения	18
1.1.1 Основные виды наноматериалов, применяемых в производстве композитов	18
1.1.2 Алмазные нанопорошки	25
1.1.3 Луковичнообразные углеродные наночастицы, получаемые отжигом алмазных нанопорошков	37
1.1.4 Основные области применения алмазных нанопорошков	41
1.2 Способы механического легирования	41
1.3 Основные способы компактирования порошковых материалов	45
1.3.1 Традиционные способы компактирования	45
1.3.2 Импульсная обработка порошковых материалов	50
1.3.3 Литейные технологии получения объемных композиционных материалов	59
1.4 Краткий обзор основных методов нанесения защитных покрытий и физико-химической модификации поверхности изделий	61
1.4.1 Композиционные покрытия, полученные гальваническим способом	66
Глава 2 Исследование структуры и свойств наночастиц, применяемых для упрочнения металлической матрицы	75
2.1 Исследование структуры наноалмазов и процесса графитизации	75
2.2 Исследование структуры бороводородных соединений	103
2.3 Исследование структуры частиц карбида и оксида кремния	105
Глава 3 Применение металлических нанопорошков для получения металломатричных композитов	111
3.1 Теоретическая оценка возможности получения металломатричных	

композитов с малым размером упрочняющих частиц	111
3.2 Исследование смачиваемости компонентов в наноразмерном состоянии	119
3.4 Исследование структуры и свойств объемных композитов, полученных с применением металлических наноматериалов	122
Глава 4 Разработка и исследование способов получения гранул металломатричных нанокомпозитов с применением механического легирования	132
4.1 Разработка и исследование способов механического легирования для получения гранул металломатричных композитов с наноразмерными упрочняющими частицами	132
4.1.1 Разработка способов механического легирования для получения металломатричных композитов	132
4.1.2 Разработка металломатричных композитов с упрочняющими частицами карбида кремния, оксида кремния, бороводородных соединений	138
4.1.2.1 Применение частиц карбида кремния для упрочнения металлической матрицы	138
4.2.1.2 Применение частиц оксида кремния и бороводородных соединение в качестве упрочняющих частиц	144
4.2 Разработка композиционных материалов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами	147
4.3 Определение зависимости температуры начала образования карбида алюминия от размера алмазных частиц	163
4.4 Разработка идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице	168
4.5 Характерные особенности гранул металломатричных композитов с наноалмазными упрочняющими частицами	177
4.6 Разработка способа получения металломатричных композитов с	

применением наноалмазов для “in situ” синтеза упрочняющих наночастиц карбида титана при механическом легировании	183
Глава 5 Разработка способов получения композитов с наноразмерными структурными элементами	192
5.1 Разработка способа компактирования композитных гранул в объемный материал	192
5.1.1 Применение прессования для получения объемного композиционного материала	192
5.1.2 Применение динамических способов компактирования для получения объемного композиционного материала	194
5.2 Исследование структуры и свойств объемного композиционного материала	195
5.2.1 Композиционные материалы с алюминиевой матрицей и упрочняющими частицами карбида кремния	196
5.2.2 Компактирование композиционных материалов с алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами	208
5.2.3 Компактирование композиционных материалов с медной матрицей	212
5.2.4 Компактирование композиционных материалов с никелевой матрицей	219
5.3 Разработка способов применения композиционных материалов с дискретными упрочняющими частицами в качестве покрытий	224
5.3.1 Композиционные покрытия, полученные методом фрикционного плакирования	224
5.3.2 Композиционные покрытия, наносимые электрохимическим способом	235
Глава 6 Возможности практического применения разработанных материалов	244
6.1 Покрытия	244

6.2 Конструкционные материалы	247
6.3 Материалы для борьбы с биообрастанием изделий, работающих в морской воде	248
6.4 Применение разработанных композитов в качестве “master alloy” в литейных технологиях	249
Заключение	251
Список литературы	255
Приложение А Технологическая инструкция ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» ТИ №04-76-09 на изготовление порошков композиционных материалов и компактов	286
Приложение Б Паспорт №076-19/10-09 на экспериментальные партии композиционных материалов с металлической матрицей	298
Приложение В Полный список публикаций по теме диссертации	301
Приложение Г Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)	322
Приложение Д Структура частиц бороводородных соединений	336
Приложение Е Методика приготовления нанопорошков с применением электровзрыва для получения металломатричных композитов и методика магнитно-импульсного прессования	348
Приложение Ж Акт испытаний образца на биообрастание	359

Введение

Актуальность темы

Создание новых материалов с заранее заданными свойствами – это основа развития науки и техники. Современная промышленность запрашивает новые материалы с такими свойствами, которые недостижимы в обычных металлах, сплавах, полимерах и т. п. Наноструктурные металлы и сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью, повышенной прочностью при одновременно высокой пластичности, что дает возможность создавать принципиально новые конструкционные и функциональные материалы. Нанотехнологии включены в перечень критических технологий Российской Федерации, что указывает на важность проблемы создания наноматериалов. Именно поэтому исследования в области разработки нанокomпозиционных материалов ведутся практически во всех научных центрах и данная тема является весьма актуальной.

Отличительной особенностью нанопорошков является их агломерация. Размещение агломератов, обладающих пониженной прочностью, в металлической матрице приводит к снижению прочностных показателей. Поэтому исследования, направленные на разработку композитов с неагломерированными упрочняющими наночастицами, являются весьма актуальными, так как это позволит повысить уровень механических характеристик. Наноматериалы, имея размер, по крайней мере, в одном измерении не превышающий 100 нм, обладают качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Строго говоря, человечество обращалось с объектами наноразмерного уровня с древних времен. Взять хотя бы сажу, которая представляет собой наночастицы аморфного углерода, и которую применяли для изготовления красок, чернил и др. В производстве цветного стекла также применяли наночастицы. Предметом исследования коллоидной химии являются нанообъекты. Целенаправленное исследование наноматериалов началось после изобретения электронного микроскопа в 1931 году, однако слово «нанотехнология» появилось в середине 70-х годов 20 столетия. Ранее для

обозначения наночастиц применяли термин «ультрадисперсные материалы», который применяется и в настоящее время. Интенсивное развитие нанотехнологии 80-х в связи с общим развитием технологий, открывшихся перспектив в электронике, материаловедении. Данная работа посвящена исследованию нанокомпозитов с металлической матрицей и порошкообразными упрочняющими частицами. Композиционные материалы (КМ) или композит – это материал, состоящий из двух или нескольких отличающихся по своей природе или химическому составу компонентов, объединенных в единую монолитную структуру с границей раздела между структурными составляющими. Оптимальное сочетание компонентов позволяет получить комплекс свойств, отличающихся от свойств исходных материалов, до образования композита существовавших как отдельные ингредиенты.

Композиционные материалы можно классифицировать по нескольким основным признакам: геометрии и расположению структурных составляющих; материалу компонентов; методу получения; области применения.

По геометрии структурные составляющие можно разделить на три основные группы: 1) к первой группе относятся материалы со структурными составляющими, у которых два линейных размера значительно больше третьего; это так называемые слоистые материалы, 2) у структурных составляющих материалов второй группы один линейный размер значительно больше двух других; такие композиционные материалы называют волокнистыми, при этом взаимное расположение волокон может быть самое различное: от упорядоченного в параллельном или взаимно-перпендикулярном (тканые варианты) направлении до хаотичного переплетенного состояния, 3) у структурных составляющих третьей группы материалов все три линейных размера сопоставимы друг с другом; и в этом случае существует множество подразделов: а) по размерам: крупные частицы, микрочастицы, наночастицы (микро - и наночастицы называют также порошкообразными упрочняющими частицами), б) по форме: сферические, «тарелочки», удлиненные в одном направлении частицы типа «усов», нанотрубок и др.

Композиционные материалы с порошкообразными упрочняющими частицами могут быть:

- с металлической матрицей;
- с керамической матрицей;
- с полимерной матрицей;
- с матрицей из углеродных материалов и др.

Классификация композиционных материалов по методам получения является в определенной степени условной, отражающей сегодняшний уровень технологии. Можно разделить процессы получения композитов на четыре класса: а) с применением газовой фазы, б) с применением жидкой фазы (растворов или расплавов), в) твердофазные процессы, г) комбинированные, основанные на сочетании различных процессов.

Классификация композиционных материалов по применению носит условный характер, так как они обычно являются многоцелевыми. В первом приближении все композиционные материалы можно разделить на конструкционные и функциональные. Конструкционные КМ - материалы для изготовления деталей и конструкций машин и агрегатов, работающих, главным образом, в условиях механических нагрузок. Функциональные КМ - материалы с особыми физическими и специальными свойствами (жаростойкость и жаропрочность, коррозионно - и износостойкость и др.). Однако конструкционные КМ часто являются одновременно и функциональными, т.е. помимо требуемого комплекса механических свойств должны обладать и комплексом определенных специальных свойств.

Композиты обладают свойствами, недостижимыми в обычных материалах. Нанокompозиты могут в потенциале совместить все преимущества наноматериалов и композитов и продемонстрировать более высокий уровень эксплуатационных характеристик, поэтому разработке нанокompозитов в последнее время уделяется повышенное внимание. Именно поэтому исследования в области разработки нанокompозиционных материалов ведутся практически во всех научных центрах [1-4].

Степень разработанности проблемы

Наноалмазы были открыты в СССР в 60-х годах 20-го века. Практически сразу начались исследования по применению их в композитах. Этой проблеме посвящено много работ таких ученых, как Г.А.Ададуров, А.Л.Верещагин, В.В.Даниленко, А.А.Дерибас, В.Ю.Долматов, В.Л.Кузнецов, А.И.Лямкин, В.И.Саввакин, А.М.Ставер, В.И.Трефилов и др. Были проведены многочисленные исследования по изучению свойств наноалмазов, их стабильности, по применению их в композитах, например, в хром-алмазных покрытиях. Однако широкого распространения металломатричные композиты с наноалмазными упрочняющими частицами не получили также и вследствие того, что наноалмазы находились в агломерированном состоянии, что снижало прочностные показатели.

Диссертация посвящена разработке и исследованию нанокомпозитов с порошкообразными неагломерированными упрочняющими наночастицами. В работе приведены результаты многолетних исследований, проводимых в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») при тесном сотрудничестве с такими научными центрами, как Институт проблем технологии микроэлектроники (г. Черноголовка Московской области), Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), Московский государственный университет, Институт нефтехимического синтеза РАН (г. Москва), Институт общей и неорганической химии РАН (г. Москва), «Композит» (г. Королев Московской области), ФГУП ВНИИХТ (г. Москва), ФГУП НИИ НПО «Луч» (г. Подольск Московской области), Институт физики твердого тела РАН (г.Черноголовка Московской области), ФГБНУ ТИСНУМ (г. Троицк Московской области), ФГУП РФЯЦ ВНИИТФ (г. Снежинск Челябинской области), комбинат «Электрохимприбор» (г. Лесной Свердловской области), РНЦ «Курчатовский институт» (г. Москва), Магнитогорский государственный университет, университет г. Ульма (Германия), синхротрон BESSY-II (г. Берлин, Германия), Европейский синхротрон ESRF (г.

Гренобль, Франция), TECNALIA (г. Сан-Себастьян, Испания), Технический университет Карлсруэ (г. Карлсруэ, Германия). Ряд исследований проводился в рамках выполнения проектов, финансируемых Международным научно-техническим центром, 7 Рамочной программой Евросоюза, РФФИ и Министерством образования и науки РФ (номер проекта 14.587.21.0030 с идентификатором RFMEFI58716X0030).

Цель и задачи работы

Целью работы является разработка научно обоснованных способов получения композиционных материалов с применением нанопорошков для повышения механических характеристик, в том числе способов получения композитов с неагломерированными упрочняющими наночастицами.

Объектами исследования являются композиционные материалы с металлической матрицей с порошкообразными наноразмерными упрочняющими частицами.

Предметом исследования являются структура, строение и свойства композиционных материалов и их компонентов, технологические режимы получения композиционных материалов, а также определение областей возможного применения разработанных материалов.

Задачи работы, которые необходимо было решить для достижения поставленной цели:

- исследовать структуру и свойства материалов, применяемых для упрочнения металлической матрицы, включая структуру и свойства алмазных нанопорошков и механизмы трансформации наноалмазов в луковичнообразные углеродные наночастицы;
- выполнить оценку влияния размера частиц на процессы получения металлматричных композитов литейными способами;
- разработать способы применения металлических наноматериалов для формирования матрицы металлматричных композитов с порошковыми упрочняющими частицами;

- разработать способы получения металломатричных композитов с применением способа механического легирования, включая также исследование механизмов формирования композиционных гранул, разработку способов снижения или полного устранения явления налипания обрабатываемого материала на технологический инструмент и явления комкования обрабатываемого материала;

- разработать способ получения металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами;

- разработать модель для объяснения снижения интенсивности отражения рентгеновского излучения от неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице;

- разработать методику идентификации неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице;

- определить влияние размера алмазных частиц на температуру начала реакции между алмазными частицами и алюминиевой матрицей, протекающей с образованием карбида алюминия;

- разработать способы консолидации объемного композиционного материала из композиционных гранул или нанопорошков на основе применения как традиционных способов компактирования, так и динамических способов обработки;

- разработать способы применения разработанных материалов для покрытий, наносимых различными способами;

- разработать способ *in situ* синтеза упрочняющих наночастиц карбида титана в металлической матрице при механическом легировании для получения нанокompозитов, в которых загрязнения на поверхности раздела «матрица – упрочняющая частица» значительно снижены или полностью отсутствуют.

Научная новизна

1. Предложен механизм трансформации агломерированных алмазных нанопорошков в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН) при термической обработке в вакууме. Показано, что при отжиге в первую очередь

трансформации подвергаются алмазные наночастицы, находящиеся на поверхности агломератов. При дальнейшем увеличении температуры отжига новые слои наноалмазных частиц в агломератах претерпевают превращение в ЛУН. Относительная доля sp^3 -связанных атомов уменьшается от 98 % в исходном образце до 70 % в образце, отожженном при 1000 °С, и до 0 % в образцах, обработанных при 1600 °С и выше.

2. Проведена оценка влияния размера частиц SiC на неоднородность распределения кремния в расплаве Al-Si матрицы композита, которая показала, что уменьшение размера упрочняющих частиц приводит к росту химической неоднородности сплава.

3. Установлено взаимодействие наночастиц алюминия с поверхностью частиц карбида кремния при температуре 300 °С: наночастицы алюминия, принимая форму, аналогичную капле вязкой жидкости на смачиваемой поверхности, образуют с карбидом кремния протяженную контактную поверхность. На основании этого явления повышенной смачиваемости карбида кремния металлическими наночастицами были получены металломатричные композиты.

4. Установлено влияние размера упрочняющих алмазных частиц на температуру начала химической реакции между алмазными частицами и алюминиевой матрицей, протекающей с образованием карбида алюминия: реакция между алюминиевой матрицей и неагломерированными наноалмазными частицами размером 4-6 нм начинается уже при 450 °С, увеличение размера алмазных частиц до 10-60 мкм приводит к повышению температуры начала реакции до 600-900 °С.

5. На примере обработки в планетарной мельнице смеси «медь М0–латунь Л62–алмазные упрочняющие наночастицы» показан механизм формирования структуры композиционных материалов при механическом легировании.

6. Показано, что фазовые превращения в материале матрицы при механическом легировании приводят к полному раздроблению самых мелких

агломератов алмазных наночастиц. Это позволило разработать композиты с неагломерированными упрочняющими наноалмазными частицами.

7. Обнаружено и исследовано ускоренное окисление при комнатной температуре металлматричных композитов (ММК) с медной, никелевой и алюминиевой матрицами при введении в них более 25 об.% упрочняющих алмазных наночастиц. Показано, что в ММК с медной матрицей образуется оксид одновалентной меди (закись меди), являющийся токсичным для морских организмов. На основании этого эффекта предложены материалы для систем защиты морских сооружений от биообрастания.

8. Предложена методика определения наноалмазов в имеющей близкие параметры кристаллической решетки медной матрице с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На электронограммах выявлены различия в отражениях от медной микрокристаллической структуры и алмазных наночастиц. Эти различия позволяют уверенно идентифицировать каждую из этих фаз.

9. Разработана модель, объясняющая снижение интенсивности отражения рентгеновского излучения от неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице.

10. Разработана методика идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в алюминиевой матрице с применением синхротронного излучения. Эта методика позволяет регистрировать даже слабые сигналы от неагломерированных наноалмазных частиц (слабый дифракционный алмазный пик 311, который не заслоняется дифракционными алюминиевыми пиками 222 и 400).

11. Разработан и исследован способ получения металлматричных композиционных материалов с упрочняющими наночастицами карбида титана, полученными *in situ* синтезом непосредственно в металлической матрице в процессе механического легирования. Применение в качестве прекурсора наноалмазных порошков (углеродного материала) позволило получить основную часть упрочняющих наночастиц карбида титана размером 10-30 нм.

Новизна работы подтверждена 12 патентами РФ.

Практическая значимость

1. Разработана технологическая схема получения металломатричных композитов с алюминиевой, медной и никелевой матрицами и неагломерированными алмазными упрочняющими наночастицами. На основании этого разработана технологическая инструкция ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» ТИ №04-76-09 на изготовление порошков композиционных материалов и компактов. По разработанной технологической схеме выпущены экспериментальные партии композиционных материалов с металлической матрицей.

2. Показана эффективность применения наноалмазов в качестве добавок (5-10 об. %) к ММК с медной и никелевой матрицами и упрочняющими микрочастицами оксида кремния, оксида алюминия, карбида вольфрама, карбида кремния для снижения комкования и налипания обрабатываемых смесей на технологический инструмент, а также для повышения равномерности проработки структуры, что приводит к повышению механических свойств.

3. Разработан способ нанесения электрохимических композиционных покрытий с равномерно распределенными наноразмерными упрочняющими частицами на примере комбинации «медь - алмазные наночастицы». Способ включает изготовление анода из ММК с применением метода механического легирования, при котором осуществляется полное разбиение агломератов наночастиц; при электрохимическом процессе нанесения покрытия эти отдельные наночастицы вместе с материалом покрытия переносятся с анода на катод.

4. Разработана технологическая схема нанесения композиционных покрытий с наноразмерными равномерно распределенными упрочняющими частицами с применением метода фрикционного плакирования для применения в машиностроении.

5. Предложена технологическая схема получения методом механического легирования металломатричных композитов с медной матрицей и высоким объемным содержанием упрочняющих алмазных наночастиц детонационного синтеза, подверженных ускоренному окислению с образованием оксидов

одновалентной меди (закиси меди), для защиты морских сооружений от биообрастания.

6. Разработан способ получения композита, включающий *in situ* синтез наночастиц карбида титана непосредственно в металлической матрице при механическом легировании. Это позволяет значительно снизить или полностью устранить загрязнения на поверхности раздела «металлическая матрица – упрочняющая частица» вследствие отсутствия контакта синтезированной частицы с атмосферой воздуха.

7. Разработанные способы получения композитов с неагломерированными наноразмерными упрочняющими частицами применены при работе по контракту с компанией «Техналия» (Сан-Себастьян, Испания), выполненного в рамках проекта 7 Рамочной программы Европейского союза (соглашение о гранте 314582), а также при выполнении проекта ФЦПИР номер 14.587.21.0030 (идентификатор Министерства образования и науки РФ RFMEFI58716X0030).

Методология и методы исследования

Решение поставленных задач было осуществлено экспериментальными и теоретическими методами. С использованием теоретических расчетов планировались эксперименты для разработки способов получения композитов. Полученные образцы композиционных материалов подвергались всестороннему изучению с применением современного исследовательского оборудования. В случае необходимости проводилась корректировка технологических режимов получения композитов. По разработанным режимам изготавливали экспериментальные партии композитов.

Исследование структуры и свойств разрабатываемых композиционных материалов осуществляли с применением такого современного исследовательского оборудования, как просвечивающие электронные микроскопы TITAN 80-300; JEOL JEM 2100 F/Cs; JEOL JEM 2100; растровые электронные микроскопы JEOL JSM 6700, Supra 50VP; двухлучевой растровый электронный микроскоп Helios Nanolab 600i; оптический микроскоп Axiovert 200M MAT; микротвердомер Wolpert Wilson 402 MVD; рентгеновские

дифрактометры Bruker D8 ADVANCE, ДРОН-3, ДРОН-4; ЯМР спектрометр BRUKER MSL300; дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch DSC 404C; синхротроны BESSY II и ESRF и др.

Основные положения, выносимые на защиту

- Закономерности механизма трансформирования наноалмазных порошков в луковичнообразные углеродные наночастицы при термической обработке в вакууме.

- Закономерности формирования структуры и свойств металломатричных композитов, в которых применены металлические наноматериалы для образования матрицы.

- Способ получения металломатричных композитов с равномерным распределением неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц, в котором при механическом легировании дополнительное воздействие на агломераты наноалмазов (для их разрушения) достигается вследствие фазовых превращений в металлической матрице.

- Способы нанесения покрытий из композиционных материалов с неагломерированными упрочняющими наночастицами.

- Закономерности формирования структуры и свойств металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами, а также результаты исследований структуры и свойств разработанных композиционных материалов с алюминиевой, медной и никелевой матрицами, включая структуру и свойства разработанных покрытий с неагломерированными упрочняющими наночастицами.

- Методики идентификации неагломерированных равномерно распределенных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице.

- Влияние размера упрочняющих алмазных частиц на температуру начала химической реакции между алмазными частицами и алюминиевой матрицей, протекающей с образованием карбида алюминия.

- Способ получения металломатричных композитов с упрочняющими наночастицами карбида титана, *in situ* синтез которых осуществлен в процессе

механического легирования непосредственно в матрице при использовании наноалмазов в качестве прекурсоров.

- Закономерности формирования структуры и свойств металломатричных композитов с упрочняющими наночастицами карбида титана, которые получены при *in situ* синтезе в процессе механического легирования непосредственно в матрице.

Апробация работы и степень достоверности результатов

Результаты работы были представлены и докладывались в период с 1999 по 2017 гг. на следующих международных и Российских конференциях, симпозиумах, семинарах и совещаниях: Int.Conf.ECCM-15, 24-28 June 2012, Venice, Italy; XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, July 13 – 18, 2014; 28th Int. Conf. on Diamond and Carbon Materials, 3-7 сентября 2017, Гетеборг, Швеция; 17th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA), 24-29 September 2017, Montpellier, France; 24th Int. Symp. Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. 18-23 June 2017, Donostia-San Sebastian, Spain. Полный список конференций представлен в Приложении В.

Достоверность результатов подтверждена экспериментальным путем: аналогичные результаты получены при исследованиях на различном оборудовании в различных научных центрах, включая зарубежные.

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 150 работ (полный список публикаций представлен в диссертации в Приложении В), в том числе 1 монография, 3 главы в научных сборниках, 33 публикации в научных журналах, входящих в базы данных Scopus, WoS и перечень рецензируемых научных изданий ВАК (из них 28 публикаций – в Scopus и WoS), 12 патентов Российской Федерации на изобретение, а также тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях и семинарах.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Дискретные наноматериалы, применяемые в производстве композитов, и способы их получения

1.1.1 Основные виды наноматериалов, применяемых в производстве композитов

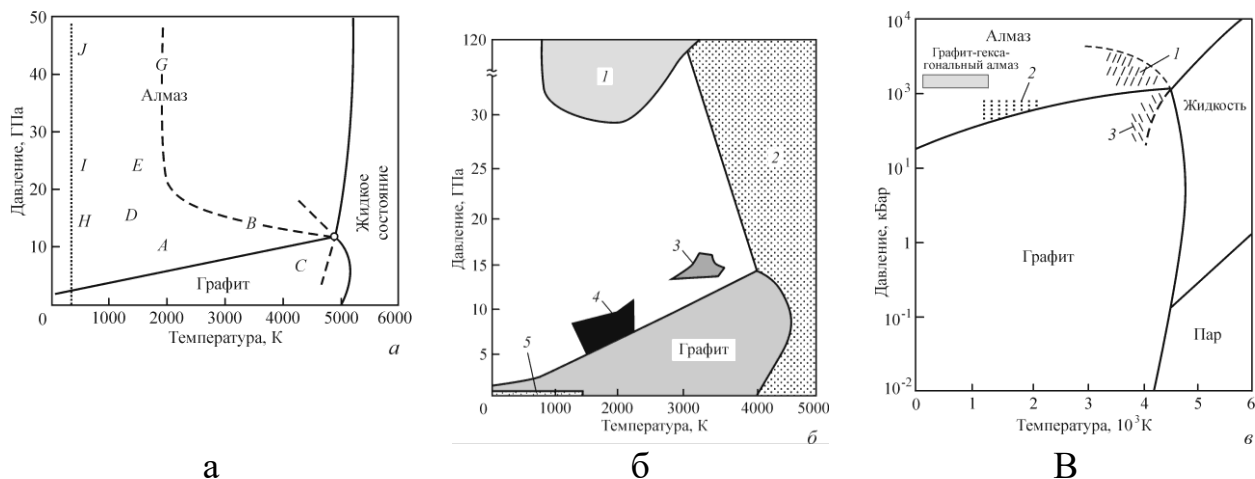
Для производства композитов применяются практически все виды наночастиц, используемых как в качестве матрицы, так и в виде упрочняющих частиц. Все способы получения нанообъектов условно можно разделить на два типа [5, 6]. Первый заключается в разделении большого объема материала на более мелкие, второй – в «собираании» или синтезе нанообъекта из атомов и молекул. К первому типу относят все механические способы (механическое легирование или механоактивация; различные методы применения взрывной энергии для измельчения; сюда же можно отнести способы получения частиц распылением расплава и др.); некоторые химические способы; получение наночастиц из природного сырья (так, глина содержит до 40-60 % наночастиц; некоторые минералы, например диатомит, представляют собой микропластинки толщиной около 100 нм, являющиеся панцирями отмерших микроорганизмов и др.). Второй тип является основным для получения наночастиц [7]. Его условно можно разделить на несколько групп. Во-первых, это способы, связанные с переводом материала в газообразное состояние и синтезом наночастиц в процессе конденсации паров, например, такие как многочисленные варианты CVD и PVD процессов (химическое и физическое осаждение из газовой фазы) с применением плазмы, лазерной техники и др. [8-12], электрический взрыв проволоки [13-17] и др. Во-вторых, это способы химического диспергирования (Таблица 1.1) [18-20] и др. В-третьих, это образование наноструктур при кратковременном сверхвысоком давлении, например, детонационный синтез наноалмазов. В-четвертых, каталитический рост нанокристаллов из растворов, газов при температурах

значительно ниже температуры плавления (например, рост углеродных нанотрубок, некоторых оптических нанокристаллов и др.). Следует заметить, что эта классификация весьма условна, так как одни и те же материалы можно получать различными способами или их комбинацией. Так, способ получения нанопорошка двуокиси кремния методом сжигания рисовой шелухи можно отнести к нескольким группам, и даже к обоим типам способов получения наноматериалов. В качестве упрочняющих наночастиц часто используют углеродные материалы, которые занимают особое место в наномире вследствие их большого разнообразия. Углерод (C) [carbon] - первый элемент IV группы Периодической системы элементов, атомный номер - 6, атомная масса 12,011. Природный углерод состоит из двух стабильных нуклидов — ^{12}C (98,892 %) и ^{13}C (1,108 %) и одного радиоактивного нуклида ^{14}C (β -излучатель, $T_{1/2} = 5730$ лет). На Рисунке 1.1 представлены фазовые диаграммы углерода [21-23].

Таблица 1.1 - Характеристика ультрадисперсных порошков, полученных методом химического диспергирования [18-20]

Состав нанопо- рошка, масс. доля, %	Свойство полученного материала						
	содержание примесей, масс. %		размер ОКР, нм	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Фазовый состав	значение плотностей, полученных материалов	
	O_2	Др.				пикнометричес- кая, $\rho_{п} \cdot 10^{-3}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	насыпная, $\rho_{н} \cdot 10^{-3}$, $\text{кг}/\text{м}^3$
Fe	~1	<0,01	30 - 70	6,1	α -Fe, γ -Fe	6,07	0,71
Co	~1	<0,01	40 - 60	4,8	α -Co, γ -Co	8,40	0,81
75Fe- 25Co	~1	<0,01	-	11,8	α -Fe, α -Co, γ -Co	6,99	0,71
50Fe- 50Co	~1	<0,01	-	10,0	α -Co, γ -Co, α -Fe	5,23	0,71
25Fe- 75Co	~1	<0,01	-	8,2	α -Co, γ -Co, α -Fe	5,08	0,70

Известны следующие аллотропные состояния углерода: графит, алмаз, аморфный углерод (уголь и сажа), карбин, лонсдейлит, фуллерены, углеродные нанотрубки. Эти структуры могут создавать самые разные комбинации при образовании нанообъектов. Например, фуллериты, пироуглерод, пиподы (фуллерены внутри нанотрубки) [24], наностержни, наноалмазы и др. Углерод известен также в виде графенов [25, 26]. Нобелевская премия по физике в 2010 году была присуждена А.К.Гейму и К.С.Новоселову за основополагающие исследования графена (*"for groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene"*). В. А. Лихолобов дает такое определение: «Графены - это плоские полиядерные ароматические молекулы с двумерной упорядоченностью атомов углерода, соответствующей упорядоченности атомов на базальной грани кристалла графита, то есть они состоят из углеродных гексагонов C_6 , образованных атомами углерода, находящимися в sp^2 -гибридизованном состоянии».



а) – [21]; б) 1 – синтез во взрывной волне; 2 – жидкий углерод; 3 – область синтеза при высоких температурах и давлении; 4 – область каталитического синтеза при высоких температурах и давлении; 5 – метастабильный CVD алмаз – [22];

в) 1 – прямой переход «графит–алмаз»; 2 - аналитический переход «графит–алмаз»; 3 – прямой переход «алмаз–графит» [23]

Рисунок 1.1 - Фазовые диаграммы углерода по данным работ

В 1960 г советскими химиками Сладковым А.М., Кудрявцевым Ю.П., Касаточкиным В.И. и Коршаком В.В. была открыта третья кристаллическая форма углерода – карбин [27, 28]. Карбин – это кристаллическая модификация углерода гексагональной сингонии с цепочным строением молекул. Цепи имеют либо полиленовое строение ($\text{—C}\equiv\text{C—}$), либо поликумуленовое (=C=C=). Известно несколько форм карбина, отличающихся числом атомов в элементарной ячейке, размерами ячеек и плотностью (2,68—3,30 г/см³). Карбин встречается в природе в виде минерала чаоита (белые прожилки и вкрапления в графите), а также был получен искусственно.

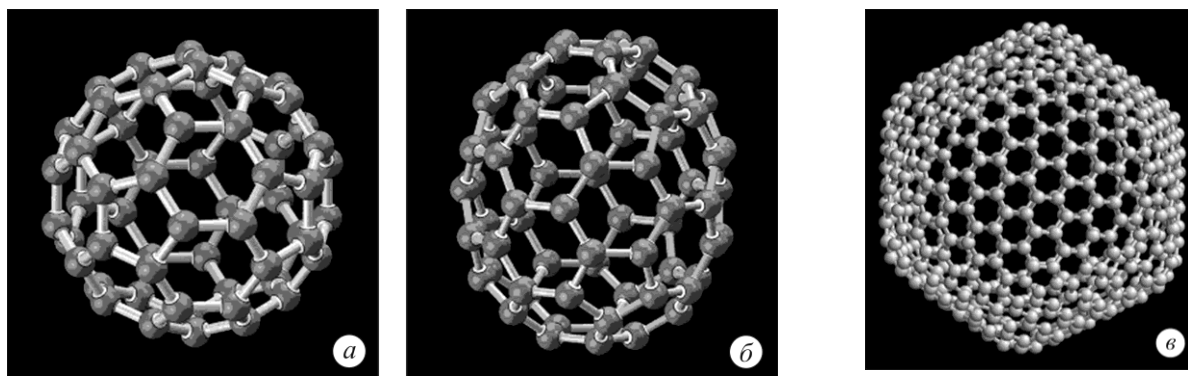
При высоких давлениях и относительно низких температурах (около 1200 К) из высокоориентированного графита образуется гексагональная модификация углерода с кристаллической решеткой типа вюрцита - лонсдейлит ($a=0,252$ нм, $c=0,412$ нм, пространственная группа $P6_3/ttc$), плотность 3,51 г/см³, т.е. такая же, как у алмаза [29]. Лонсдейлит обнаружен также в метеоритах.

Историю открытия таких новых форм углерода как фуллерены и углеродные нанотрубки в некоторых публикациях называют необычной. Так, М.М.Левицкий и Д.А.Леменовский указывают на то, что в 1973 г. советские ученые Д.А.Бочвар и Е.Н.Гальперин опубликовали результаты квантово-химических расчетов, из которых следовало, что должна существовать устойчивая форма углерода, содержащая в молекуле 60 углеродных атомов и не имеющая никаких заместителей. В той же работе была предложена форма такой гипотетической молекулы. Эта теоретическая работа несколько опередила свое время. В 1980-х гг. астрофизические исследования позволили установить, что в спектрах некоторых звезд, так называемых «красных гигантах», обнаружены полосы, указывающие на существование чисто углеродных молекул различного размера.

В 1985 г. Г.Крото, Д.Хит, С.О'Брайен, Р.Керл и Р.Смолли изучали масс-спектры паров графита, полученных воздействием лазерного пучка. Они обнаружили, что в спектрах есть два сигнала, интенсивность которых намного выше, чем всех остальных. Сигналы соответствовали массам 720 и 840, что указывало на существование крупных агрегатов из углеродных атомов – C_{60} и C_{70}

[30]. Это и было открытие фуллеренов (Рисунок 1.2), за которое в 1996 году была присуждена Нобелевская премия. Название «фуллерен» было дано в честь известного американского архитектора Бакминстера Фуллера, предложившего строить ажурные куполообразные конструкции сочетанием пяти- и шестиугольников. В каталогах химических реактивов вещество C_{60} часто называют термином «бакминстерфуллерен». В настоящее время доказано существование целого ряда фуллеренов: от C_{20} до C_{540} . и разработаны способы их промышленного производства [31].

Молекулы C_{60} , в свою очередь, могут образовывать кристаллы с гранецентрированной кубической решеткой – фуллериты. Получение фуллеритов открыло возможность не только изучить физические свойства нового материала, но и создавать новые полимеризованные состояния путем циклоприсоединения за счет разрыва двойных связей на шестиугольниках соседних молекул [32]. Такие полимеризованные фазы должны обладать уникальными свойствами (высокой устойчивостью к растворителям, высокой прочностью и твердостью) из-за образования коротких ковалентных связей между молекулами вместо слабых Ван-дер-Ваальсовых связей в молекулярных структурах. Воздействие высоких давлений на вещество является наиболее успешным методом создания более плотных модификаций с короткими межатомными расстояниями. Хорошо известно, что алмаз является полиморфной модификацией углерода, образующейся при высоких давлениях из графита. Поскольку межатомные расстояния в графитовом слое короче, чем в алмазе (1,42 Å и 1,54 Å соответственно), графитовые слои являются, таким образом, более жесткими, чем алмаз, а поверхность фуллереновых молекул можно представить как свернутый графитовый слой, то с применением высоких давлений появляется гипотетическая возможность получения идеально жесткой углеродной структуры из полимеризованных молекул фуллерена, т.е. связанных между собой связями алмазного типа. Впервые такие теоретические предсказания были сделаны в 1991 г., практически новые углеродные материалы были получены в 1993-95 г.г.



C_{60} (а), C_{70} (б), C_{540} (в)

Рисунок 1.2 – Фуллерены

На Рисунке 1.3 представлена неравновесная (Р, Т) диаграмма условий синтеза полиморфных модификаций C_{60} [32].

Фазы обозначены следующими условными знаками.

■ - гцк структура пристина с уширенными дифракционными пиками, свидетельствующими о небольшом количестве димеров;

▣ - фазы I и II;

▢ - ромбические + ромбоэдрические двухфазные образцы (димеры + 2D полимеры, от 7 до 40% 2D полимеров);

◇ - 2D полимер с ромбоэдрической структурой + ромбические димеры (до 25% димеров);

× - ромбические сверхтвердые 3D полимеризованные фазы А, В, С;

♠, ▲ - искаженные кристаллические 3D полимеризованные фазы с большими

аморфными гало в области $2\theta > 40^\circ$;

* - аморфное состояние, полученное после ВД=8 ГПа и ВТ и аморфное состояние I (Ам. I), слоистая разупорядоченная структура;

★ - Ам. 2 и Ам. 3 - аморфные состояния, на дифрактограммах которых присутствуют два гало (Ам. I I) или одно гало (Ам. I I I),

✱ - алмаз.

Основные и хорошо изученные кристаллические модификации углерода — это графит и алмаз (Таблица 1.2). При нормальных условиях термодинамически

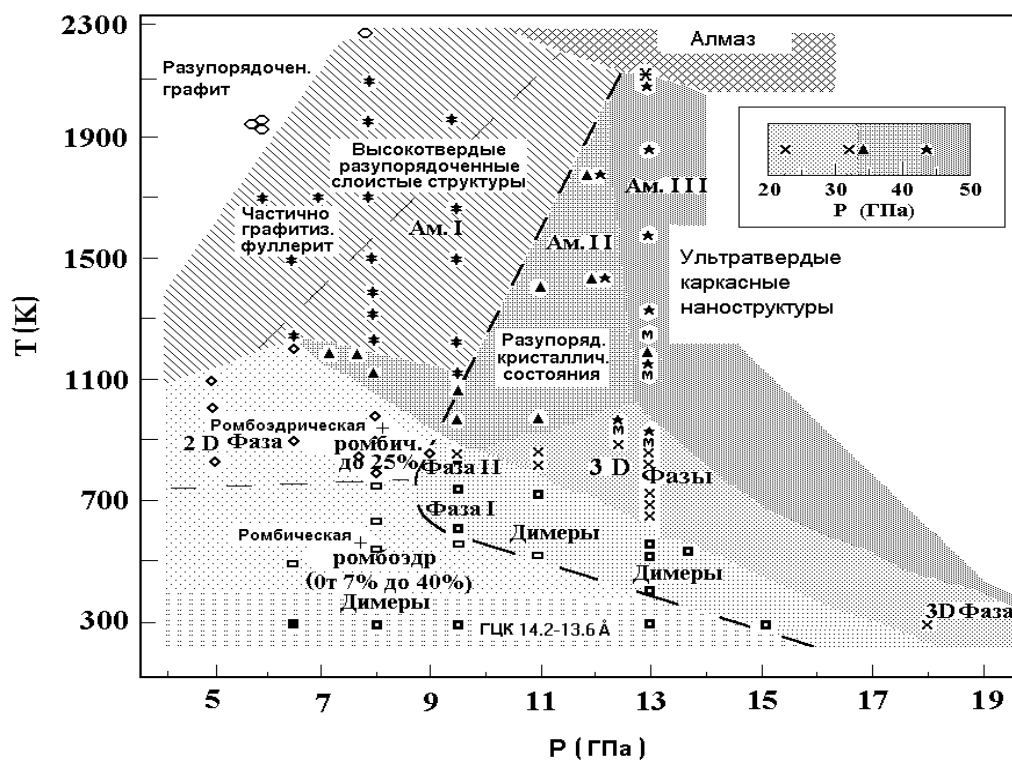


Рисунок 1.3 - Неравновесная (P, T) диаграмма условий получения полиморфных кристаллических фаз и аморфных состояний C_{60} (на врезке показана высокобарическая часть этой диаграммы)

Таблица 1.2 - Свойства алмаза

Свойство	Показатель
Постоянная решетки [\AA]	3.567
Теплопроводность [$\text{Вт/см}\cdot\text{К}$]	25
Температура Дебая [K]	1860
Подвижность электронов [$\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$]	1800
Точка (температура) плавления [K]	4500
Ширина запрещенной зоны [эВ]	5,47

устойчив только графит, а алмаз метастабилен. При атмосферном давлении и температуре выше 1200 К алмаз начинает переходить в графит. Прямой переход графита в алмаз происходит при 3000 К и давлении 11—12 ГПа. Искусственные (синтетические) алмазы получают в виде отдельных кристаллов в специальных ростовых установках или в виде нанопорошков [1, 33, 34].

1.1.2 Алмазные нанопорошки

Алмазные нанопорошки называют часто УДА – ультрадисперсные алмазы или АСДУ – алмаз синтетический детонационный ультрадисперсный. В последнее время утвердился термин «наноалмазы». Первые открытые публикации, посвященные исследованию структуры, свойств, способов получения и сфер применения наноалмазов, впервые открытых в СССР в 1963 году [35], относятся к 70-80-х годам 20 века [36-40].

В США исследования наноалмазов начались в конце 80-х, начале 90-х годов 20 века. [41, 42]. В настоящее время интерес к ним во всем мире не только не ослабевает, но возрастает [43-55].

При этом надежно установлен факт, что при отжиге в инертных условиях наноалмазы трансформируются в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН) [56-58].

Алмаз в силу своих уникальных физико-химических характеристик широко применяется в технике, поэтому интерес к получению кристаллов алмаза искусственным путем, в частности, при детонационном превращении взрывчатых веществ, проявился уже в 40-ые годы прошлого столетия. При этом внимание обращали на тот факт, что в зоне детонационного процесса реализуются термодинамические условия существования углерода в форме кристаллов алмаза.

Теоретические основы механизма образования кристаллов алмаза и его графитизации (переход углерода алмазной фазы в другие неалмазные формы) в процессе расширения продуктов взрыва изложены в работах [59, 60], где

приводится диаграмма фазового состояния углерода и рассмотрены основополагающие принципы существования углерода в той или иной фазе.

К настоящему времени накоплен богатый теоретический и экспериментальный материал, позволяющий сформулировать не только принципы существования углерода в той или иной фазе, но и физические условия как образования кристаллов алмазной фазы, так и их графитизации. Перечислим главные из них:

- скорость превращения графит - алмаз растет с увеличением давления (Р) и температуры (Т);
- характерное время образования алмазной фазы из графита $\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} с (при определенных условиях время образования зародышей алмаза может быть $\sim 10^{-10}$ с);
- предположительно процесс образования алмазной фазы идет из атомарного углерода;
- графитизации в большей степени подвержены кристаллы, имеющие дефекты;
- пороговая температура графитизации ~ 2500 К (кристаллическая структура бездефектная) и ~ 1500 К (кристалл с дефектами);
- от соотношения скорости графитизации и характерного времени расширения продуктов взрыва зависит стойкость алмазной фазы.

Согласно [61, 62] в узлах кристаллической решетки могут присутствовать N и О по механизму замещения, а Н и другие элементы - по механизму диффузных примесей, образуя дефекты в кристаллах алмаза; в этих работах также утверждается, что скорость внедрения диффузных примесей в кристалл в ударной волне значительна.

Метод получения алмазов с применением энергии взрыва относят к динамическим методам синтеза. Он начал применяться в последние 25-45 лет. Источником углерода для алмазной фазы являются невзрывчатые углеродные материалы или сами взрывчатые углеродсодержащие вещества [1].

В первом случае взрывчатые вещества (ВВ) используются для динамического обжаривания ампул с углеродным материалом, в результате которого образуются алмазы. Во втором случае процесс перехода углерода взрывчатого вещества в алмазную фазу происходит в детонационной волне, поэтому метод получил название детонационного синтеза алмазов. Образование алмазов происходит и при разложении в детонационной волне некоторых инертных (невзрывчатых) органических веществ, если их в качестве добавок ввести к мощным ВВ. Одной из привлекательных особенностей детонационного синтеза алмазов является то, что для этой цели используются заряды из ВВ, получаемые при уничтожении различных типов боеприпасов. Таким образом, детонационный метод получения искусственных алмазов может являться одновременно методом утилизации взрывчатых веществ, получаемых при расснаряжении боеприпасов.

Детонационный метод отличается относительной простотой: заряд ВВ подрывают в герметичной защитной бронекамере, конденсированные продукты взрывчатого превращения, в том числе и алмазы, после взрыва остаются в камере, откуда их извлекают и очищают от примесей. Примеси - частицы металлов, из которых изготовлены бронекамеры и конструктивные элементы, необходимые для установки и подрыва заряда (подвески, провода, капсули-детонаторы и т.д.), а также неалмазные формы углерода. Конденсированный неалмазный углерод в различной форме образуется как в процессе детонации наряду с алмазной фазой, так и при последующем разлете продуктов детонации (ПД), когда алмазная фаза подвергается частичной графитизации.

Чтобы уменьшить графитизацию и повысить выход алмазов, объем бронекамеры перед подрывом заполняют инертным газом (азотом, углекислым газом, газообразными продуктами взрыва, оставшимися от предыдущих подрывов). Инертный газ в этом случае играет роль охладителя для разлетающихся продуктов детонации. В качестве охладителя могут применяться также жидкие и твердые вещества, инертные по отношению к ПД. Выбор охладителя определяется не только условием предотвращения графитизации, но и возможностью очистки алмазной фазы от примесей в присутствии охладителя.

В настоящее время в производстве детонационных алмазов в качестве взрывчатого материала чаще всего используются смеси тротила и гексогена. Тротил представляет собой взрывчатое вещество с большим отрицательным кислородным балансом, при детонации которого выделяется значительное количество свободного углерода. Поэтому в смесях тротила с гексогеном тротил является основным источником углерода для алмазной фазы. Гексоген является более мощным взрывчатым веществом, чем тротил. Он позволяет поддерживать параметры детонации на нужном уровне.

Образующиеся при детонационном синтезе алмазные частицы имеют, в основном, размеры 2-6 нм, однако при этом наблюдаются частицы 10-20 нм. Частицы детонационного алмаза имеют кубическую кристаллическую решетку с параметром элементарной ячейки $\alpha=0,3575$ нм (у природного алмаза $\alpha=0,3566-0,3567$ нм). Из-за малых размеров частиц детонационные алмазы получили название ультрадисперсных алмазов (УДА) или наноалмазов.

Конденсированные продукты взрыва, извлекаемые из бронекмеры после подрыва заряда ВВ, кроме алмазной фазы, содержат неалмазные модификации углерода, а также примеси металлов. В зависимости от способа синтеза содержание алмазной фазы в конденсированных углеродных продуктах взрыва составляет от 30 до 75 % от массы данных продуктов. Оптимизация процесса детонационного синтеза алмазов по соотношению тротила и гексогена в их смеси, по соотношению массы подрываемого заряда и объема камеры, а также применение специальных охладителей позволяет стабильно получать 75 % алмазной фазы в конденсированных продуктах взрыва. В дальнейшем необходимо проводить очистку наноалмазных порошков от металлических примесей, что осуществляют путем растворения этих примесей в смесях крепких неорганических кислот.

В настоящее время отлажено производство алмазных нанопорошков четырех степеней чистоты: штатный, озонный, чистый первого типа и чистый второго типа.

Сущность метода очистки ультрадисперсного алмаза, используемого при производстве АСДУ, заключается в растворении примесей металлов и их соединений и окислении неалмазных форм углерода хромовым ангидридом в среде серной кислоты. Применение столь сильного окислителя в присутствии крепкой кислоты позволяет совместить в одной операции очистку алмазов как от неалмазных форм углерода, так и от металлических примесей. Суспензию алмазосодержащей шихты, содержащую ультрадисперсный алмаз, фильтруют через комплект сит от механических примесей, магнитной обработкой удаляют часть металлов, твердую фазу концентрируют на нутч-фильтрах. Операцию растворения примесей металлов и их соединений и окисления неалмазных форм углерода проводят в реакторе (далее эту операцию для краткости называют окислением). На одну операцию окисления, позволяющую очистить 3,3-3,7 кг твердой фазы шихты, расходуется 22-27 кг серной кислоты и 6,9-7,5 кг хромового ангидрида. При проведении окисления в процессе добавления раствора хромового ангидрида в реакторе достигается температура 125-130 °С; время нахождения шихты в реакторе с серной кислотой и хромовым ангидридом составляет 3-4 ч. После операции окисления реакционную смесь промывают водой от солей хрома и серной кислоты и на выходе получают суспензию АСДУ, в которой содержится 2,3-2,5 кг твердой фазы АСДУ. Порошок АСДУ выделяют из суспензии центрифугированием и сушкой при 150 °С.

В очищаемом по вышеописанному способу АСДУ содержится не менее 97 % ультрадисперсного алмаза в углеродной составляющей, 1,4-1,7 % несгораемых примесей и плотность 3,1-3,2 г/см³.

Таким образом, при проведении очистки ультрадисперсного алмаза в условиях производства АСДУ получают порошки или суспензии с требуемыми показателями качества. Условно их называют типовыми или штатным; под чистыми подразумеваются порошки с меньшим содержанием примесей.

Как было отмечено выше, получаемый по типовому технологическому процессу АСДУ порошок в качестве основных примесей содержит неалмазные формы углерода, соединения металлов и кремния. В примеси металлов входят

соединения из алмазосодержащей шихты, не растворившиеся за время операции окисления и привнесенные во время очистки (в основном гидроокись и основные сульфаты хрома). Процесс получения чистых порошков требует дополнительных затрат и вопрос о влиянии тех или иных примесей на конкретные потребительские свойства АСДУ является открытым.

Улучшить чистоту по неалмазному углероду можно изменением режимов окисления в выбранном способе очистки, увеличением концентрации реагентов, температуры и времени проведения процесса; а также использованием другого окислителя, имеющего более высокий окислительно-восстановительный потенциал по сравнению с хромовым ангидридом (например, перманганат калия) при проведении очистки в жидкой среде, или сильного окислителя при газофазной очистке, например, озона.

При жидкофазной очистке улучшение чистоты по примесям металлов, изначально содержащихся в шихте, происходит параллельно с улучшением чистоты по неалмазному углероду. Уменьшение содержания примесей соединений хрома, вносимых с очисткой, происходит при щелочной обработке, основанной на лучшей растворимости амфотерных хромовых соединений в слабом растворе щелочи, нежели в кислоте, а также обработкой ионообменными смолами, в частности, катионообменными.

Способом, увеличивающим концентрацию реагентов, а, следовательно, и скорость процесса, считают проведение доочистки обычно очищенных порошков и суспензий алмаза. Особенно это актуально для жидкофазного окисления, в котором нет вывода побочных продуктов реакции из реакционной смеси (за исключением газообразных).

Исходя из вышеперечисленных соображений, получение чистых алмазных порошков осуществляют следующими способами:

- из шихты обработкой серной кислотой и хромовым ангидридом при увеличенной доле реактивов, температуры и времени проведения процесса;

- из очищенных по типовому технологическому процессу (ТПП) АСДУ (порошков и суспензий) повторной обработкой серной кислотой и хромовым ангидридом в различных пропорциях;

- очисткой алмазосодержащей шихты перманганатом калия в серной кислоте;

- озонным окислением неалмазных форм углерода очищенной от соединений металлов шихты;

- щелочной обработкой очищенных по ТПП порошков и суспензий;

- катионитной обработкой очищенных по ТПП порошков и суспензий.

После очистки вышеуказанными способами определили количество несгораемых примесей и окисляемых форм углерода в получаемых порошках, а также пикнометрическую плотность. Эффективность применяемых способов получения чистых порошков ультрадисперсных алмазов оценивали, исходя из показателей твердой фазы (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 - Характеристики порошков АСДУ, полученных различными способами очистки [1]

Показатель качества	Образец порошка ультрадисперсного алмаза			
	типовой	озонный	чистый 1 типа	чистый 2 типа
Летучие примеси и влага, %	3,0	2,0	2,0	2,0
Несгораемый остаток, %	1,4-1,7	1,0	0,2	0,45
Окисляемый углерод, %	2,0	0,5	0,5	2,0
Плотность, г/см ³	3,1-3,15; не менее 3,0 [8]	3,3-3,4	3,2-3,3	3,1
рН 10%-ной суспензии в дистиллированной воде	5,6-6,2	1,6-2,0	3,5-4,5	5,6-6,2

Свойства АСДУ, подтверждающие его алмазоподобное строение. К характеристикам АСДУ, подтверждающим его алмазоподобное (кристаллическое и молекулярное) строение относятся:

- параметры кристаллической алмазной структуры - наличие кубической сингонии с $a = 3,55$;

- показатели оптических спектров комбинационного рассеяния (КР) имеют следующие значения: область поглощения спектра КР – $1321-1328 \text{ см}^{-1}$ (фаза - алмаз); соотношение алмазного и окисляемого углерода определено как 97-98 (3-2 %).

Дисперсность. Распределение частиц АСДУ по размерам, рассчитанное по форме линий на рентгенограммах, дает значения $10-100 \text{ \AA}$ со средним размером 31 \AA .

Плотность. Плотность четырех типов АСДУ, определенная экспериментально пикнометрическим способом, колеблется от $3,1 \text{ г/см}^3$ (АСДУ чистый второго типа) до $3,3-3,4 \text{ г/см}^3$ (озонной очистки).

Химический состав. Определено, что основа образцов АСДУ - углерод, основные примесные элементы - кислород, азот, водород; микропримеси, преимущественно металлы (Ca, Cr, Cu, Zn, Ti, Fe, Na, K, Ni, Ba, Al, Mg, B, Mn, Si, S, Cl), составляют суммарно от 0,2 % (АСДУ чистый первого типа) до 2 % (АСДУ штатный); концентрация каждого примесного элемента и особенно микропримесей является величиной непостоянной в зависимости от особенностей синтеза и способа очистки. Так, способ дополнительной очистки АСДУ катионо-обменными смолами включает разделение водной суспензии порошка на две фракции: верхнюю - неосаждающуюся и нижнюю - осадок. В верхней фракции содержание несгораемого остатка на 20-50 % меньше, чем в нижней фракции.

Исследованию структуры и свойств наноалмазов посвящено много работ [63-103]. Порошок УДА имеет сложную многоуровневую структуру. Первичные наноалмазные частицы ($d \sim 4 \text{ нм}$) объединены в прочные кластерные агрегаты, имеющие размер от 40 до 400 нм. В свою очередь, первичные агрегаты объединяются во вторичные агрегаты и агломераты с размером 0,4-10 мкм (Рисунок 1.4). Остатки неудаленных при окислении неалмазных форм углерода распределяются преимущественно на поверхности кристаллитов внутри агрегатов. На поверхности алмазных частиц установлено наличие разнообразных

кислородсодержащих групп: гидроксильных, карбоксильных и др., а также в меньшей мере метильных и нитрильных группировок. В целом вся совокупность экспериментальных фактов позволяет предполагать, что УДА относятся к фрактальным системам и важнейшими стадиями механизма структурообразования УДА является фракталообразование по типу “кластер - частица” и “кластер - кластер” с формированием многоуровневых макроструктур.

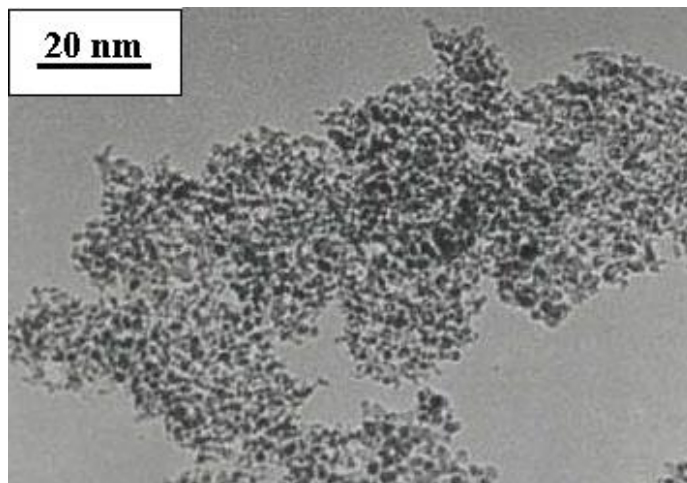


Рисунок 1.4 - Агломерированные наноалмазные частицы

Агломерирование алмазных наночастиц является одной из основных причин, сдерживающих широкое их применение в промышленности. Деагломерацию проводят различными способами [104-107]. Чаще всего встречается обработка поверхностно-активными веществами, ультразвуковая обработка, разделение агломератов по фракциям в центрифугах. Однако. Эти способы не позволяют полностью провести деагломерацию, хотя размер агломератов может быть значительно снижен.

В работе [104] приведено распределение размеров агломератов наноалмазов после ультразвуковой обработки (Рисунок 1.5). Размеры определяли методом DLS (Dynamic Light Scattering). Видно, что размер агломератов остается большим.

В работе [105] агломераты обрабатывали в ультразвуковой установке и разделяли по размерам в центрифуге (Рисунок 1.6.). Но даже такое разделение не позволило снизить размер агломератов менее 50-100 нм (Рисунок 1.6). Следует

учесть, что при этом значительная часть нанодiamondов отсеивается, то есть коэффициент использования материала резко снижается.

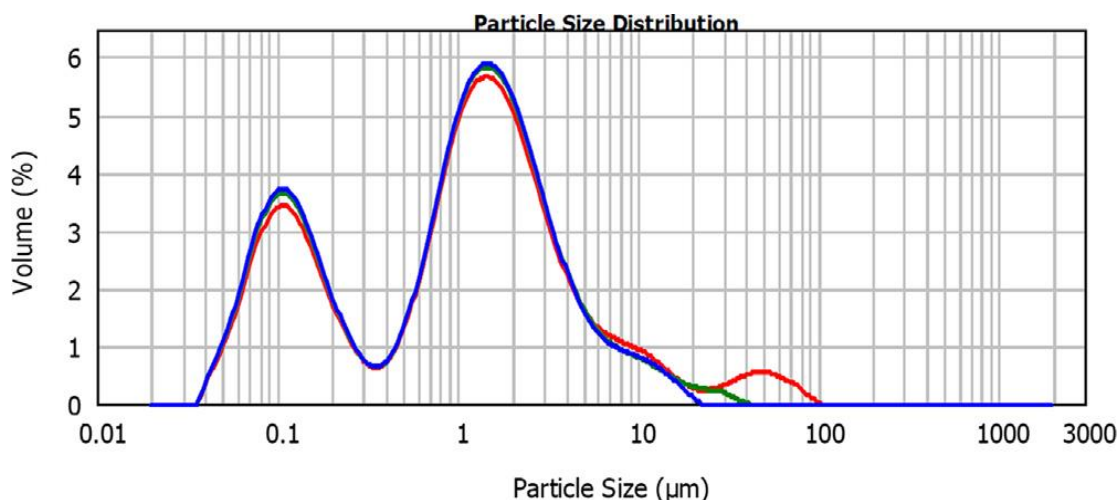


Рисунок 1.5 - Размеры агломератов нанодiamondов после ультразвуковой обработки

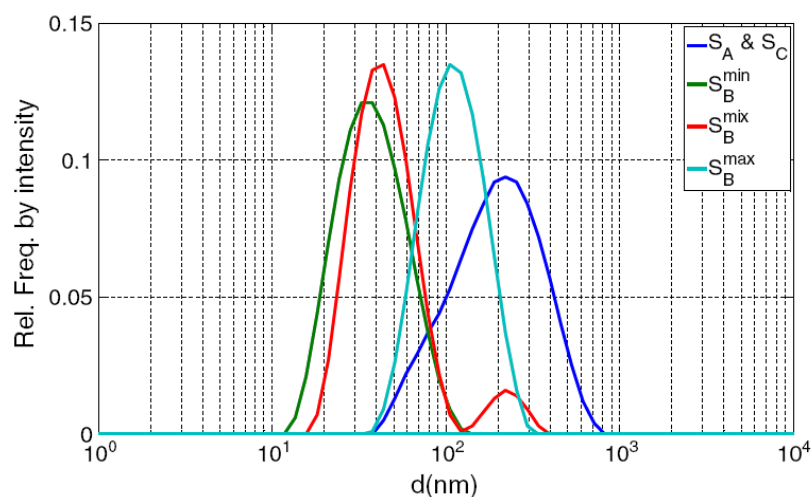


Рисунок 1.6 - Размеры агломератов после ультразвуковой обработки и разделения по размерам в центрифуге

В настоящее время на некоторых предприятиях отработана промышленная технология производства ультрадисперсного алмазного порошка детонационного синтеза марки АСДУ (например, по ТУ 2-037-677-94). Основные физико-химические показатели этого продукта приведены в Таблица 1.4.

В работе [108] исследовали чистоту нанодiamondов различных производителей. Результаты представлены на Рисунке 1.7.

Таблица 1.4 - Основные физико-химические показатели синтетического детонационного ультрадисперсного алмаза производства РФЯЦ-ВНИИТФ [1]

Наименование показателей	Значение показателей
Внешний вид	Порошок светло-серого цвета
Массовая доля алмаза в основном веществе, определенная методом рентгеноструктурного анализа, %, не менее	98,0-99,0
Массовая доля несгораемого остатка, %, не более	1,0-1,5
Массовая доля влаги и летучих, %, не более	2,0-3,0
Плотность (пикнометрическая), г/см ³ , не менее	3,10-3,20
Массовая доля окисляемых форм углерода, %	1,0-2,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,25-0,35
Удельная поверхность, м ² /г	350
Средний размер первичных частиц, определенный методом дифракции рентгеновских лучей, нм (А)	3 (30)
Средний размер агрегатированных частиц, мкм	1,3
Термостойкость, определенная дериватографическим способом	В воздушной атмосфере порошок начинает окисляться при + 450 °С
Термостойкость в вакууме, °С	800

В работе [109] описаны основные функциональные группы, которые могут присутствовать на поверхности кристаллов алмаза (Рисунок 1.8).

Для снижения полифункциональности поверхности наноалмазов и получения преимущественно монофункционального поверхностного слоя их подвергают химической обработке (фторированию, хлорированию, гидрированию и др. обработке [110-118]).

В работе [119] показано, что даже выдержка в течение нескольких лет не приводит к изменению алмазной структуры наноалмазов детонационного синтеза.

Table 1 – Nanodiamonds used in the survey.

Product name	Description	Manufacturer
RDDM	Modified nanodiamond material of RDDM grade, fraction 0-0.125	"Real-Dzerzhinsk" Ltd., Dzerzhinsk, Russia
RUDDM 2011 ^a	Modified nanodiamond material of RUDDM grade, fraction 0-150	
RUDDM 2012 ^a		
RUDDM non-fractionated	Modified nanodiamond material of RUDDM grade, non-fractionated	
SDND	Single-Digit NanoDiamonds	PlasmaChem GmbH, Germany
G	Nanodiamonds powder grade G	
G01	Nanodiamonds powder grade G01 (NanoPure-G01)	
G02	Nanodiamonds powder grade G02	
G01P	Nanodiamonds positively charged	
NanoAmando	NanoAmando	NanoCarbon Research Institute Co., Ltd., Japan
DNA-TAN	DNA-TAN	Special Construction-Technological Bureau "Tekhnolog", St. Petersburg, Russia
DNA-STP	DNA-STP	
UDAG-S	UDAG-S, diamond-carbon powder	The Laboratory of ultradispersed diamonds of Joint Stock Company Federal Research and Production Center ALTAI, Biysk, Russia
UDA-S	UDA-S, ultradispersed diamond powder	
UDA-S-GO	UDA-S-GO, ultradispersed diamond powder of deep purification	
UDA-SP	UDA-SP, ultradispersed diamonds	JSC "SINTA", Minsk, Republic of Belarus
UDA-GO-SP	UDA-GO-SP, deep purified ultradispersed diamonds	
UDA-GO-SP-M1	UDA-GO-SP-M1, modified ultradispersed diamonds, type M1	
UDA-GO-SP-M2	UDA-GO-SP-M2, modified ultradispersed diamonds, type M2	
UDD-NanoGroup	UDD, Ultra Dispersed Diamond	"NanoGroup Co." Prague, Czech Republic
UDD-Alit	UDD, Ultra dispersed diamond powder	"ALIT", Kiev, Ukraine

^a Different lots of the same ND product name purchased at different times.

a

Table 6 – Elements contents in nanodiamonds samples, determined directly in dispersions (all concentrations are in ppm, results uncertainty is ±15%).

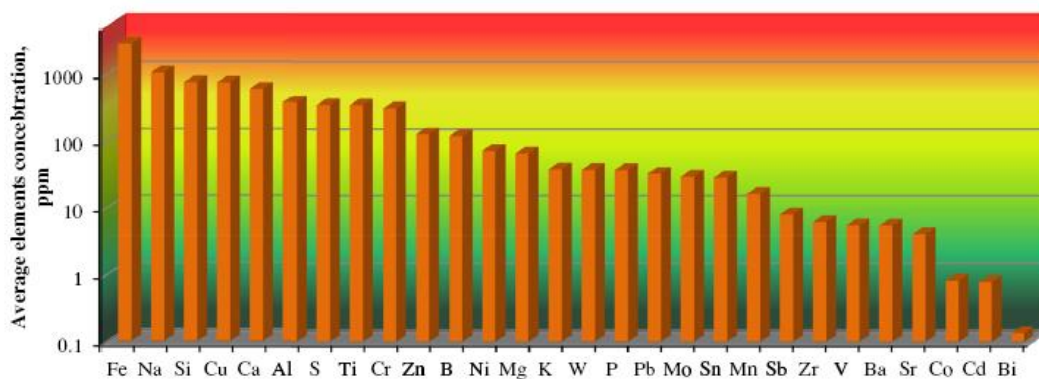
El.	1 ^a	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Ag	–	–	–	–	660	–	800	370	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Al	4	300	300	425	530	265	10,500	370	835	700	23	15	18	701	700	310	44	84	30	1020	85
B	305	–	1170	–	535	–	80	–	–	–	35	–	–	–	–	–	–	–	320	140	–
Ba	–	–	–	–	25	–	22	–	–	4	–	12	–	23	3	11	3	2	–	7	1
Bi	–	–	–	–	3	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ca	–	78	76	1000	280	15	300	16	16	12	135	41	14	5470	720	57	65	680	24	3550	340
Cd	–	–	–	–	–	–	3	2	–	–	–	–	12	–	–	–	–	–	–	–	–
Ce	–	–	–	–	7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Co	–	1	1	2	2	–	–	–	–	–	2	2	–	–	–	–	–	–	–	2	–
Cr	15	57	58	20	11	7	150	8	13	7	290	160	8	240	70	1630	520	700	280	2030	320
Cu	33	410	410	855	20	50	120	30	75	4	42	33	13,100	420	180	50	30	100	40	70	6
Fe	133	4100	4040	5680	1780	780	2680	400	1380	564	1820	1200	5730	6050	2450	7940	1080	4100	4250	3600	730
Hf	–	–	–	–	–	–	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Hg	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	900	160	80	–	–	–	–	–	–
K	–	–	–	4	20	23	42	–	–	–	85	9	230	45	34	14	18	110	9	145	14
Mg	–	8	–	30	40	–	30	–	5	–	15	–	9	563	56	8	9	100	–	517	31
Mn	–	5	5	23	21	43	18	2	15	6	4	2	30	54	9	6	6	13	5	71	5
Mo	4	12	11	11	13	4	24	5	10	7	70	101	–	60	50	83	36	43	20	32	37
Na	8	4660	4680	60	10,800	3	25	7	14	41	130	27	2	180	30	14	19	100	5	880	1200
Ni	86	170	170	190	15	2	34	–	6	9	35	17	7	32	11	46	34	60	8	600	21
P	–	–	–	27	11	21	100	–	–	–	91	27	160	170	74	5100	–	80	2660	33	10,700
Pb	52	55	55	33	5	20	30	26	4	–	6	6	145	90	100	13	16	12	30	6	5
S	24	80	47	40	38	201	15	–	–	180	430	280	103	1530	700	380	330	1200	285	1350	140
Sb	–	–	–	–	10	3	6	–	–	–	5	3	–	74	60	5	4	3	–	–	3
Si	180	170	160	620	1470	1250	1260	200	343	300	210	425	500	1740	2280	810	150	1720	255	1500	100
Sn	–	4	4	5	170	32	175	–	45	–	9	8	4	40	17	25	13	15	20	24	3
Sr	–	–	1	7	5	–	3	–	–	–	–	–	–	50	4	–	–	–	–	15	3
Ti	51	174	173	165	285	34	170	86	230	14	1300	1460	12	570	520	540	470	340	400	70	410
V	–	–	–	–	–	–	7	–	10	–	–	–	–	7	6	7	–	3	–	75	5
W	11	4	4	3	60	15	63	31	30	85	130	21	21	18	12	63	10	13	3	25	5
Y	–	–	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Zn	4	8	4	20	3	2	90	2	5	4	13	20	2400	30	20	25	6	25	32	17	22
Zr	23	4	5	5	17	–	25	4	2	3200	4	5	–	3	2	3	5	3	2	12	13
Σ	933	10,270	11,380	9210	16,840	2760	16,750	1560	3030	5350	4870	3860	23,400	18,300	8180	17,100	2860	9500	8680	15,800	14,200

– Means <1 ppm.

Content of non-presented elements: Cs and Rb <100 ppm; As, Ge, Se, and Tl <10 ppm; Au, As, Be, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, Ir, Li, Lu, Nb, Nd, Os, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U and Yb <1 ppm.

^a 1 – RDDM; 2 – RUDDM 2011; 3 – RUDDM 2012; 4 – RUDDM non-fractionated; 5 – SDND; 6 – G; 7 – G01; 8 – G02; 9 – G01P; 10 – NanoAmando; 11 – DNA-TAN; 12 – DNA-STP; 13 – UDAG-S; 14 – UDA-S; 15 – UDA-S-GO; 16 – UDA-SP; 17 – UDA-GO-SP; 18 – UDA-GO-SP-M1; 19 – UDA-GO-SP-M2; 20 – UDD-Nanogroup; 21 – UDD-Alit.




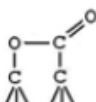
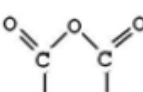


b



B

Рисунок 1.7 - Чистота наноалмазов различных производителей [108]

Основные функциональные группы на поверхности кристаллов алмаза и продукты их терморазложения

Поверхностные группы		Продукты термодесорбции
Гидридные		H_2 (900—1100 °C) *
Карбоксильные		CO_2 (200—400 °C)
Гидроксильные		CO (600—700 °C)
Лактонные		CO_2 (400—700 °C)
Ангидрида кислоты		$\text{CO} + \text{CO}_2$ (400—600 °C)
Эфирные		CO (вблизи 700 °C)
Карбонильные		CO (700—900 °C)

* Температура десорбции.

Рисунок 1.8 - Основные функциональные группы, которые могут присутствовать на поверхности кристаллов алмаза

1.1.3 Луковичнообразные углеродные наночастицы, получаемые отжигом алмазных нанопорошков

Как уже указывалось ранее в 1.1.2, при нагреве в безокислительных условиях происходит трансформация наноалмазов в луковичнообразные углеродные наночастицы. Исследованию этого процесса посвящено много работ [120-146]. Все исследования сходятся во мнении, что не весь объем наноалмазов мгновенно претерпевает трансформацию, а этот процесс происходит постепенно в интервале температур 1000-1500 °C, некоторые исследователи называют температурой начала трансформации 800 °C. В исследованиях, однако, не учитывается тот факт,

что алмазные наночастицы находятся в агломерированном состоянии. Для объяснения последовательной трансформации предлагается схема, при которой все частицы одновременно, слой за слоем подвергаются графитизации (Рисунок 1-9 и Рисунок 1-10 из [120] и [141] соответственно)

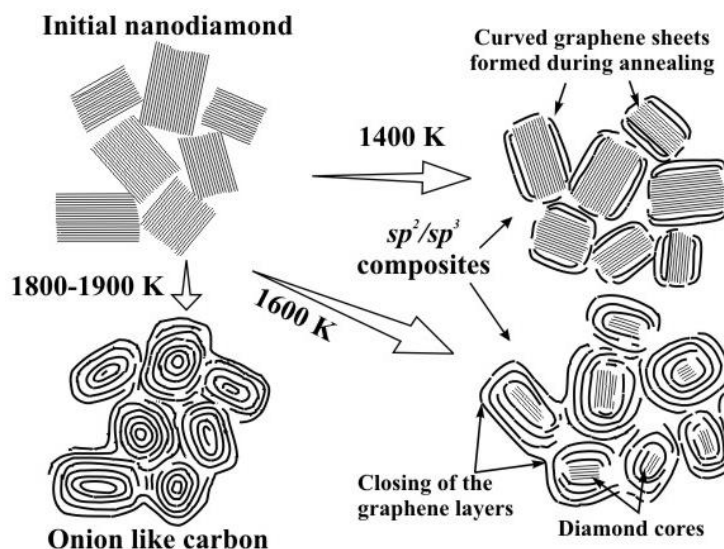


Рисунок 1.9 - Схема формирования sp^2/sp^3 композитов и луковичнообразных углеродных наночастиц из наноалмазов при нагреве в безокислительных условиях, предложенная в [120]

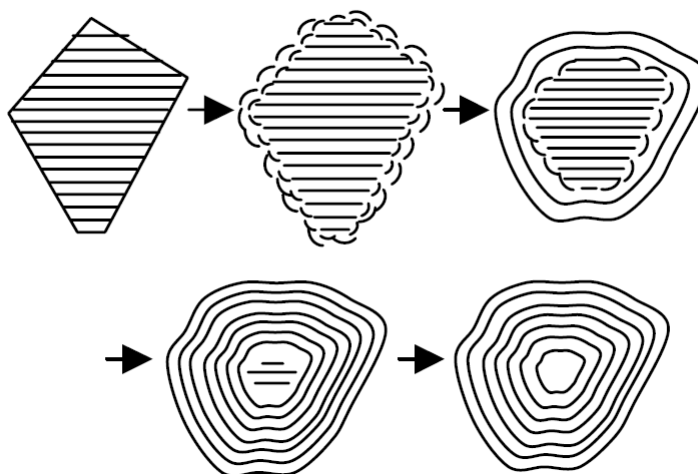


Рисунок 1.10 - Схематическая иллюстрация процесса формирования луковичнообразных углеродных наночастиц при нагреве наноалмазов в безокислительных условиях, предложенная в [141]

В работе [121] произведено исследование луковичнообразных углеродных наночастиц методами просвечивающей электронной микроскопии и Раман спектроскопией. Из Рисунке 1.11 видно, что при температурах отжига выше 1500 °С трансформация наноалмазов в луковичнообразные углеродные наночастицы прошла практически полностью, только отдельные участки после отжига при 1500 °С можно отнести к алмазной структуре.

Раман спектры, представленные в этой же работе [121] (Рисунок 1.12), говорят о том, что при высоких температурах отжига начинает частично формироваться графитовая структура. В работе [140] показано, что возможно образование графита при отжигах при высоких температурах (Рисунок 1.13).

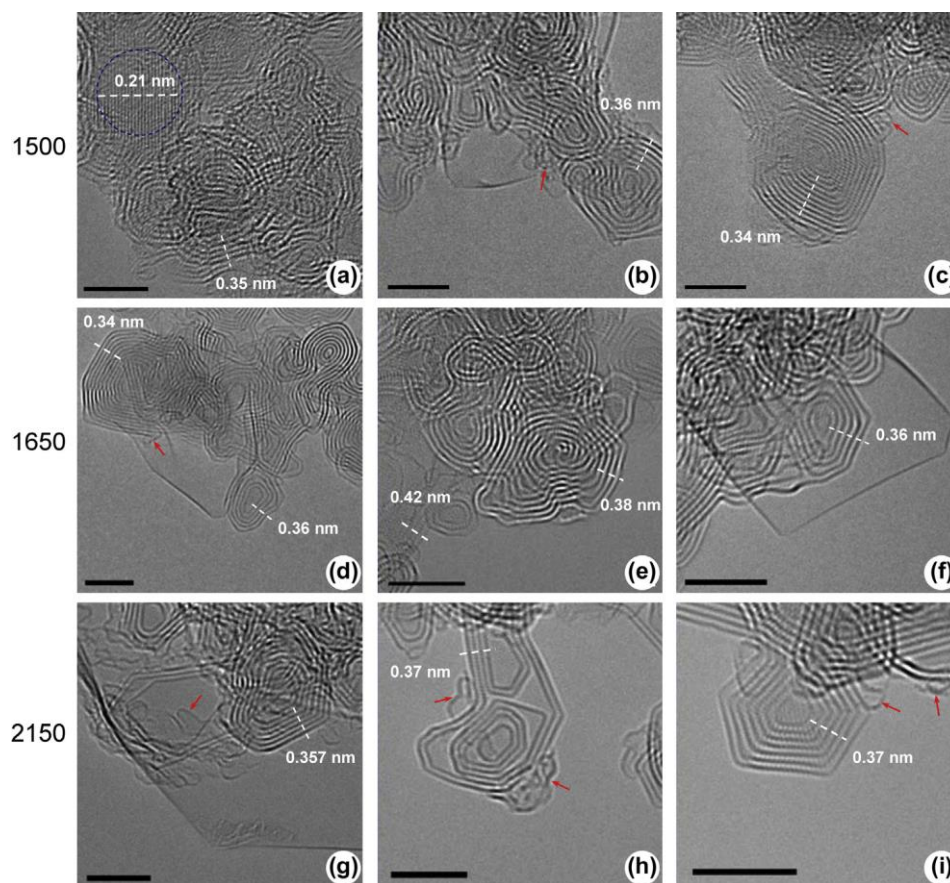


Рисунок 1.11 - Вид луковичнообразных углеродных наночастиц, полученных отжигом наноалмазов при различных температурах: (a, b, c) 1500 °С, (d, e, f) 1650 °С и (g, h, i) 2150 °С в атмосфере аргона ([121] (ПЭМ))

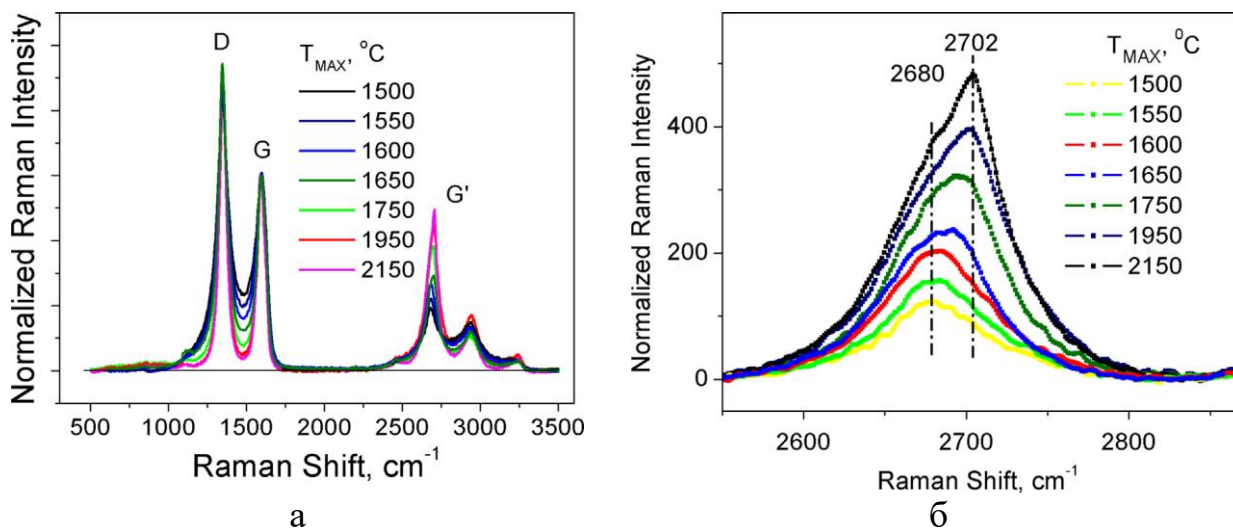
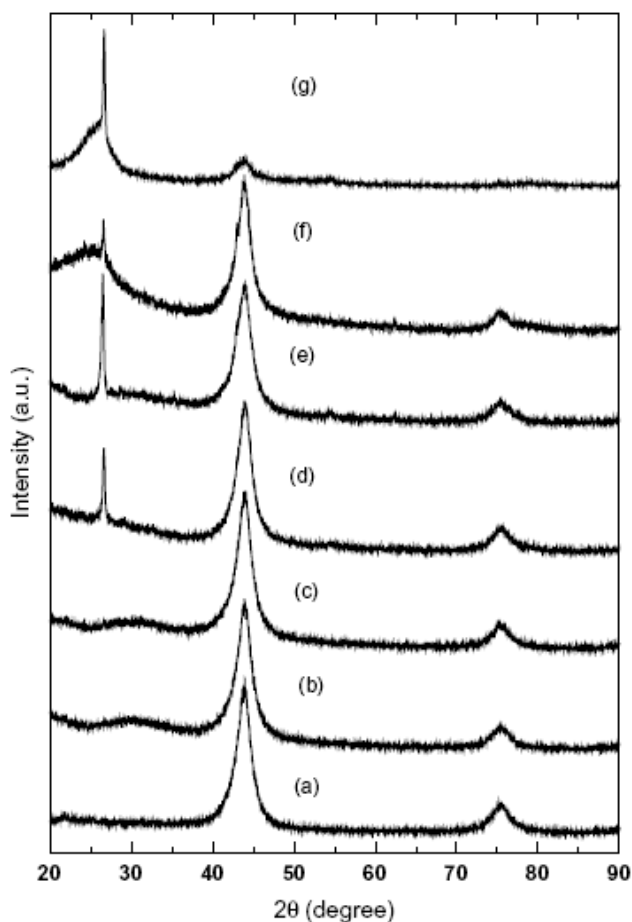


Рисунок 1.12 - Раман спектры (спектры КРС) из работы [121] луковичнообразных углеродных наночастиц, полученных отжигом нанодIAMAZOB при различных температурах



(b) 973 K, (d) 1073 K, (c) 1273 K, (f) 1373 K, (g) 1473 K

Рисунок 1.13 - Дифрактограммы чистых нанодIAMAZOB (a) после терической обработки в течение 30 мин при давлении 2 ГПа и различных температурах

1.1.4 Основные области применения алмазных нанопорошков

Наноалмазы находят самое различное применение [147-196] и как самостоятельный продукт, и как компонент более сложных по составу материалов. Как самостоятельный продукт наноалмазы применяются для инициирования роста поликристаллических алмазных покрытий и кристаллов [151], для разделения излучений по частотам [152], в катализе [153-155], в медицине и биологии [156-164], в том числе используют его возможность выступать в качестве флуоресцентного материала [163, 164]. Как компонент более сложных материалов, наноалмазы чаще всего применяются в полировальных пастах [165], смазках [166-171] и композитах с полимерной [172-184], керамической [185-188] и металлической матрицами [172, 189-196].

1.2 Способы механического легирования

Измельчение крупных частиц в мелкие применяли с самого начала развития цивилизаций. Совершенствовалось и оборудование, применяемое для этого, однако для получения металлических порошков такое оборудование начали применять и проводить исследования только с 60-х годов 20-го века [197-204].

Процесс обработки металлических материалов в различного типа мелющем оборудовании называют по - разному: механическое легирование, механическое сплавление, механоактивация, механохимия. Наиболее употребительным стал термин «механическое легирование», которое практически можно осуществить на любом мелющем оборудовании, если не акцентировать внимание на производительности, качестве обработки и др. Для достижения необходимого качества при требуемой производительности чаще всего механическое сплавление проводят в планетарных мельницах с различным мелющим технологическим инструментом (Рисунки 1.14-1.16; Таблицы 1.5, 1.6), вибромельницах, атриторах, барабанных мельницах. Мелющими телами при этом часто выступают шары, которые располагают в барабанах (размольных стаканах). Специфической особенностью планетарных мельниц является их

высокая энергонапряженность, то есть величина мощности, приведенная к единице объема рабочей камеры. Энергонапряженность планетарных мельниц превышает величину этого параметра для традиционного измельчительного оборудования во много раз, что обеспечивает высокую эффективность помола практически любых материалов. Материалом для барабанов (размольных стаканов и мелющих тел) чаще всего служит сталь ШХ15 или ее аналоги; возможно применение и других материалов. Так, немецкая компания FRITSCH GmbH предлагает набор материалов для размольных стаканов и мелющих шаров (Таблица 1.7).

В планетарных мельницах возможно применять не только шары, но и мелющие тела специальной конструкции (Рисунок 1.16). В этом случае локальный разогрев обрабатываемого материала меньше, а перемешивание компонентов происходит более интенсивно, что важно для получения композиционных материалов.

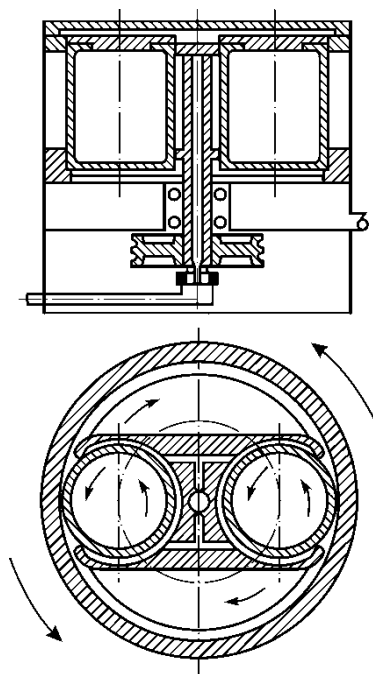


Рисунок 1.14 - Схема конструкции планетарной мельницы с двумя барабанами (ЗАО Новосибирский испытательный центр)

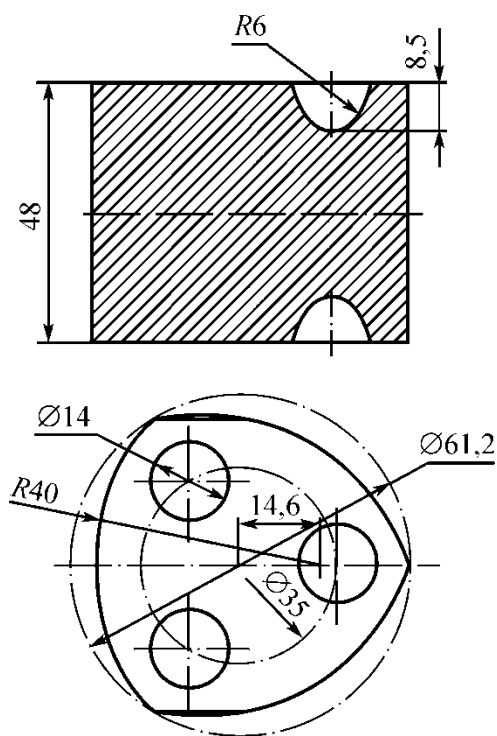


Рисунок 1.15 - Мелющие тела специальной конструкции, заменяющие шары в планетарных мельницах



а



б

Рисунок 1.16 - Общий вид планетарных мельниц

Процесс механического легирования многократно описан в литературе [199, 200, 204-210], но в основном только для использования шаров в качестве мелющих объектов.

Таблица 1.5 - Технические параметры планетарной мельницы «Активатор-4М»

Техническая характеристика	Значение
Количество барабанов, шт.	4 по 1л
Загрузка шаров, г	600-1600
Загрузка порошка, г	50-300
Мощность электродвигателей, кВт	2 по 7,5
Скорость вращения центральной оси, об/мин	800
Ускорение мелющих тел, м/с ²	100-1500
Длина, мм	1250
Ширина, мм	1000
Высота, мм	1350
Масса, кг	650

Таблица 1.6 - Технические параметры планетарной мельницы-активатора АПФ-3

Техническая характеристика	Значение
Максимальный исходный размер частиц материала, мм	8-10
Размер частиц материала после обработки, мкм	1
Количество барабанов	4 (либо 2)
Объем обрабатываемого материала в одном барабане, мл	600
Мелющие тела	шары 8-10 мм
Масса шаровой загрузки, кг	1,2-1,5
Частота вращения барабанов в переносном движении, об/мин	740
Центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, м/с^2	400-900
Мощность электродвигателя, кВт	11
Расход воды для охлаждения, смазки, л/мин	15,0
Габаритные размеры, мм	980x640x990
Масса, кг	320

Таблица 1.7 - Материалы для размольных стаканов и мелющих шаров

Материал для технологического инструмента	Плотность, г/см^3	Применение
Агат (99,9% SiO_2)	2,65	Пробы от мягкой до средней твердости
Нитрид кремния (90% Si_3N_4)	3,1	Абразивная проба, безжелезное измельчение
Спеченный корунд (99,7% Al_2O_3 или 85-90% Al_2O_3)	>3,8	Проба средней твердости, а также волокнистая проба
Двуокись циркония (94,8% ZrO_2)	5,7	Волокнистая, а также абразивная проба
Коррозионностойкая сталь	7,8	Проба средней твердости
Закаленная сталь (11-12% Cr)	7,9	Твердая хрупкая проба

В работе [211] указывается на то, что в зоне контакта при длительности соударения 10^{-8} - 10^{-9} с температура повышается до 1000 К, а давление до 10^9 - 10^{10} Па. Несмотря на это, процессы, проходящие при механическом легировании, принято считать процессами деформации, разрушения и холодной сварки. Схема процессов смешивания компонентов при получении композиционных материалов представлена на Рисунке 1.17 [212].

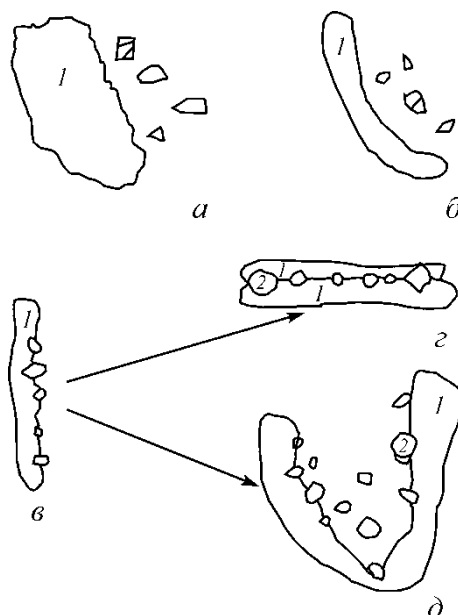


Рисунок 1.17 - Схема процессов получения гранул композиционного материала при механическом легировании (1-частицы матрицы, 2-упрочняющие частицы)

На Рисунке 1.17 применены следующие обозначения: а-исходное состояние, б-деформирование матричных частиц без значительного внедрения упрочняющих частиц в матрицу, в-внедрение упрочняющих частиц в матрицу и размещение значительного количества упрочняющих частиц в приповерхностных слоях матричных частиц, д- перегибание матричных частиц и последующее сваривание, при этом упрочняющие частицы попадают в центральные слои образующихся гранул

Перспективным следует признать механическое легирование при пониженных температурах (cryomilling) [213-215].

1.3 Основные способы компактирования порошковых материалов

1.3.1 Традиционные способы компактирования

Принципиальная технологическая схема производства изделий методами порошковой металлургии состоит из следующих основных операций: получение порошков с требуемыми свойствами; подготовка и компактирование порошков;

спекание полученных заготовок; последующая обработка давлением, термическая или химико-термическая обработка [216-218].

Подготовка порошков к прессованию включает следующие операции: отжиг (для улучшения прессуемости и формуемости); классификацию (рассев по размерам частиц); смешивание (механическим, реже химическим способами).

Компактирование, прессование или формование порошков - технологическая операция по образованию из свободно насыпанного порошка тела с заданными формой, размерами, плотностью и прочностью. Основное отличие способов формования порошков от традиционных способов обработки металлов давлением (ОМД) заключается в изменении объема формуемого тела (в процессах ОМД объем - величина постоянная).

Компактирование порошков осуществляют прессованием в глухую матрицу, изостатическим и динамическим прессованием, шликерным, мундштучным, вибрационным и другими методами.

В процессе компактирования различают три стадии уплотнения порошков:

- активное уплотнение, при котором происходит перераспределение частиц, разрушение мостиков, упаковка частиц порошка становится более плотной;
- появление упругих напряжений на контактных поверхностях при неизменной плотности порошковой массы;
- дальнейшее уплотнение в результате пластической деформации частиц порошка и некоторого хрупкого их разрушения, когда напряжение в контактных участках превышает предел текучести.

Шликерное формование заключается в заполнении шликером пористой формы, которая обеспечивает возможность удаления жидкости из шликера. В процессе удаления жидкости из шликера, например, сушкой на воздухе в сушильных шкафах при температуре 110-150 °С, на стенках формы формируется заготовка. В качестве жидкой фазы используют воду, спирт, четыреххлористый углерод и т.п.

Вибрационное уплотнение основано на уплотнении металлических порошков при наложении вибрации при засыпке и утряске порошка в пресс-форме или в

процессе формования, что позволяет значительно снизить усилие прессования и повысить равномерность распределения плотности по объему тела. Положительное влияние вибрации на процесс уплотнения связано с разрушением начальных межчастичных связей и повышением взаимоподвижности частиц.

Уплотнение порошков при этом осуществляется при статических давлениях 0,5-5,0 МПа, продолжительность уплотнения – не более 30 с. Для уменьшения трения между частицами порошка при вибродеформации используют смазки (глицерин, вазелин и другие в количестве 0,5-1,5 об. %).

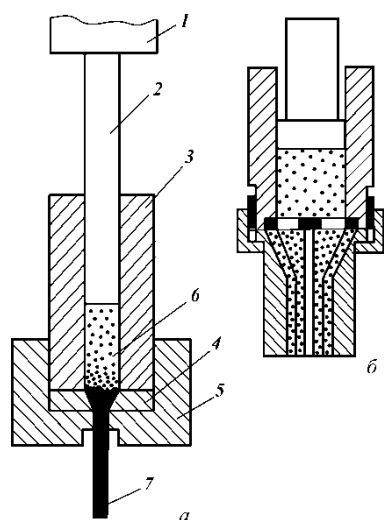
Мундштучное прессование (Рисунок 1.18) заключается в продавливании порошковой смеси через отверстие, придающее заготовке заданную форму и размеры поперечного сечения. Предварительная подпрессовка материала снижает пористость и способствует повышению механических свойств. Для предупреждения окисления порошков при горячей обработке применяют металлические оболочки, которые после прессования удаляют.

Прессование в закрытой пресс-форме (Рисунок 1.19) выполняют по одно- или двухсторонней схеме. В этом процессе до 80 % полезного усилия пресса расходуется на преодоление сил трения порошка о стенки пресс-формы, что предопределяет неравномерность распределения плотности и свойств по объему тела. Обычно этот метод используют для формования изделий простой формы: втулок, колец и др. с $H/D \leq 1$ при высоте их $H \leq 20$ мм.

Изостатическое формование заключается в уплотнении металлического порошка в эластичной или деформируемой оболочке в условиях всестороннего сжатия. Этим методом получают прессовки с большим отношением длины к диаметру (ширине) с тонкими стенками и равномерной плотностью. Разработано много разновидностей этого метода.

При *гидростатическом прессовании* (Рисунок 1.20) порошок засыпают в эластичную оболочку, которую помещают в рабочую камеру; крышку аппарата герметически закрывают и в камере создают требуемое давление жидкости. Гидростатическим прессованием получают изделия самой разнообразной формы

массой от нескольких грамм до сотен килограмм. Давление жидкости в гидростатах создают от 100 до 1200 МПа.



1 - плунжер пресса; 2 - пуансон;
3 - стальной стакан; 4 - конус;
5 - матрица; 6 - порошок;
7 - спрессованная заготовка

Рисунок 1.18 - Схема

"мундштучного" прессования

прутков (а) и труб (б)

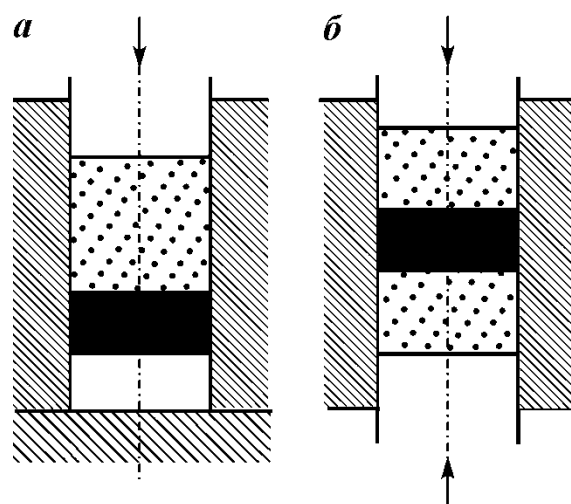
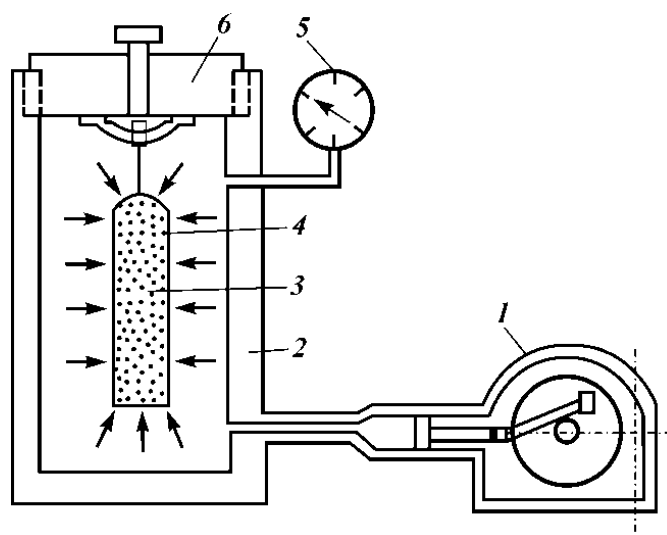


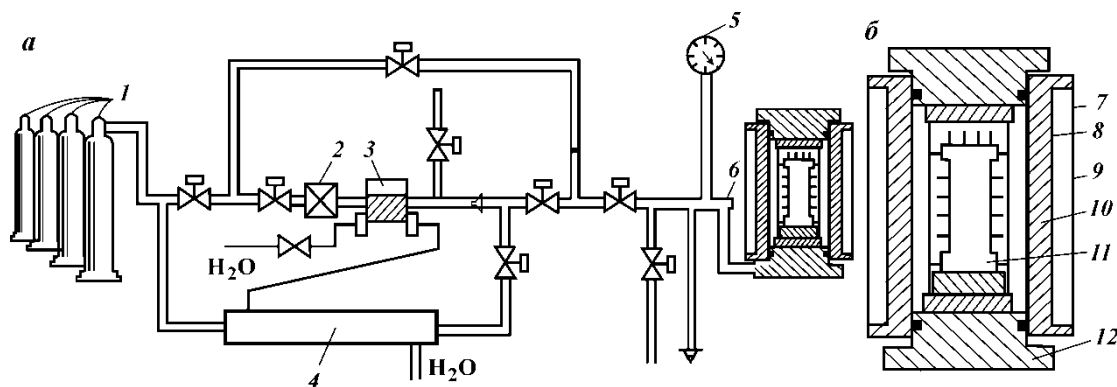
Рисунок 1.19 - Схемы одно - (а) и
двустороннего (б) прессования
порошков



1 - насос высокого давления, 2 - камера прессования. 3 - порошок, 4 –
эластичная оболочка, 5- крышка гидростата

Рисунок 1.20 - Установка для гидростатического формования порошка

Другим вариантом формования при всестороннем обжатии является *газостатическое прессование* (Рисунок 1.21) под действием газа (гелий, аргон и др.) под определенным давлением. В большинстве случаев такому прессованию подвергают предварительно уплотненную заготовку.



1- баллоны со сжатым газом, 2 - фильтр,

3- компрессор, 4- холодильник, 5 - манометр, 6- линия подачи газа в рабочую камеру и выпуска его из нее, 7- крышки. 8- экран теплозащиты, 9- нагреватель.

10 - рабочая камера, 11- оболочка с порошком или заготовка

Рисунок 1.21 - Принципиальная схема (а) и рабочая камера (б) установки для газостатического формования

Газ (аргон) из баллонов 1 проходит фильтр 2 и заполняет рабочую камеру 10, после чего компрессор 3 повышает давление газа в ней. Давление выше предельного рабочего давления компрессора создается в камере 10 за счет нагрева газа нагревателем 9. Давление газа в трубопроводе контролирует манометр 5. По окончании выдержки под давлением газ возвращают в баллоны 1, причем горячий газ охлаждается автоматически в момент ухода из рабочей камеры вследствие его расширения. Выкачивание газа из рабочей камеры 10 и закачивание его в баллоны 1 прекращают, когда давление в камере 10 становится равным атмосферному. После этого небольшой остаток газа из камеры 10 выпускают в атмосферу. Трехзонный нагреватель 9 создает длинную равномерную зону нагрева в рабочей камере 10 и обеспечивает быстрый нагрев

газа до заданной температуры. Рабочая камера рассчитана на давление до 200 МПа и температуру 1450 °С.

Материал оболочки должен обладать способностью принимать и сохранять определенную форму, соответствующую форме изделия; вести себя подобно жидкости, что необходимо для равномерной передачи давления на порошок; иметь определенную упругость, обеспечивающую возвращение оболочки в первоначальное положение после снятия давления; не склеиваться или схватываться с порошком; быть долговечным и дешевым, допуская многократное использование. Оболочки можно изготавливать из парафина, воска, водного раствора желатина с добавками глицерина, эпоксидных смол и резиновой массы. Она выдерживает многократное использование (до 1000 брикетов).

1.3.2 Импульсная обработка порошковых материалов

Современное развитие науки и техники характерно широким использованием материалов, способных работать при высоких температурах и скоростях, значительных нагрузках, в условиях вакуума и агрессивных сред, обладающих высокой удельной прочностью и повышенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Пластическая деформация таких материалов, особенно малопластичных и труднодеформируемых, крупногабаритных и сложной формы, традиционными способами обработки металлов давлением или практически невозможна или требует создания мощного уникального оборудования. Поэтому в промышленности все шире применяют импульсные методы и способы обработки порошковых материалов, а также оборудование и установки, характеризующиеся возможностью высокой концентрации энергии, кратковременностью процесса (тысячные и миллионные доли секунды), ударным (волновым) приложением нагрузки [219-234].

Использование импульсного воздействия при получении и обработке порошковых и композиционных материалов является перспективным направлением развития современного материаловедения. Оно представляет собой

эффективный способ осуществления высокоэнергетического воздействия на вещество в форме интенсивных ударных волн, создающих высокие локальные давления, температуры и скорости деформирования обрабатываемого материала. Применение взрывных воздействий обеспечивает высокие силовые параметры нагружения без значительных капитальных затрат, что особенно важно при исследовании и разработке новых конструкционных и функциональных материалов и изделий.

Импульсные машины и установки классифицируют по следующим основным признакам [220]:

- род энергоносителя: взрывчатые вещества; горючие газы и их смеси; электрический разряд; магнитное поле.
- вид передающей и деформирующей среды: твердое тело, в том числе сыпучая среда; жидкость; газ (воздух).
- расположение энергоносителя относительно заготовки: дистанционные; контактные.
- технологическое назначение: прессование, формование, дробление, термодинамическая активация, консолидация, упрочнение и др.

Взрывчатые вещества - это химические соединения или механическая смесь разных элементов, способных под влиянием внешних воздействий к крайне быстрому самораспространяющемуся превращению с образованием газообразных продуктов и выделением большого количества тепла. Химическое превращение может происходить в виде термического распада, горения, взрыва и детонации.

Термический распад - химическая реакция во всем объеме вещества, скорость которой крайне мала и определяется температурой и давлением окружающей среды. Горение – самопроизвольно протекающая химическая реакция, передающаяся по веществу путем теплопроводности, излучения и диффузии. Скорость реакции (порядка нескольких миллиметров в секунду) зависит от свойств вещества и величины внешнего давления. С увеличением давления скорость процесса возрастает, что используется в процессах обработки порошков давлением, например, горение порохов в замкнутом объеме.

Взрыв – процесс весьма быстрого физического или химического превращения системы, сопровождающийся переходом ее потенциальной энергии в механическую работу, которая вызывает разрушение, уплотнение и перемещение окружающей среды [223, 224].

Детонация - самораспространяющаяся химическая реакция, возбуждаемая перемещающейся по ВВ ударной волной. Скорость детонации - важнейшая характеристика, определяющая силовые и скоростные параметры процессов обработки порошков взрывом. Она зависит в основном от типа ВВ, плотности и размеров заряда.

Взрывчатые вещества характеризуются гранулометрическим составом, плотностью, сыпучестью, теплотой и температурой взрыва, слеживаемостью, физической и химической стойкостью и другими свойствами. По агрегатному состоянию ВВ бывают газообразными, жидкими и твердыми. Для обработки металлов давлением применяют в основном твердые ВВ (сыпучие и пластичные) [225-228].

В зависимости от области применения ВВ разделяют на инициирующие (первичные), бризантные (вторичные), метательные (пороха), пиротехнические.

Инициирующие ВВ обладают большой чувствительностью к внешним воздействиям (удару, трению, огню и т. п.), что определяет область их применения - снаряжение капсюлей-детонаторов и электродетонаторов. К ним относят гремучую ртуть, азид свинца и другие.

Электродетонатор (ЭД) представляет собой капсюль-детонатор, соединенный с электровоспламенителем, который состоит из мостика накаливания и воспламенительного состава. У электродетонаторов замедленного и короткозамедленного действия между капсюлем-детонатором и электровоспламенителем помещают замедляющий состав, продолжительность горения которого определяет время замедления от момента подачи тока на мостик накаливания до взрыва ЭД. Время срабатывания электродетонаторов различных типов составляет от 2 до 10000 мкс. В тех случаях, когда нецелесообразно или невозможно применять электрическое взрывание зарядов, применяют огневое

взрывание с использованием капсулей-детонаторов и огнепроводного шнура. Основное назначение детонирующего шнура - передача детонации от детонатора к заряду ВВ, однако в отдельных случаях детонирующий шнур может играть роль основного заряда. Скорость детонации для детонирующих шнуров всех марок не менее 6500 м/с.

Бризантные ВВ являются основным энергоносителем в процессах обработки порошковых материалов взрывом. Их поставляют в виде порошков, прессованных или литых брикетов, шнуров или пластичной массы. Скорость детонации бризантных ВВ составляет 2000-8000 м/с.

Метательные ВВ (пороха) подразделяют на нитроцеллюлозный порох и твердое ракетное топливо. Для инициирования горения в этих ВВ используют пламя или искру.

В качестве энергоносителя при импульсной обработке металлов применяют также смеси газов, например, смесь водорода и кислорода, иногда с добавкой воздуха и инертного газа. Газовую смесь в камере сгорания воспламеняют с помощью запальной свечи. Расширяющиеся продукты сгорания смеси создают давление, величина которого легко регулируется изменением состава смеси.

Использование эффекта электрического разряда в жидкости для деформации материалов впервые было осуществлено в СССР. Сущность этого способа заключается в том, что между двумя электродами, погруженными в жидкость, образуется при их подключении к конденсатору импульсный электрический разряд. Благодаря большой плотности энергии в искровом канале и скорости ее нарастания до 104 м/с процесс приобретает характер взрыва. Образующиеся при этом ударные волны через жидкость воздействуют на деформируемую заготовку.

Большинство операций импульсной обработки порошковых материалов в зависимости от расположения энергоносителя, например, заряда ВВ, по отношению к деформируемой заготовке разделяют на две группы: контактные и дистанционные. Если заряд находится в непосредственном контакте с порошком, такие операции называют контактными. Они характеризуются практически мгновенным положением нагрузки и огромным давлением на фронте ударной

волны. Если заряд расположен на некотором удалении от заготовки, а энергия взрыва передается через какую-либо среду, то такие операции относят к дистанционным. В этом случае ударная волна может падать на поверхность заготовки по нормали или под определенным углом.

В качестве передающей или деформирующей среды в процессах импульсной обработки порошков применяют воздух, воду, масло, расплав солей или металлов, сыпучие среды (песок) и другие материалы.

Прессование порошков пороховым зарядом [227-231]. Если за основу взять энергоноситель, то существующие в настоящее время способы импульсного прессования металлических порошков можно разделить следующим образом:

- прессование с помощью порохов;
- прессование бризантными ВВ;
- прессование электроискровым разрядом в жидкости и в магнитно-импульсном поле;
- прессование с использованием взрывчатых газообразных смесей или взрывоподобного расширения высокосжатых или сжиженных газов.

Применение того или иного энергоносителя в разных операциях прессования взрывом позволяет в широких пределах регулировать прилагаемое давление, продолжительность его действия и в определенной степени регулировать процесс деформации металлических порошков и получение определенного комплекса свойств изделий. Уплотнение порошков металлов взрывом достигает 90-99 % от теоретической плотности.

Метод уплотнения порошков взрывом отличается от методов изостатического прессования. При взрывном прессовании не происходит одновременного уплотнения порошка по всему объему изделия. Ударная волна, проходя через порошок, оставляет за собой спрессованный материал. Высокая скорость нагружения в очень короткое время ударного импульса приводит также к повышению температуры до значений порядка точки плавления прессуемого материала и в ряде случаев вызывает спекание заготовки. На энергию ударной волны влияет начальный удельный объем порошковой заготовки и исходная

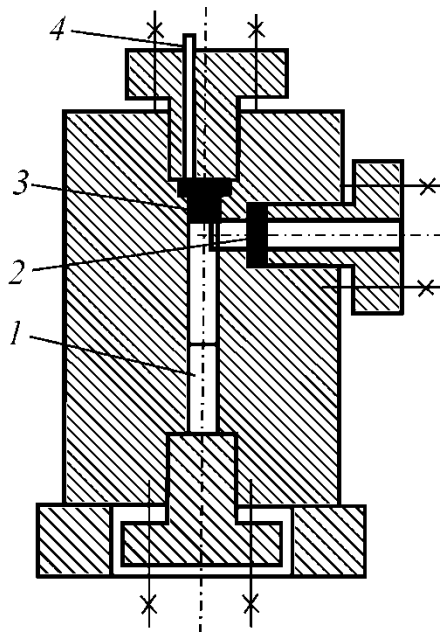
плотность, а также размер, форма частиц и их состояние (наклепанные или отоженные частицы). Особое внимание обращают на достижение однородной плотности в сечении заготовки; при этом требуется весьма тщательный выбор параметров импульсного прессования.

Первые сообщения о прессовании некомпактных материалов энергией взрыва появились в 1900 г., когда этот способ применяли для брикетирования рудных концентратов [230]. В настоящее время применение метательных ВВ (порохов) в качестве энергоносителя при прессовании порошковых материалов развивается в трех направлениях:

- прессование в установках с непосредственным воздействием пороховых газов на прессуемый порошок, когда сжатые продукты горения играют роль пуансона;
- прессование в установках, использующих метательные свойства порохов для перемещения рабочего инструмента - пуансона (копры, пушки, динамические прессы и др.);
- гидродинамическое прессование, когда передача давления продуктов сгорания порохового заряда на прессуемый материал осуществляется через жидкость [229].

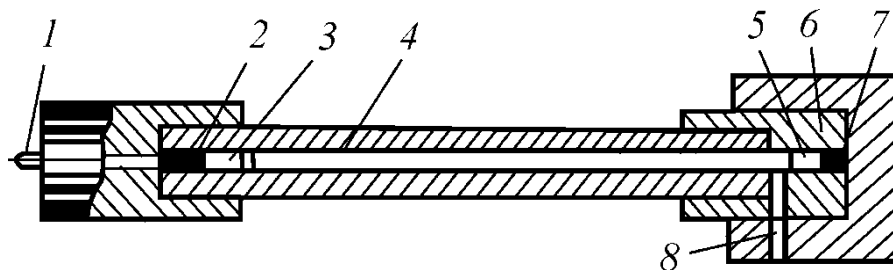
Установка, в которой уплотнение порошков осуществляется непосредственным давлением продуктов сгорания порохов без передающей среды, представлена на Рисунке 1.22. Величину давления в этой установке (порядка 350-700 МПа) регулируют подбором определенного числа предохранительных дисков.

Установки второго типа интересны возможностью механизации и автоматизации процесса взрывного прессования. Общим для всех установок данного типа является то, что снаряду - пуансону сообщается кинетическая энергия, которая передается уплотняемому материалу непосредственно или через промежуточную среду



1 – порошок; 2 – предохранительные диски; 3 – пороховой заряд; 4 – боек
Рисунок 1.22 - Схема прессования порошков непосредственным воздействием пороховых газов

В качестве примера установок такого типа на Рисунке 1.23 приведена схема порохового пресса, представляющая собой ствол 4 с закрепленной на нем матрицей 6. Снаряд 3, разгоняясь под действием продуктов сгорания порохового заряда 2, ударяет по пуансону 5 и производит уплотнение порошка. Воздух, сжатый движущимся снарядом, вытесняется через боковые отверстия в матрице. Например, при давлении 5 ГПа на порошок железа в течение 0,01 с плотность заготовок достигает $7,7 \text{ г/см}^3$.

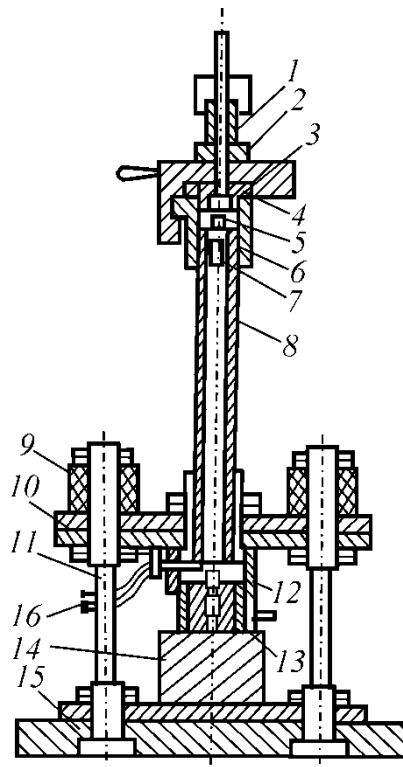


1 - боек; 2 - пороховой заряд; 3 - снаряд; 4 - ствол; 5 - пуансон; 6 - матрица;
7-прессуемый порошок; 8-отверстие для выхода воздуха

Рисунок 1.23 - Принципиальная схема, порохового пресса

В промышленных условиях установки подобного типа применяют для

изготовления из порошков заготовок и деталей сравнительно небольших размеров (Рисунок 1.24). Скорость бояка обычно не превышает 100 м/с, так как при более высоких скоростях резко снижается стойкость штамповой оснастки.



- 1 - ударный механизм; 2 - боек; 3 - затвор; 4 - втулка с пороховым зарядом;
 5 - взрыватель, 6 - неподвижная часть затвора; 7 - снаряд; 8 - ствол;
 9 - амортизатор; 10 - верхние плиты; 11 - колонна; 12 - центрирующая втулка;
 13 - пресс-форма; 14 - подставка; 15 - опорная плита, 16 - контакты

Рисунок 1.24 - Пороховой копер

Магнитно-импульсная обработка металлов - сравнительно новый высокоэнергетический способ пластического формоизменения металлов. Существует несколько разновидностей магнитно-импульсной обработки материалов. Для компактирования порошков применяют одноосный магнитно-импульсный пресс [232 - 234], принцип действия которого поясняется схемой, представленной на Рисунке 1.25 [232]. Одноосный пресс содержит плоский спиральный индуктор и расположенный рядом механический концентратор (массивная проводящая плита), отделяемый от индуктора тонким изолирующим

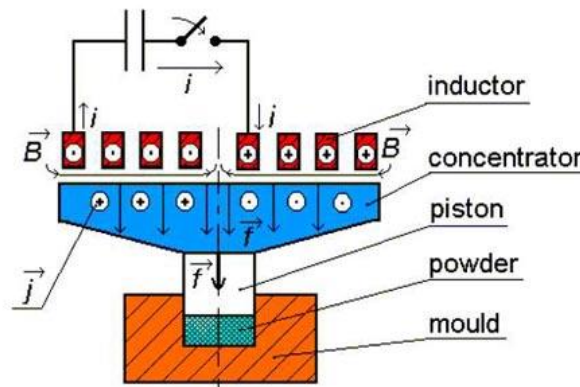


Рисунок 1.25 - Схема одноосного магнитно-импульсного пресса [232]

зазором. Индуктор и концентратор вместе представляют осесимметричную индукторную систему. При пропускании разрядного тока i накопителя через индуктор в зазоре между ним и концентратором создается импульсное магнитное поле B , индуцирующее ток плотностью j в проводящей поверхности концентратора. Результирующая импульсная сила f_M , выталкивающая концентратор из области магнитного поля, представляется результатом взаимодействия индуцированного тока j и магнитного поля. Концентратор, аккумулируя механический импульс, приводит в движение пуансон, сжимающий порошок в матрице.

Характеристики одноосного магнитно-импульсного пресса:

- амплитуда импульсной силы - до 900 кН;
- длительность импульсной силы - 200 - 500 мкс;
- энергоемкость первичного накопителя - 30 кДж;
- ток в разрядном контуре - до 50 кА;
- амплитуда магнитного поля индуктора - до 15 Т;
- диаметр прессовок из нанопорошков - до 40 мм;
- высота прессовок - меньше диаметра;
- дегазация перед прессованием
- при температуре до 600 °С,
- при степени вакуума до 1 Па.

Основные узлы установки: генератор импульсных токов; рама пресса с

индукторной системой; блок дегазации; пресс-инструмент; датчики для измерения тока в индукторе, давления прессования и перемещения пресс-инструмента.

1.3.3 Литейные технологии получения объемных композиционных материалов

Для получения композиционных материалов с порошкообразными упрочняющими частицами применяют описанные выше способы, а также литейные способы. Из литейных способов для получения композитов чаще всего применяют пропитку преформы расплавом (infiltration, squeeze casting infiltration) [195, 235], замешивание упрочняющих частиц в расплав (stir casting) [236-244] и литье под давлением или жидкая штамповка (squeeze casting) [245-253]. На Рисунок 1.26 показана схема пропитки преформы расплавом [236]. Данный способ применим для получения композитов с высоким содержанием упрочняющих частиц.

В работе [236] проведено сравнение двух способов получения композитов: замешиванием упрочняющих частиц в расплав (stir casting) и компактирования порошковых материалов с последующим спеканием. На Рисунке 1.27 показаны применяемые технологические схемы. Каждая схема имеет свои преимущества и недостатки.

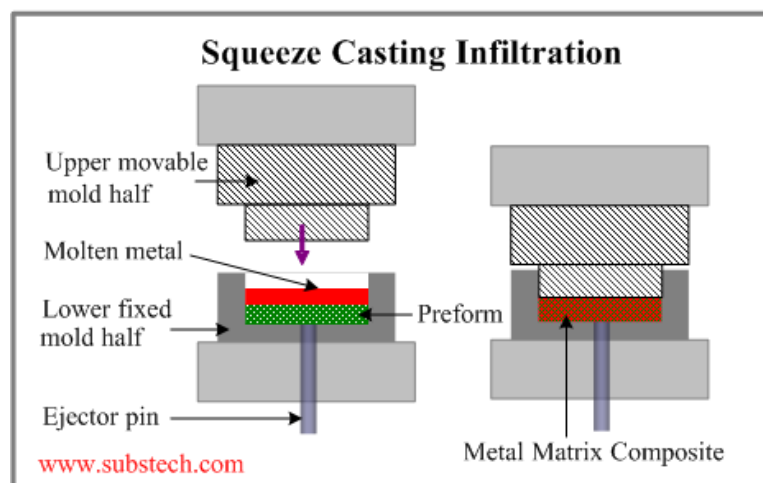


Рисунок 1.26 - Схема пропитки преформы расплавом

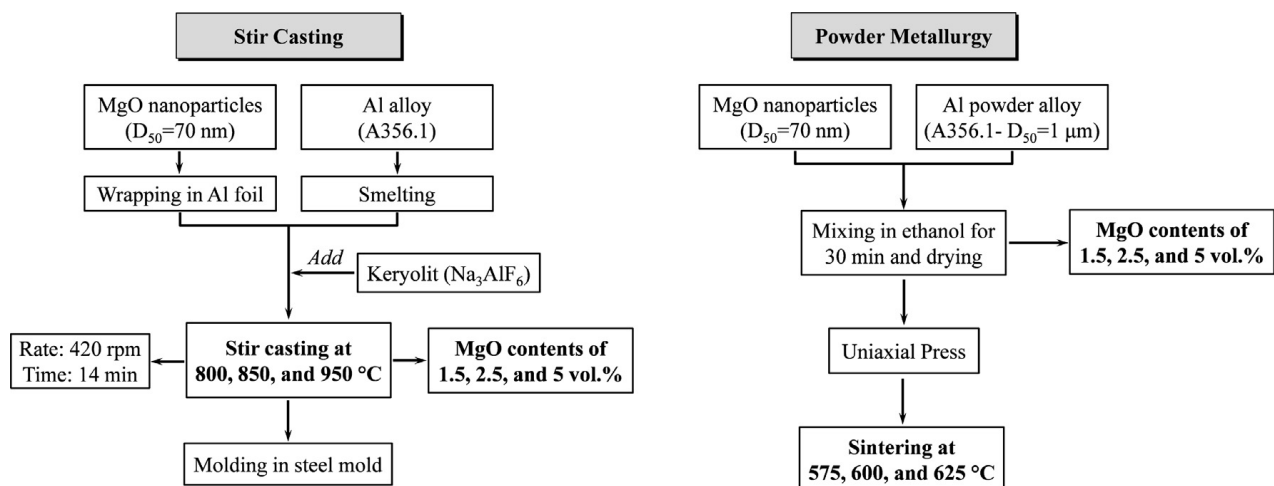


Рисунок 1.27 - Технологические способы получения композитов: замешивание упрочняющих частиц в расплав (слева) и компактирование порошковых материалов с последующим спеканием (справа)

Схема замешивания упрочняющих частиц в расплав представлена на Рисунке 1.28.

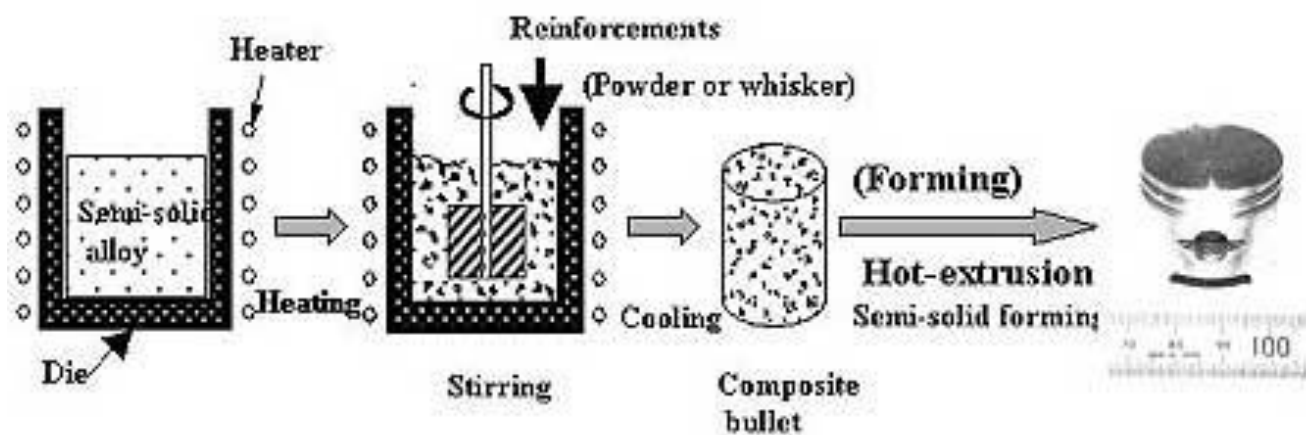


Рисунок 1.28 - Схема замешивания упрочняющих частиц в расплав

Технологическая схема литья под давлением (или жидкой штамповки) имеет многочисленные вариации. Основной принцип этой технологической схемы показан на Рисунок 1.29.

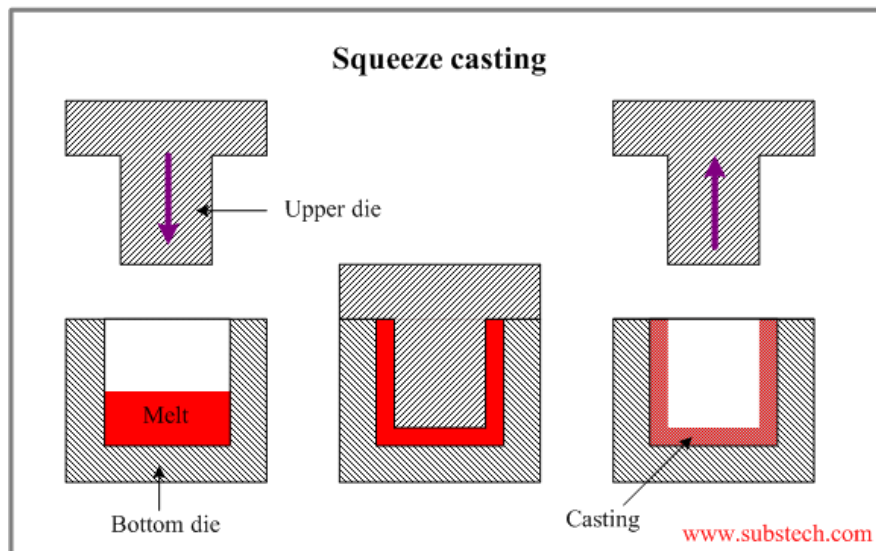


Рисунок 1.29 - Принципиальная схема осуществления литья под давлением или жидкой штамповки

1.4 Краткий обзор основных методов нанесения защитных покрытий и физико-химической модификации поверхности изделий

Одним из наиболее эффективных способов повышения надежности работы деталей машин и механизмов является нанесение на их рабочую поверхность специальных покрытий.

Покрытие в материаловедении – это нанесённый на объект относительно тонкий поверхностный слой из другого материала. Целью нанесения покрытия является улучшение поверхностных свойств основного материала, обычно называемого материалом подложки. Улучшают, среди прочих, такие свойства, как внешний вид, адгезию, смачиваемость, стойкость к коррозии, износостойкость, стойкость к высоким температурам, электропроводность. Покрытия могут наноситься в жидкой, газообразной или твердой фазах, но в результате они составляют одно целое с основным материалом.

Покрытие, как правило, наносится только на работающую часть детали, реже – на всю поверхность. На различные части поверхности одного объекта могут наноситься разные покрытия. Иногда применяются многослойные покрытия.

В настоящее время существуют много разнообразных покрытия и методов их получения [254 - 259]. Во многих публикациях предлагаются различные схемы классификации неорганических покрытий по различным признакам. Можно классифицировать покрытия по следующим основным принципам [254, 255, 259] :

- 1 По назначению (антикоррозионные или защитные, жаростойкие, износостойкие, антифрикционные, светоотражающие, декоративные и другие);
- 2 По физическим или химическим свойствам (металлические, неметаллические, тугоплавкие, химически стойкие, светоотражающие и т.д.);
- 3 По природе элементов (хромовое, хромоалюминиевое, хромокремниевое и другие);
- 4 По природе фаз, образующихся в поверхностном слое (алюминидные, силицидные, боридные, карбидные и другие);
- 5 По способу нанесения (электрохимические, SVD- и PVD- покрытия, нанесенные механическими способами и др.).

В литературных источниках встречаются различные принципы классификации методов нанесения покрытий. Хотя следует отметить, что единой системы классификации методов нанесения покрытий нет. Варианты классификации методов нанесения покрытий приведены во многих работах, например в [260]:

1) Методы нанесения органических покрытий. К этим методам относятся всевозможные лакокрасочные покрытия, а также полимерные, например, на основе эпоксидных смол и др.

2) Горячий метод нанесения металлических покрытий. Возможен только для материалов, температура плавления которых значительно выше температуры плавления металла покрытия. Самые распространенные материалы для этого вида покрытий – это олово (лужение) и цинк (горячее оцинкование).

3) Методы нанесения покрытий напылением. Существует много разновидностей таких способов, включая химическое и физическое осаждение из газовой фазы с применением лазерной или плазменной технологий. Методы

напыления получили широкое распространение в электронике. Этими методами возможно наносить металлические, керамические и другие типы покрытий.

4) Метод химического осаждения покрытий из жидкой фазы. Химическое осаждение из жидкой фазы (называемое также *electroless method*) позволяет получать покрытие постоянной толщины на сложнопрофильных изделиях, однако является сложным в применении.

5) Электролитический (гальванический) метод нанесения покрытий. Этот метод получил широкое распространение (см. ниже).

6) Диффузионное насыщение. Достаточно широко используется многокомпонентное диффузионное насыщение. В зависимости от толщины обработанного поверхностного слоя этот способ можно отнести к методам нанесения покрытия или к химическим способам модификации поверхности.

7) Методы модификации поверхности изделий могут быть химическими, физико-химическими и физическими. К химическим способам отнесут различного рода методы химико-термической обработки. К физико-химическим – обработку поверхности мощным ионным пучком (ионную имплантацию), обработку поверхности плазмой и др. К физическим – обработку поверхности мощным электронным пучком, методы упрочнения поверхности металлов с применением пластического деформирования и другие.

8) Методы электроискрового легирования в последнее время привлекают к себе внимание, так как усовершенствованное оборудование и новые электродные материалы позволяют получать покрытия высокого качества с повышенными характеристиками твердости, износостойкости и жаропрочности.

9) Упрочнение поверхности металлов методами пластического деформирования. Одним из наиболее эффективных видов упрочнения поверхностного слоя является его пластическое деформирование (в машиностроении чаще употребляется термин ППД – поверхностное пластическое деформирование). ППД выполняется с целью повышения износостойкости, сопротивления усталости, твердости поверхностного слоя металла, формирования в нем сжимающих напряжений, повышения чистоты

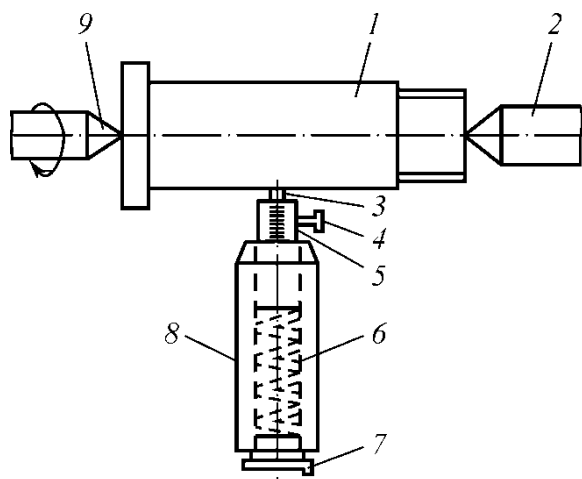
поверхности, создания регламентированного рельефа микронеровностей и др. целей.

Особенностью большинства процессов ППД является мгновенный локальный разогрев пятна контакта и быстрый отвод тепла внутрь обрабатываемого изделия. При интенсивных режимах обработки локальные участки поверхностных слоев нагреваются при обкатке до 300-400 °С, при выглаживании – до 600-700 °С, при ударных методах – до 800-1000 °С. Такой нагрев может вызвать термопластическое деформирование и снизить эффект упрочнения. Сжимающие напряжения могут при этом перейти в растягивающие. Кроме того, возможно появление вторичных структур, на стыках которых возникают концентраторы напряжений, являющихся местом зарождения усталостных трещин. Обработка ППД может также сопровождаться сложными структурными и фазовыми превращениями.

В последние годы получили развитие комбинированные процессы обработки, когда наряду с механическим воздействием на изделие добавляется действие тока, ультразвука, лазера, плазмы, различных технологических сред и т.п. Сочетание ППД с другими способами упрочнения в ряде случаев может оказаться весьма эффективным. При этом можно достигнуть значительно более высоких показателей статической и циклической прочности, чем при применении каждого способа в отдельности. К комбинированным способам относят также электромеханическую обработку, основанную на сочетании силового и термического воздействия на поверхностный слой обрабатываемой детали.

К комбинированным методам следует отнести и фрикционное нанесение металлических покрытий. Схема фрикционного покрытия представлена на Рисунке 1.29. Прутки из материала покрытия (медь или медьсодержащие сплавы) прижимаются с определенным усилием к поверхности обрабатываемой детали, которая предварительно должна быть обезжирена и зачищена шлифовальной шкуркой, так как масляные и окисные пленки препятствуют схватыванию металлов при трении. Для получения ровного сплошного покрытия рекомендуется перед его нанесением покрыть обрабатываемую поверхность

глицерином или смесью двух частей глицерина и одной части 10 %-ного раствора соляной кислоты. В результате в процессе трения будет происходить разрыхление окисной пленки на поверхности стали и пластифицирование поверхности медного сплава, что облегчает прочное схватывание его со сталью. Такой способ нанесения покрытий был предложен Д.Н. Гаркуновым и В.Н. Лозовским и назван финишной антифрикционной безабразивной обработкой (ФАБО). Использование ФАБО позволяет отказаться от окончательной обработки поверхности деталей с использованием абразива. Например, при хонинговании цилиндров двигателей внутреннего сгорания поверхность зеркала насыщается абразивными частицами, которые во время работы вымываются маслом и ускоряют изнашивание. Испытания показали, что при использовании ФАБО износостойкость цилиндров и поршневых колец возросла в 1,5 раза [261].



1 - латунируемая деталь; 2 - подвижный центр задней бабки; 3 - латунный пруток; 4 - винт, закрепляющий латунный пруток; 5 - плунжер; 6 - спиральная пружина; 7 - резьбовая пробка; 8 - корпус приспособления, закрепленный в резбодержателе токарного станка; 9 - центр, закрепленный в патроне

Рисунок 1.29 - Схема фрикционного латунирования стальной детали

Наибольшее распространение получило фрикционное латунирование. Рекомендуется использовать латунь Л62 и ЛС59, скорость скольжения 0,15-0,2 м/с, удельное усилие 102-150 МПа, продольная подача 0,1-0,2 мм/об,

число проходов 1-2. Толщина слоя латуни - 2-3 мкм. При использовании для покрытия меди или бронзы толщина его - 1-2 мкм. Установлено, что при латунировании сцепление нанесенного слоя с поверхностью обусловлено адгезионными связями, причем первым откладывается цинк. Используемая смазка активизирует избирательное растворение. Кроме того, в результате значительных усилий прижима стержня при обработке происходит упрочнение поверхности детали, повышается плотность дислокаций, что ведет к повышению сопротивления усталости основного материала.

В работах [262-265] разработаны различные способы нанесения металлических покрытий фрикционным методом вращающимися проволочными (металлическими) щетками - ВМЩ.

Применение композиционных материалов для покрытий является чрезвычайно эффективным для изделий, работающих в условиях трения. Существуют многочисленные исследования по созданию композиционных покрытий, при этом применяются как традиционные способы нанесения покрытий, так и разрабатываются новые способы.

1.4.1 Композиционные покрытия, полученные гальваническим способом

В работе [266] описаны способы получения композиционных покрытий электрохимическими способами (Рисунок 1.30) и описана история развития теоретических моделей такого процесса. Эти модели представлены в работах [267 - 274]. В основном эти модели объясняют протекание процесса тем, что упрочняющая частица покрыта адсорбированным слоем ионов металла. Это и приводит к переносу упрочняющих частиц в покрытие. Этот же подход применен и в работе российских авторов [275]. Описано [267 - 274] применений покрытий с матрицей из никеля, меди, золота, кобальта и с упрочняющими частицами оксида титана, карбида кремния, оксида алюминия. Размер упрочняющих частиц, в основном, равнялся 1-11 мкм, но в отдельных случаях применяли частицы размером 10-50 нм. В экспериментальных работах [276 - 282] показана

возможность получения композиционных покрытий с различными упрочняющими частицами, включая наночастицы [282]. В работе [279] показана возможность получения электрохимических покрытий с матрицей из никеля с вольфрамом и с алмазными упрочняющими частицами. Причем содержание алмазных частиц довели до 21 % (Рисунок 1.31).






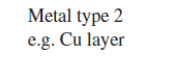
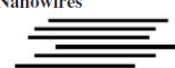

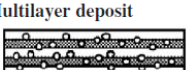
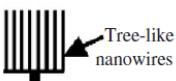

Various types of nanostructured materials which may be produced by electrodeposition techniques				
Methods of electrodeposition	Types of nanostructure materials			
	Nanoparticles in a metal deposit	Nanomultilayers	Nanotubes/nanowires	Nanocrystalline materials
Direct current (DC)	Single metal deposit 	Metal type 1 e.g. Ni layer 	Nanotubes 	Single metal 
Pulsed direct current (PDC)				
Pulsed reverse current (PRC)	Alloy deposit 	Metal type 2 e.g. Cu layer 	Nanowires 	Alloy 
Potentiostatic (P)				
Pulsed potentiostatic (PP)	Multilayer deposit 		Tree-like nanowires 	Fe Co 

Рисунок 1.30 - Способы получения композиционных покрытий электрохимическим способом

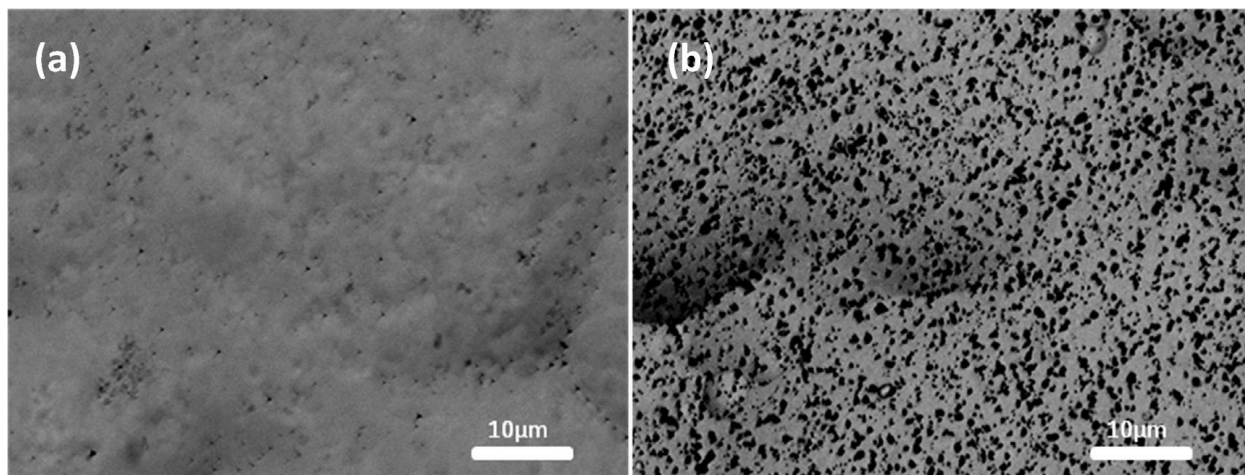


Рисунок 1.31 - Вид поверхности электрохимических покрытий Ni-W/алмазы, полученных при содержании алмазов 0,5 г/л (а) и 1 г/л (б) [279]

Разработкой способов упрочнения гальванических покрытий занимаются многие научные центры. Одним из перспективных материалов для упрочнения металлических покрытий является ультрадисперсный алмаз (алмазные нанопорошки) [283 - 300]. Так, центр под руководством Долматова (СКТБ

«Технолог») информирует о разработке следующих гальванических покрытий (Таблица 1.8).

Таблица 1.8 - Гальванические покрытия

Покрытие	Повышение износостойкости в n раз, где n	Микротвердость, МПа	Понижение пористости в m раз, где m	Увеличение устойчивости к коррозии в p раз, где p
Cr + УДА	2-12	до 18000	2-3	3-6
Ni + УДА	5-9	до 6800	без пор	2-5
Cu + УДА	9-10	1600	без пор	не корродирует
Au + УДА	1,8-5,5	2500	6	--/--/--
Ag + УДА	4-12	1800	8	--/--/--
Zn + УДА	-	-	6-8	2-4
Sn + УДА	4-5	1500	7	1,5
Al + УДА	10-13	6000-7000	3	не корродирует
Ni + В + УДА	6	8000	-	--/--/--
Sn + Pb + УДА	-	310	без пор	5-7
Sn + Sb + УДА	2.5	250	5-6	2-3
Ag + УДА	1.5-1.7	150	-	-

Комбинат «Электрохимприбор» также сообщает о целом ряде разработанных гальванических покрытиях, упрочненных ультрадисpersными алмазными порошками.

1) Цинк-алмазное композиционное покрытие. Покрытия на основе цинка и кластерных алмазов используют для защиты от коррозии, улучшения внешнего вида, увеличения износостойкости изделий и конструкций при сохранении электрофизических свойств. Покрытие характеризуется хорошим сцеплением с основным металлом, выдерживает изгибы, развальцовку.

2) Кадмий-алмазное композиционное покрытие. Покрытия на основе кадмия и кластерных алмазов используют для защиты от коррозии деталей и изделий и придания поверхностям притирочных свойств. Покрытие характеризуется прочным сцеплением с основным металлом, хорошей притираемостью, высокой

пластичностью и эластичностью при развальцовке; обладает способностью к пайке и устойчивостью в среде морских испарений, туманов и морской воды.

3) Палладий - алмазное композиционное покрытие. Покрытия на основе палладия и кластерных алмазов используют для защитно-декоративной отделки, повышения отражательной способности, повышения твердости и износостойкости деталей и изделий. Покрытие характеризуется высокой химической стойкостью в атмосферных условиях, не тускнеет под действием влаги, сероводорода и атмосферы, загрязненной парами йода, не окисляется при нагревании до 300 °С, хорошо поддается механической обработке.

4) Серебряно-алмазное композиционное покрытие. Покрытия на основе серебра и кластерных алмазов используют для повышения электропроводности, защитно-декоративной отделки, повышения отражательной способности, улучшения паяемости, придания поверхности притирочных свойств. Покрытие обладает хорошим сцеплением с основным металлом, высокой отражательной способностью, высокой коррозионной стойкостью. Результаты испытаний показали повышение износостойкости покрытия в 3 раза по сравнению с обычным серебряным, без изменения внешнего вида и электрических параметров.

5) Золото - алмазное композиционное покрытие. Покрытия на основе золота и кластерных алмазов используют в производстве гальванических золотых защитно-декоративных покрытий на изделия часовой промышленности, ювелирные, сувенирные, наградные и другие изделия, а также на контактные детали в электро-, радио - и электронной промышленности. Покрытие характеризуется высокой химической стойкостью (не окисляется и не тускнеет в атмосферных условиях), обладает высокой теплопроводностью, хорошо полируется. Кислоты, щелочи, сернистый газ и другие вещества на золото влияния не оказывают. Золотое покрытие обеспечивает высокую стабильность электрических параметров в условиях длительного хранения. Покрытия золото - алмаз могут быть нанесены на корпуса часов, браслеты, цепочки и т.д., при изготовлении которых обычно используют покрытия золотом, сплавами золота (золото - никель), либо их имитаторами (нитрид титана); а также на сувенирные и

коллекционные изделия из медных, медно-никелевых, включая сплавы благородных металлов. Покрытия обеспечивают привлекательный внешний вид изделиям, сохранение тончайших подробностей рельефа и рисунка, долговременную защиту от любых коррозионных воздействий и механического истирания, не содержит аллергенов, которыми является, например, никель. Возможно получение блестящих, полублестящих и матовых покрытий с различными оттенками цвета золота. Сущность способа получения кластерных покрытий заключается в том, что малые частицы алмазов, соосаждаясь с золотом на поверхность изделия, формируют особую структуру металлической пленки. Эта структура обладает субмикрозернистостью на уровне 100-200 нм, разупорядоченной текстурой, слоистым характером, малой дефектностью. При этом слои покрытия, прилегающие к подложке, являются пластичными, плотными и беспористыми, а внешние слои - твердыми и износостойкими. Такая комбинация обеспечивает высокие эксплуатационные свойства покрытий на малых толщинах: увеличение микротвердости покрытия до 2,5 ГПа; увеличение износостойкости в 3-10 раз по сравнению с золотом; толщина покрытия составляет 0,2 мкм. В результате этого сокращается технологический процесс нанесения покрытий; обеспечивается существенная экономия драгметаллов. В работе [283] приведены результаты исследований износостойкости золотых покрытий без наноалмазов и с содержанием наноалмазов порядка 0,1%(по массе) (Рисунок 1.32).

б) Никель - алмазное композиционное покрытие. Покрытия на основе никеля и кластерных алмазов используют в зависимости от технологии нанесения для защиты от коррозии, повышения твердости, износостойкости, улучшения паяемости, а также для защитно-декоративной отделки различных деталей и изделий промышленного и хозяйственного назначения. Покрытие хорошо паяется с неактивными флюсами, легко полируется, стойко к воздействию растворов щелочей, слабо реагирует в разбавленной серной и соляной кислотах. Покрытие характеризуется хорошим сцеплением с основным металлом (особенно после термической обработки), высокими антифрикционными свойствами,

износоустойчивостью, способностью сохранять магнитные свойства основного металла. Покрытие коррозионно устойчиво в широком интервале температур от минус 60 до 500 °С. При защите деталей машин от износа износостойкость повышается в 20 раз. За счет равномерного распределения УДА, являющихся центрами кристаллизации, покрытие получается более плотным, твердым, равномерным с отличным внешним видом.

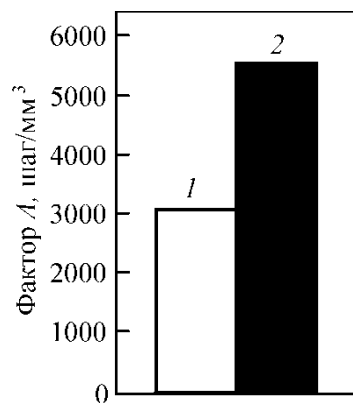


Рисунок 1.32 - Износостойкость золотых покрытий (фактор А количество шагов фреттинговой системы, требуемое для истирания 1 мм³ покрытия)

Применение никелевых покрытий:

- никелевое (матовое) - защита от коррозии, повышение твердости, повышение износостойкости, улучшение паяемости;
- никелевое (блестящее) - защитно-декоративная отделка, повышение твердости, повышение износостойкости;
- никель - (химическое) - повышение твердости, повышение износостойкости, защита от коррозии и улучшение паяемости;
- никель - кобальтовое - придание поверхности магнитных свойств, повышение твердости, повышение износостойкости.

7) Медь - алмазное композиционное покрытие. Покрытия на основе меди и кластерных алмазов используют для увеличения электропроводности, антифрикционности, улучшения паяемости. Применение УДА в покрытии улучшает внешний вид покрытия, увеличивает его износостойкость в 2 - 2,5 раза при сохранении электрофизических свойств.

8) Кобальт - алмазное композиционное покрытие Применение УДА в покрытии магнитных головок (аудио, видео, дисководов, стримеров и т.д.) повышает их износостойкость в 6 раз.

9) Олово - алмазное композиционное покрытие Покрытия на основе олова и кластерных алмазов используется для защиты изделий, улучшения паяемости. Покрытие характеризуется хорошим сцеплением с основным металлом, сохраняет способность к пайке без дополнительного оплавления в течение продолжительного времени, обладает высокой пластичностью, обеспечивает паяемость деталей низкотемпературными припоями с применением неактивированных канифольных флюсов. Применение УДА в покрытии улучшает его внешний вид, увеличивает износостойкость в 2-2,5 раза при сохранении электрофизических свойств.

Однако наиболее часто применяемыми и широко распространенными являются хром - алмазные покрытия [1, 284-286], которые также часто называют хром - алмазными кластерными покрытиями. Они эффективны для повышения износостойкости широкого спектра деталей и инструмента: пресс-форм по резинам, стеклу и другим неметаллическим материалам; пресс-форм и штампов в порошковой металлургии; оборудования для металлопроката (валы, валки); прессового инструмента (матрицы, пуансоны, штампы); сверл, разверток, метчиков, долбяков, резцов, зенкеров, циковок, шеверов и металлорежущих фрез; бурового и скважинного оборудования; надфилей, напильников; зубных боров, скальпелей и медицинских фрез; деталей цилиндропоршневой группы двигателей; деталей узлов трения машин и механизмов; ножей для резки бумаги и картона; деталей волочильного оборудования; деталей текстильных и прядильных машин; деталей вращения (подшипников, шестерен, зубчатых колес и валов); оборудования для холодной глубокой вытяжки металлов; инструментов для обработки древесины; запорной арматуры нефтегазовых комплексов (повышение коррозионной стойкости, уменьшение износа); высокоскоростных подшипниковых механизмах; фильерах и волоках для калибровки и волочения металлической проволоки; деталях авто-, мото- транспорта (цилиндры,

компрессионные кольца, распределительные валы, амортизаторы, подшипники, шаровые опоры и пр.)

Покрытие на основе хрома и кластерных алмазов характеризуется высокой химической стойкостью в атмосфере сернистых соединений, в растворах органических и неорганических кислот, в условиях тропического климата. Покрытие отличается термостойкостью и склонностью к пассивированию на воздухе. Покрытие повышает поверхностную твердость и износоустойчивость деталей, хорошо выдерживает равномерно распределенную нагрузку.

В результате нанесения покрытия повышается износостойкость:

- пресс – форм для холодного прессования металлических порошков в 10 раз;
- инструмента для холодной вытяжки металлов в 2,5 раза;
- металлорежущего инструмента в 1,5-15 раз;
- режущего инструмента по стеклопластикам в 4-10 раз;
- ножей для резки бумаг в 4-5 раз;
- надфилей до 10 раз;
- ножовочных полотен в 4-6 раз;
- инструмента для остеохирургии, зубных боров в 8-11 раз;
- фильер, ножей для мясорубок в 3-6 раз.

У всего режущего инструмента наблюдается существенное снижение усилия резания, уменьшения налипания материала на режущие поверхности. Трущиеся детали ткацких станков, прядильных и мотальных машин, а также другие пары трения с хром-алмазным покрытием показали стойкость в 8-10 раз выше обычной.

Хром - алмазные покрытия имеют хороший внешний вид - серебристо-серый с синеватым или молочно-матовым оттенком.

Известно, что обработка сравнительно мягких цветных металлов (медь, латунь, алюминий и сплавы) зачастую вызывает большие трудности, чем обработка более твердых сплавов на основе железа. Главная причина - налипания цветного металла на кромки режущего инструмента. Хром - алмазные покрытия обладают отличными антифрикционными и антиадгезионными свойствами, в силу чего температура в зоне резания значительно снижается и стружка цветного

металла не налипает и не приваривается, а свободно скользит по поверхности инструмента. Таким образом, выгода не только в повышении срока эксплуатации инструмента, но и в существенном улучшении качества обрабатываемых металлов, в возможности сократить число операций и упростить технологии финишной отделки деталей и изделий.

Технология получения композиционных электрохимических покрытий на основе никеля, хрома и других металлов реализуется на стандартном оборудовании с минимальными изменениями промышленного процесса хромирования, никелирования и т. д.; обеспечивает экономию материалов и электроэнергии за счет снижения рабочих толщин покрытий и повышения выхода по току; увеличивает производительность гальванических линий; обеспечивает снижение удельного объема отходов на единицу площади покрытия.

Ультрадисперсный алмаз обычно в виде суспензии вводится в стандартный электролит хромирования. Концентрация УДА в электролите поддерживается на уровне 15-30 г/л. Для повышения седиментационной устойчивости алмазных частиц в электролите производится предварительная химическая активация УДА, а также применяется ультразвуковое диспергирование. Содержание алмазной фазы в хромалмазном покрытии составляет 0,1-1 %.

Однако существующие электрохимические способы нанесения композиционных покрытий с металлической матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами не позволяют получать покрытия с неагломерированными наноалмазами. Наноалмазы в покрытии находятся в агломерированном состоянии, что при определенных обстоятельствах приводит к разрушению этих агломератов и, в дальнейшем, к разрушению покрытия.

Глава 2 Исследование структуры и свойств наночастиц, применяемых для упрочнения металлической матрицы

2.1 Исследование структуры наноалмазов и процесса графитизации

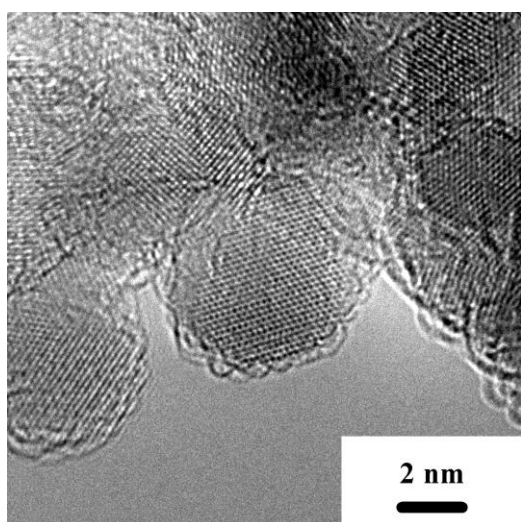
В работе применяли наноалмазы детонационного синтеза. Исследования проводили по следующей схеме: 1) проведение отжига наноалмазных порошков в вакууме при температурах от 800 до 2000 °С; 2) исследование исходного наноалмазного порошка и порошков, полученных после отжига, следующими методами: ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия), РФА (рентгеновский фазовый анализ), ЯМР (ядерный магнитный резонанс), КРС (спектроскопия комбинационного рассеяния света), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия).

Исследование структуры наноалмазов при помощи просвечивающей электронной микроскопии показало, что образующиеся при детонационном синтезе наноалмазные первичные частицы в основном имеют форму, близкую к сферической (Рисунки 2.1 а, б, в, г), однако встречаются частицы конусообразные, столбчатые и др. (Рисунки 2.1 д, е). Размер у большинства частиц равен 4-6 нм, однако встречаются частицы размером порядка 20-30 нм. (Рисунок 2.2 а). Первичные частицы объединены в агломераты (Рисунок 2.2), размеры которых могут достигать десятков микрометров. В настоящее время выделяют три типа агломератов [63, 64]:

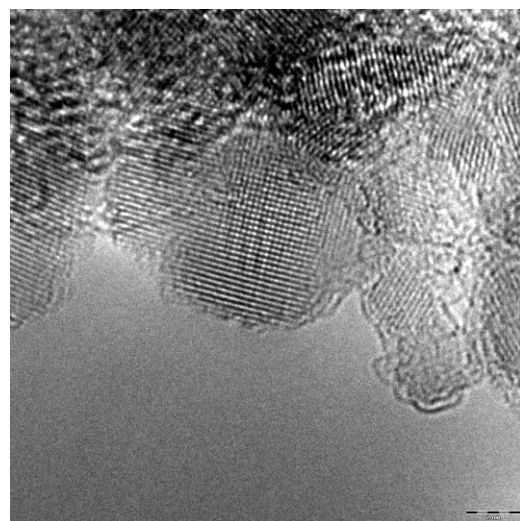
1) первичные агломераты (10-200 нм), формирующиеся из первичных наноалмазных частиц, с наличием когерентных и некоррелентных границ с С-С связями между первичными частицами (образуются непосредственно в условиях взрыва);

2) вторичные агломераты, которые формируются за счет конденсации кислородсодержащих поверхностных групп на стадиях очистки наноалмазов;

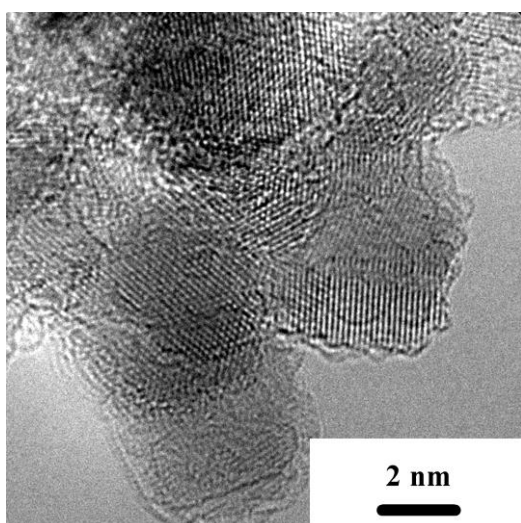
3) третичные агломераты формируются за счет Ван-дер-Ваальсовых сил между первичными и вторичными агломератами.



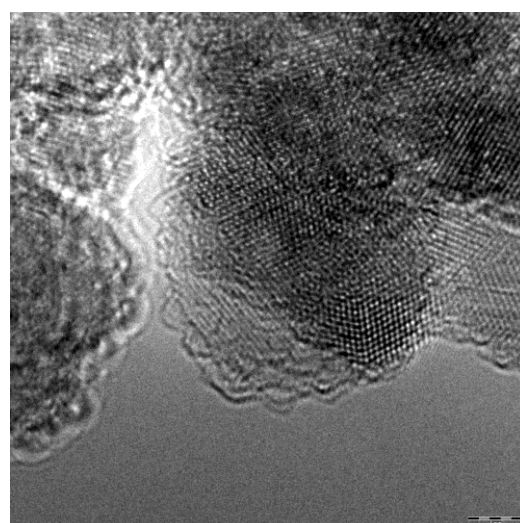
а



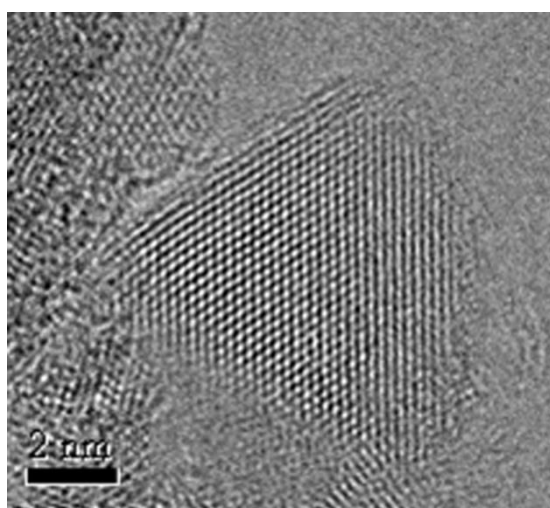
Б



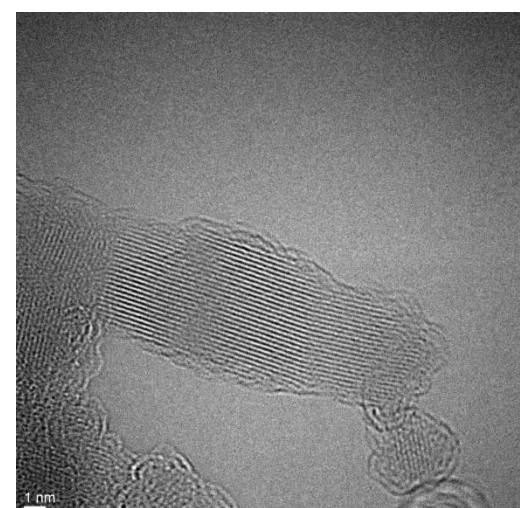
в



Г



д



Е

Рисунок 2.1 - Наноалмазные частицы

Важной особенностью структуры наноалмазных частиц является то, что часть из них разбита на блоки. Отсюда вытекает, что определение размера наноалмазных частиц по размерам областей когерентного рассеяния (методами рентгеновской дифрактометрии) или по размерам областей с бездефектной кристаллической решеткой не является корректным. Применение метода прямого разрешения на просвечивающих электронных микроскопах с ультра-высоким разрешением позволяет убедиться, что наноалмазная частица сферической формы может иметь несколько различных областей когерентного рассеяния размером 1-3 нм (Рисунок 2.3), при этом размер самой частицы равен 4-6 нм.

На Рисунке 2.4 показана дифрактограмма, полученная от наноалмазных порошков при помощи синхротронного излучения (синхротрон BESSY II). Теоретический обсчет показал, что размер области когерентного рассеяния равен $29,9 \text{ \AA}$, практически 3 нм. Но из Рисунка 2.1 видно, что размер основной части наноалмазных частиц равен 4-6 нм. Наличие двойников (Рисунок 2.3) приводит к различию значений ОКР и размера наночастиц.

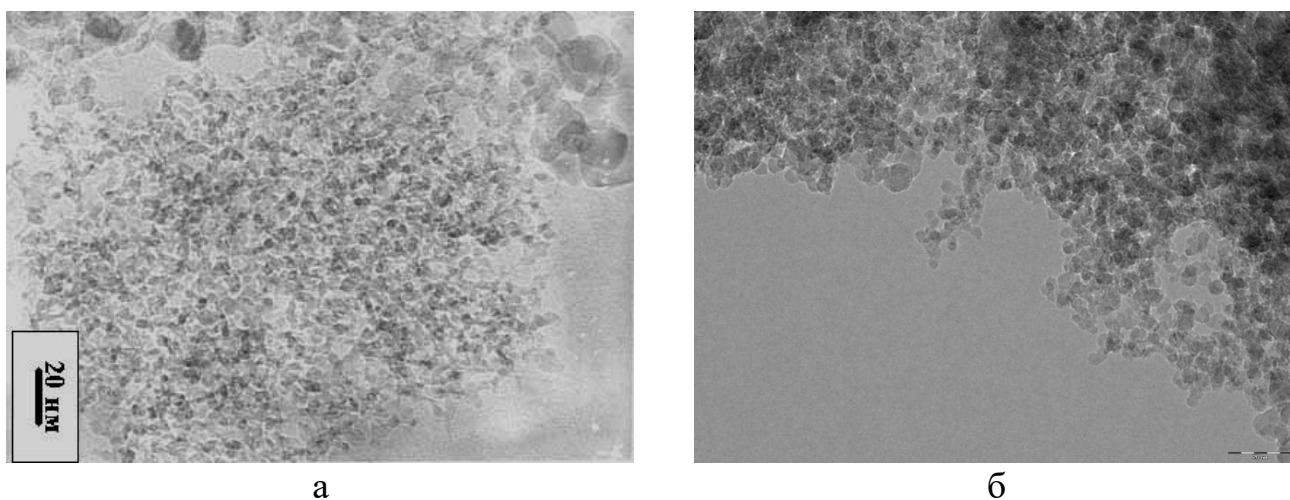


Рисунок 2.2 - Агломераты наночастиц

Определение размера частиц является важной задачей, так как может определять свойства композиционных материалов в случае применения их для упрочнения матрицы как металлической, так и полимерной. С другой стороны,

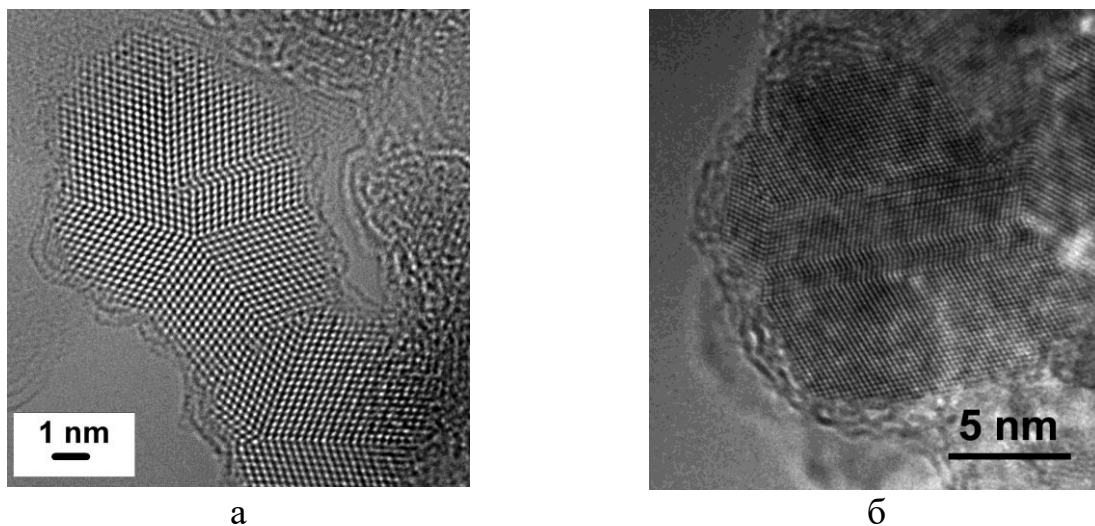


Рисунок 2.3 - Двойники в наноалмазных частицах

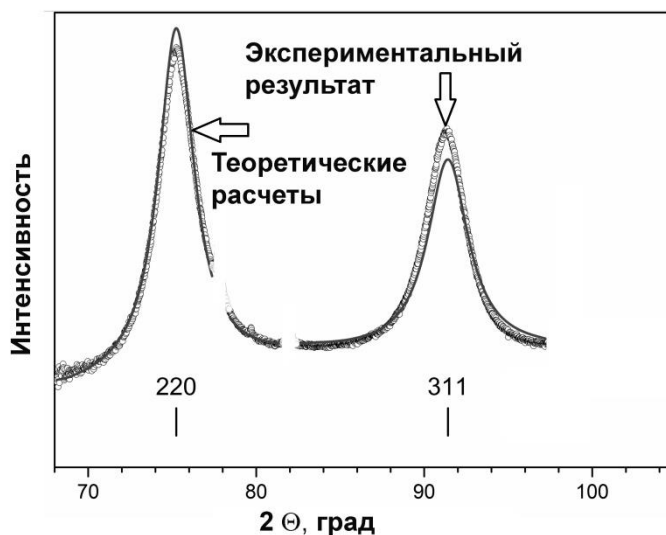


Рисунок 2.4 - Дифрактограмма, полученная от наноалмазных порошков при помощи синхротронного излучения (синхротрон BESSY II)

размер частиц может определить и другие их применения (например, в электронике). В литературе иногда высказывается мнение о возможности уменьшения размера частиц применяя технологическую схему: частичный отжиг, который по мнению части исследователей может привести к графитизации поверхности всех наноалмазных частиц, и последующая очистка продукта от неалмазной формы углерода.

Именно поэтому важным является исследование процесса графитизации наноалмазных порошков при отжиге в вакууме. В качестве исходных материалов

использованы наноалмазы детонационного синтеза производства ФГУП «Комбинат «Электрохимприбор» (ТУ 95-98Ж83-31229ТУ). Отжиг проводили в вакууме 10^{-4} Торр в танталовых контейнерах или графитовых тиглях в интервале температур от 800 до 2000 °С при температурах 800, 940, 1000, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1600, 2000 °С. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5°/мин, выдержка - 1 час. Исходные наноалмазы и продукты отжига исследовали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового анализа (РФА), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) высокого разрешения и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Вначале провели исследование части порошков методами РФЭС на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronics (США), отделение Perkin Elmer по методике Е.А.Скрылевой (см. Приложение Г).

Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg K α излучение мощностью 330 Вт. Образцы порошков ультрадисперсных алмазов тщательно перемешивались и впрессовывались в индиевую пластинку и закреплялись на держателе образцов. Область анализа на образцах была ограничена диаметром в 1,1 мм. Давление остаточных газов в камере анализа не превышало 5×10^{-10} Торр.

Последовательность анализа:

- съемка обзорных спектров (Рисунок Г.1 – Приложение Г) и определение атомных концентраций (молярных долей) элементов методом факторов относительной чувствительности, используя возможности программного обеспечения PC ACCESS ESCA V7.2с.

- съемка спектра C1s и связанного с ним сателлита (Рисунки Г.2, Г.3 – Приложение Г), в диапазоне энергий [270-350 эВ] при энергии пропускания анализатора 93,9 эВ и плотности сбора данных 0,8 эВ/шаг, определение значения K по формуле (Г.1) (Приложение Г) и определение по формуле (Г.2) (Приложение Г) относительной молярной доли sp^3 - связанных атомов;

- съемка спектров высокого разрешения C1s при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг для подтверждения данных по гибридизации атомов С (Рисунок 2.5).

В Таблице 2.1 приведены исходные данные образцов и полученные данные по элементному составу и относительной доли sp^3 -связанных атомов. Из Таблицы 2.1 видно, что и кислород, и азот являются поверхностными примесями, а не объемными. Так как метод поверхностно-чувствительный, то все адсорбированные примеси попадают в зону анализа. Заметно, что концентрация адсорбированных кислорода и азота при полиморфных превращениях алмаз-графит уменьшается. Это косвенно подтверждает факт уменьшения количества оборванных sp^3 – связей.

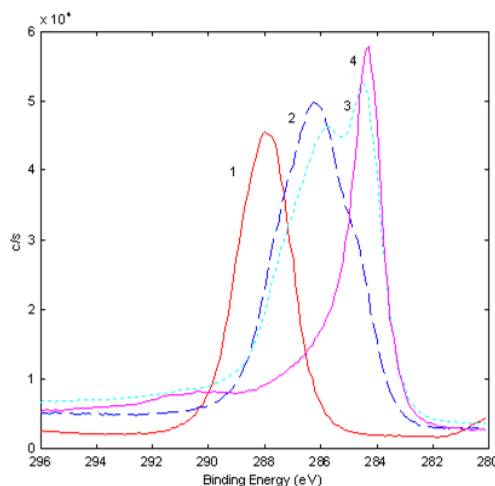


Рисунок 2.5 - Спектры C1s образцов, номера в соответствии с номерами образцов

Относительная доля sp^3 -связанных атомов, приведенная в последней колонке, уменьшается от 100 % в исходном образце до 0 % в образце, обработанном при 1400 °С. Промежуточные значения получены с погрешностью не выше 5 %.

Качественная картина изменения типа гибридизации углеродных связей следует и из спектров высокого разрешения C1s. Дело в том, что фотоэмиссия непроводящих объектов сопровождается положительной электростатической зарядкой, так для алмаза смещение пика C1s по шкале энергий связи составляет

порядка плюс 4 эВ. Для коррекции смещений пиков влево (в сторону более высоких энергий связи) их сдвигают вправо на величину ΔU , которую определяют обычно по адсорбированному углероду; существуют и другие методы учета зарядки.

Ясно, что при уменьшении в углеродных материалах со смешанным типом связи доли атомов с sp^3 -типом связи проводимость возрастает и величина ΔU уменьшается. На Рисунке 2.5 показаны пики $C1s$, снятые на всех четырех образцах без компенсации зарядки (на Рисунках Г.2 и Г.3 спектры сдвинуты – все максимумы на 284,3 эВ). Кроме явного уменьшения зарядки можно видеть и другое: в образцах 2 и 3 пик расщеплен на два. Это расщепление отражает наличие двух углеродных фаз с различной проводимостью. Хотя (Приложение Г) энергия связи $C1s$ в графите с sp^2 -связью и в алмазе с sp^3 связью одинакова, наличие дифференцированной зарядки разносит пики от атомов с различным типом гибридизации, что позволяет наблюдать количественное соотношение этих пиков. В образце 2 пик от sp^2 -связанных атомов выделяется только как плечо на правом фронте, в образце № 3 – это уже явный пик. Аппроксимацию не проводили, так как погрешность количественной оценки будет неопределенной (дифференцированная зарядка не только смещает пики, но и искажает их форму).

Спектр обр. № 4 имеет характерную для графита асимметричную форму (потери на взаимодействие с электронами в зоне проводимости) и π - π^* сателлит в области 291 эВ. Напротив, спектр исходного образца № 1 имеет симметричную форму, что характерно для алмазов, в которых нет зоны проводимости.

Результаты РФЭС исследований представлены в Таблице 2.1.

Как указывалось выше, исследования также проводили следующими методами: ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия), РФА (рентгеновский фазовый анализ), ЯМР (ядерный магнитный резонанс), КРС (спектроскопия комбинационного рассеяния света), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия).

ДСК проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 404C в платиновых тиглях в условиях динамической инертной атмосферы

аргона, продуваемого со скоростью 70 мл/мин. Предварительно прибор калибровался по температуре и чувствительности с использованием стандартных образцов высокой чистоты (In 99,99 %, Sn 99,99 %, Bi 99,9995 %, Zn 99,999 %, Al 99,999 %, Au 99,999 %). Скорость нагрева составляла 20°/мин, массу образцов определяли с точностью до 0,01 мг на весах Sartorius ME 235.

Таблица 2.1 - Температура обработки, атомные концентрации элементов, относительные доли sp³-связанных атомов

Образец №	Обработка	Концентрация элемента, ат. %			Sp ³ ,%
		C	O	N	
1	Нет	94,2	4,2	1,6	98 ± 2
2	1000 °C	94,0	4,6	1,4	70 ± 5
3	1200 °C	96,8	2,5	0,6	42 ± 5
4	1400 °C	99,0	0,7	0,3	0

Рентгеновский фазовый анализ проводили на автоматическом порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker в монохроматизированном CuK α - излучении (с монохроматизатором на дифрагированном пучке). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов 2 θ от 10 до 100 град. с шагом 0,1 град. и со временем набора спектра 3 с/точка.

Статические спектры ЯМР ¹³C измеряли в образцах с естественной концентрацией изотопов углерода при комнатной температуре в магнитном поле 7 Тл. Эксперименты проводили на спектрометре BRUKER MSL300 с использованием стандартной импульсной последовательности “спин-эхо” $\pi/2$ - t - π . Длительность π -импульса составляла 20 мксек, интервал между импульсами – 10 мксек. Сигнал спин-эхо усреднялся по результатам, полученным в 6000 циклах измерений (проводимых с интервалом 20 сек). Спектры получали путём быстрого Фурье-преобразования второй половины эхо. Амплитуды спектров нормировали по площади.

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали на установке с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments). В качестве

источника возбуждения использовали лазер STABILITE 2017 ($\lambda = 514$ нм). Спектральное разрешение составляло 3 см^{-1} , пространственное - 1–2 мкм.

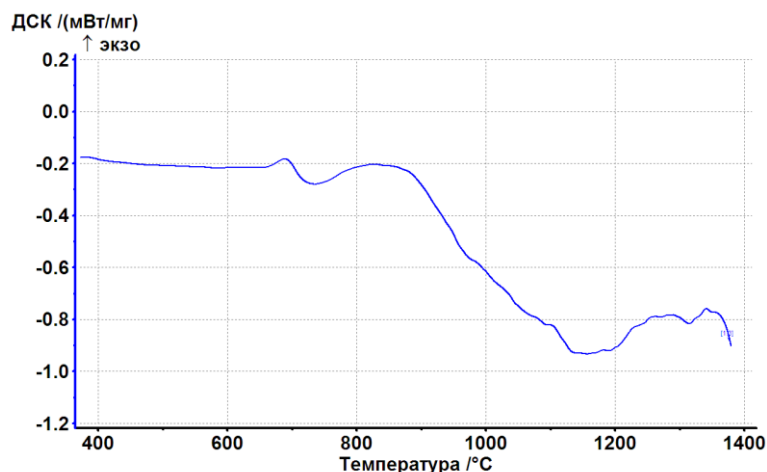
Эксперименты по изучению структуры частиц и измерению электронных дифрактограмм проводили на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100 F/Cs, снабженном корректором сферических аберраций и энергетической фильтрацией изображений, установленном в научно-образовательном центре коллективного пользования Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова «Нанохимия и наноматериалы», поддерживаемого в рамках программы Приоритетных направлений развития МГУ имени М.В. Ломоносова. Для ПЭМ применялся также просвечивающий электронный микроскоп FEI TITAN 90-300.

Важной особенностью ДНА является наличие на поверхности наночастиц различных функциональных групп, которые образуются как в процессе детонационного синтеза, так и при последующей очистке [64].

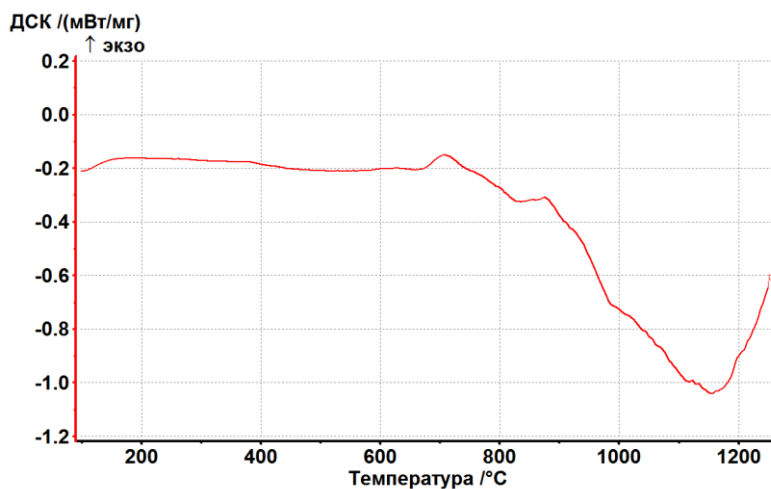
Для выбора оптимальных условий отжига, необходимого для трансформации ДНА в ЛУН, проводили дифференциальную сканирующую калориметрию, результаты которой продемонстрировали наличие нескольких экзо- и эндотермических реакций, протекающих в процессе нагрева в безокислительных условиях. На Рисунке 2.6 представлены кривые ДСК, полученные при анализе порошков разных партий наноалмазов. В температурном интервале от 680 до 880 °С происходит разложение основной части функциональных групп (экзотермическая реакция), состав которых может значительно отличаться от партии к партии. Этим объясняются различия в характере кривых ДСК в данном температурном интервале.

Действительно, отжиг образцов в танталовых контейнерах вплоть до 940 °С не приводит к изменению цвета порошка, он остается светло-серым. Дифрактограммы (Рисунок 2.7 и Рисунок 2.8) и спектры ЯМР (Рисунок 2.9) таких образцов не позволяют выявить никаких различий по сравнению с их исходным состоянием. Изменения коснулись лишь результатов КРС (Рисунок 2.10): в спектрах исходного ДНА присутствуют широкие полосы с максимумами в

области 1550 см^{-1} (колебания связей $\text{C}=\text{C}$) [287-291] и 1630 см^{-1} (колебания связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ в карбоксильных группах) [292] на фоне достаточно высокого люминесцентного сигнала, вызванного функциональными группами.



а



б

Рисунок 2.6 - Кривые ДСК, полученные при анализе порошков разных партий наноалмазов

Кроме этого, на спектрах присутствует полоса в области 1325 см^{-1} , которая характеризует трижды вырожденные фундаментальные колебания симметрии $\nu(\text{F}_{2g})$ в решетке алмаза [293]. Сдвиг линии в область меньших волновых чисел связан с наноразмерностью алмазных кластеров [294]. Спектр отожденного при 940°C наноалмазного порошка (Рисунок 2.10) указывает на изменение состава

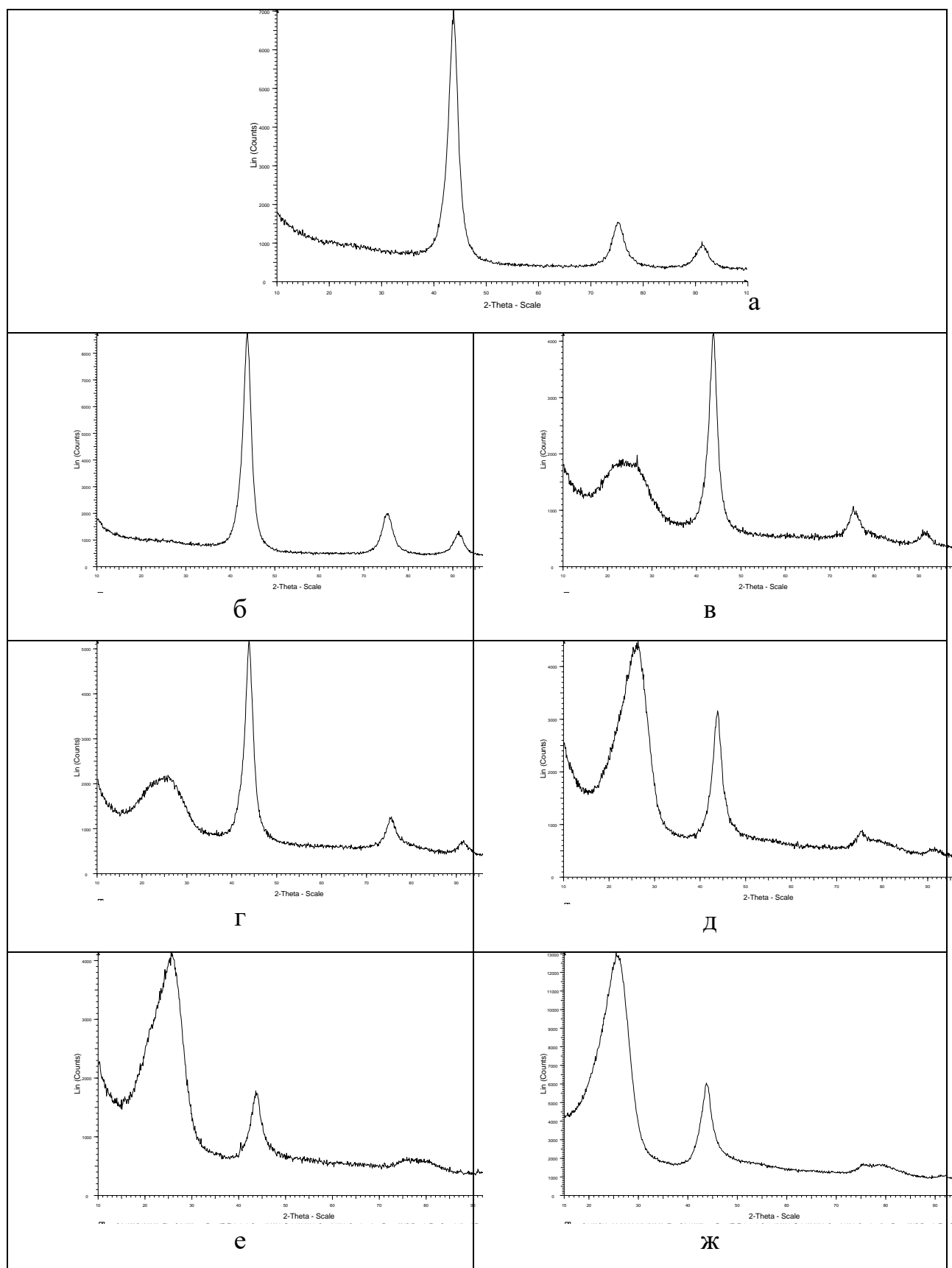
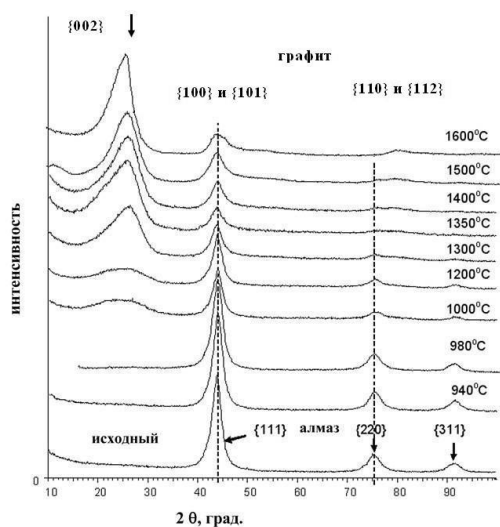
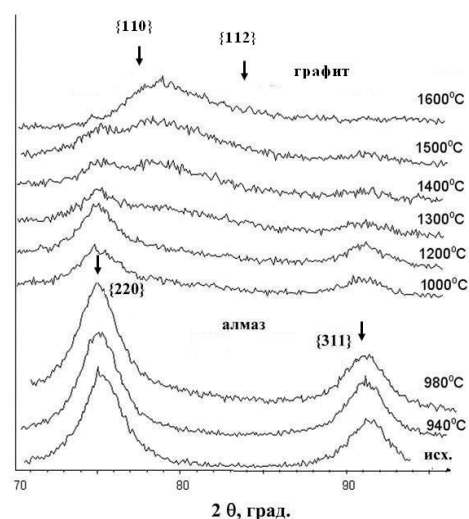


Рисунок 2.7 - Дифрактограммы наноалмазных порошков и продуктов отжига при следующих температурах: а)исходный; б)940 °C; в)1000 °C; г)1200 °C; д)1300 °C; е)1350 °C; ж)1400 °C



а



б

Рисунок 2.8 - Дифрактограммы исходных наноалмазных порошков и продуктов отжига при температурах 940 – 1600 °C

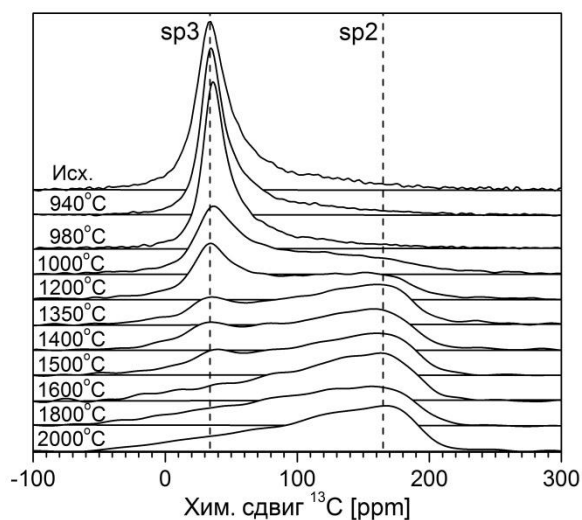


Рисунок 2.9 - Статические спектры ЯМР ^{13}C в исходных наноалмазных порошках и в образцах, отожжённых при температурах от 940 до 2000 °C

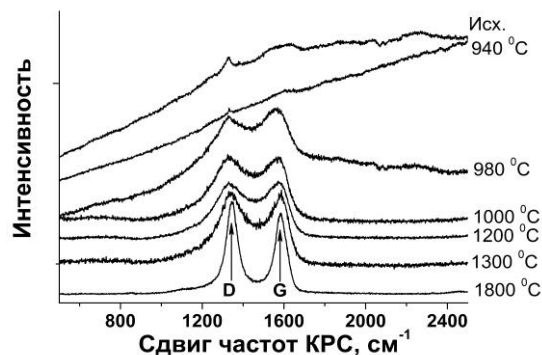


Рисунок 2.10 - Спектры КРС исходных наноалмазных порошков и образцов, отожжённых при температурах от 940 до 1800 °C, при возбуждении лазером с длиной волны 514 нм

функциональных групп на поверхности в процессе отжига и последующего контакта с атмосферой.

Дальнейший анализ кривой ДСК (Рисунок 2.6) выявляет присутствие эндотермической реакции в интервале температур от 880 до 1150 °С, которая может быть связана со структурными изменениями нанопорошков, например, спеканием [69]. Возможные перегибы, вероятно, связаны с разностями скоростей и энергетических характеристик процессов разложения функциональных групп, десорбции продуктов с поверхности и, собственно, спекания.

Отжиг образцов в танталовых контейнерах в вакууме при 980 °С приводит к изменению его цвета на темно-серый. Тем не менее, результаты РФА и ЯМР не указывают на какие-либо изменения в составе материала. Однако на спектрах КРС (Рисунок 2.10) видны отчетливые изменения: резко уменьшается интенсивность фоновой люминесценции, значительно возрастает интенсивность линий области 1350 см^{-1} (D-линия графита) и 1580 см^{-1} (G- линия графита). Это говорит о появлении sp^2 -гибридизированных атомов углерода и, следовательно, начале графитизации.

Продукты отжига при 1000 °С имеют соответствующий графиту черный цвет, все методы демонстрируют появление графитообразной составляющей в них. Если на рентгеновских дифрактограммах образцов (Рисунок 2.7, Рисунок.2.6а), отожженных при температурах вплоть до 980 °С, присутствуют три характерные для алмаза дифракционных пика под брегговскими углами 2θ равными 44; 75,2 и 90,4 град., соответствующие отражениям $\{111\}$, $\{220\}$ и $\{311\}$, то после отжига при 1000 °С на дифрактограмме, помимо отражений от алмаза в интервале углов 2θ равными 20-30 град., появляется сильно уширенный пик, соответствующий линии с индексом $\{002\}$ дисперсной графитообразной фазы. Увеличение температуры отжига приводит к увеличению его интенсивности и снижению интенсивности второго максимума ($2\theta = 42\text{-}46$ град.), связанного с отражениями от обеих фаз – плоскостей $\{111\}$ алмаза и плоскостей $\{100\}$ и $\{101\}$ графитообразной фазы. Дифрактограммы порошков, отожженных при 1350, 1400 и 1500 °С практически не отличаются. Однако алмазная фаза не исчезает

полностью, о чем свидетельствует наличие размытых дифракционных отражений низкой интенсивности под углами 2θ равными 75,2 град. $\{220\}$ и 90,4 град. $\{311\}$ (Рисунок 2.8 б). После отжига при 1600 °С алмазная фаза методом РФА не обнаруживается: отчетливо различимы лишь отражения графитообразной фазы: $2\theta = 20-30$ град. (отражение от плоскостей (002)), 2θ равными 42-46 град. (отражения от $\{100\}$ и $\{101\}$), $2\theta = 77-83$ град. ($\{110\}$ и $\{112\}$).

Исследование отожженных при различных температурах порошков методом ЯМР хорошо согласуются с полученными методом рентгеновской дифракции результатами (Рисунок 2.9): после отжига при 1000 °С появляются sp^2 -гибридизованные атомы углерода. причем повышение температуры отжига приводит к увеличению их количества.

Так же, как и при рентгеновской дифракции, спектры ЯМР образцов, отожженных при 1350, 1400 и 1500 °С, практически не отличаются, но алмазная фаза (атомы в состоянии sp^3 -гибридизации) еще присутствуют. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к устранению сигнала, связанного с их присутствием.

Полученные данные позволяют предположить следующую схему наблюдаемых процессов при трансформации. Исходный порошок ДНА содержит наночастицы разного диаметра от 2 до 30 нм. На температуру начала процесса оказывает существенное влияние энергетическое состояние поверхности наночастиц [319-320], которое зависит, в том числе, и от её размера (чем меньше диаметр, тем больше поверхностная энергия) и от наличия исходных агломератов (что, по-видимому, влияет на термодинамический барьер для начала процесса). Вследствие этих причин, наночастицы размером порядка 2 нм претерпевают превращение уже при отжиге до 800 °С. Однако таких частиц чрезвычайно мало в общем объеме порошка (меньше порога чувствительности примененных методов), поэтому такое превращение позволяет определить только просвечивающая электронная микроскопия (Рисунок 2.11). Для частиц размером более 10 нм требуется более высокая температура. В агломератах, по-видимому, при нагреве вначале трансформируются алмазные наночастицы, которые

находятся на их поверхности. Это может быть связано с тем, что именно с их участием происходит элиминирование функциональных групп при первоначальном пиролизе. Следует также учитывать то обстоятельство, что поверхностная энергия у наночастиц, находящихся на поверхности агломерата, несколько выше, чем у остальных наночастиц, так как их поверхность более свободна. При дальнейшем увеличении температуры фазовому переходу подвергаются более глубокие слои частиц в агломерате, пока весь агломерат не претерпит превращение. Это означает, что в промежуточном состоянии агломерат состоит из алмазной сердцевины, покрытой слоем луковичнообразных углеродных наночастиц (Рисунок 2.12).

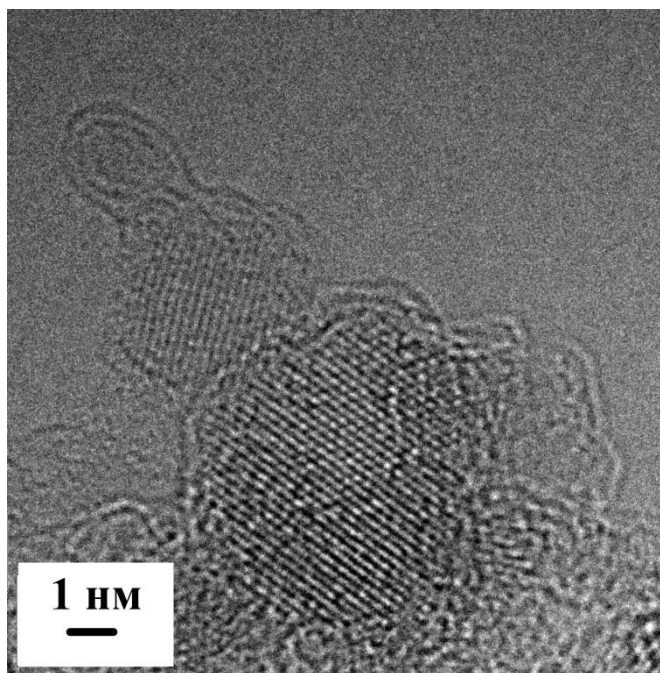
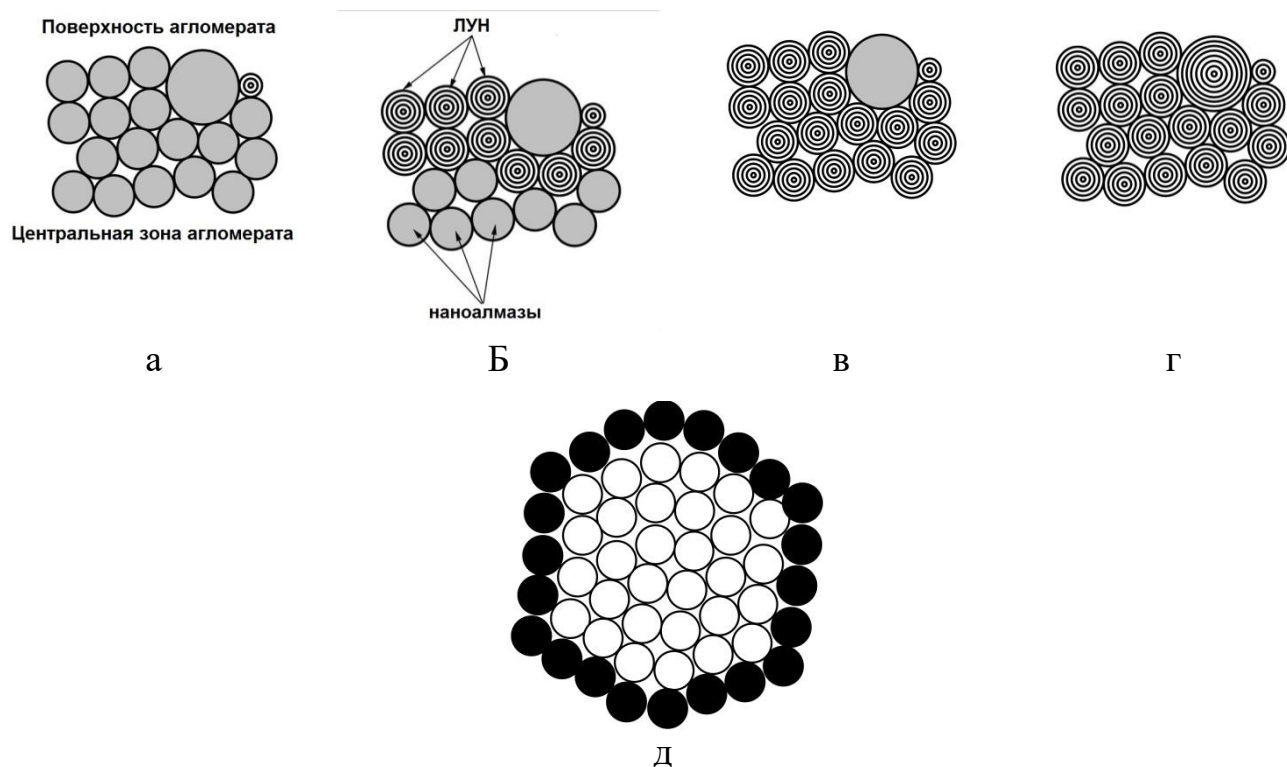


Рисунок 2.11 - Луковичнообразная углеродная наночастица, образованная из наноалмаза размером порядка 2 нм при отжиге в вакууме при низких температурах

Все полученные результаты подтверждают такую схему. Так, кривая ДСК (Рисунок 2.6) уже после начала процесса графитизации продолжает идти вниз. Это может означать, что процессы структурной перестройки типа спекания при

этом не остановились. А в случае одновременной графитизации всех частиц спекание было бы уже невозможно



а), б), в), г) –последовательная трансформация в приповерхностных слоях агломерата; д) промежуточное состояние агломерата наночастиц

Рисунок 2.12 - Схема протекания трансформации наноалмазов в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН)

После значительного уменьшения размера алмазного ядра агломерата снижается количество энергии, затрачиваемое на спекание. Это приводит к тому, что кривая ДСК направляется вверх, то есть энергия, выделяемая при графитизации, превышает энергию, затрачиваемую на спекание. Такое изменение наблюдается при 1150 °С. После формирования графитоподобных луковичнообразных слоев экзотермическая реакция заканчивается и в агломерате начинается следующая стадия - совершенствование кристалличности графитообразной структуры, что также требуется энергия, поэтому при температурах 1300-1350 °С кривая ДСК вновь идет вниз. На этой стадии все же возможно некоторое выделение энергии, связанное с графитизацией алмазных наночастиц размером более 10 нм. Для проверки последней части гипотезы

провели ДСК отожженных при 1400 °С порошков (Рисунок 2.13). Два небольших пика, соответствующие экзотермической реакции, по-видимому, могут свидетельствовать о разложении функциональных групп, которые могут образоваться во время манипуляций с порошками вне инертной атмосферы.

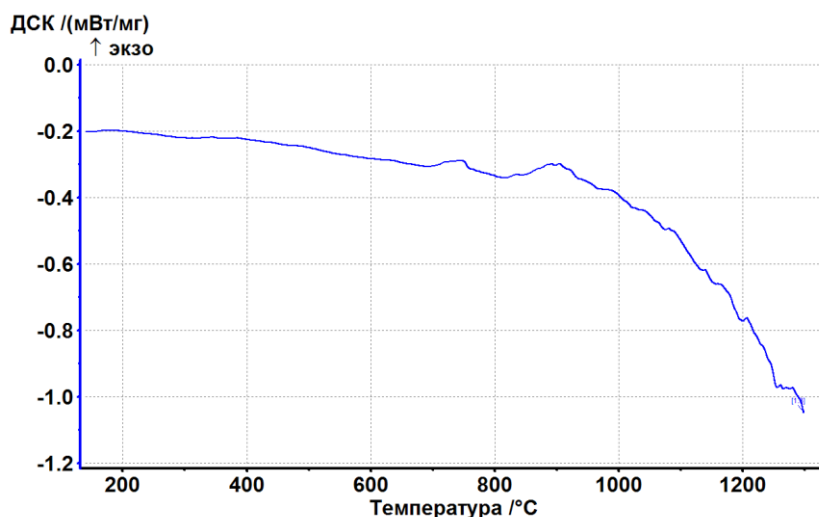


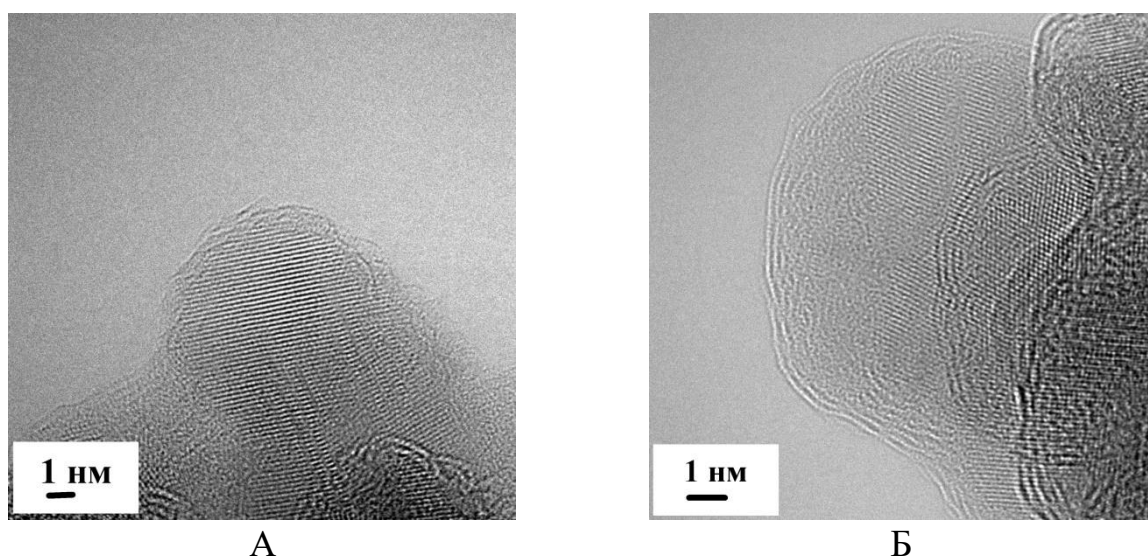
Рисунок 2.13 - Кривая ДСК луковичнообразных углеродных наночастиц (ЛУН), полученных отжигом при 1400 °С

Полученные результаты подтверждаются результатами КРС (Рисунок 2.10): в спектрах образцов, обработанных при температурах от 1000 до 1800 °С, отчетливо просматривается увеличение интенсивности и уменьшение полуширины линий в области 1350 см^{-1} (D-линия графита) и 1580 см^{-1} (G-линия графита), что соответствует уменьшению степени дефектности графитообразных слоев.

Следует заметить, что только сопоставление результатов интегральных и локальных методов исследования позволяет получить полную картину процессов трансформации. Просвечивающая электронная микроскопия полностью подтвердила полученные результаты. Рисунок 2.1 демонстрирует вид исходных алмазных наночастиц. Отжиг при температурах до 940 °С не приводит к каким-либо значительным изменениям в их структуре (Рисунок 2.14а). Микрофотографии демонстрируют превращение наноалмазных частиц малых размеров в ЛУН (Рисунок 2.11) и появление наночастиц, фрагменты которых трудно идентифицировать ввиду слабого контраста (Рисунок 2.14б). После отжига

при 980 °С их количество увеличивается, при этом можно наблюдать и графитообразные слои. Однако сформировавшиеся луковичнообразные углеродные наночастицы наблюдаются только после отжига при 1000 °С в приповерхностных слоях агломератов (Рисунок 2.15а), при этом остается значительное количество частиц, которые трудно идентифицировать ввиду слабого контраста (Рисунок 2.15б).

Увеличение температуры отжига приводит к увеличению содержания ЛУН. Следует заметить, что предложенная схема указывает лишь на тенденции при трансформации. В реальной ситуации диаметры наночастиц не равны, а форма - не является правильной, имеются многочисленные ответвления и др. Это приводит к тому, что в одних частях агломератов трансформация в поверхностных слоях уже прошла, а в других – еще нет.

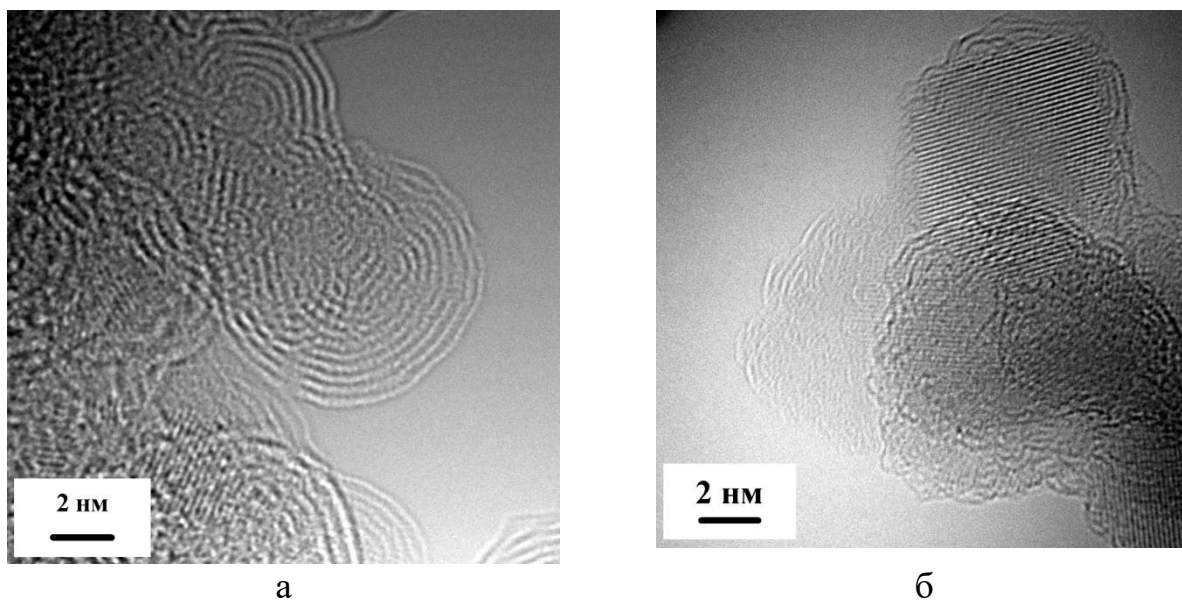


а) алмазная наночастица с полностью кристаллической структурой; б) наночастица, фрагменты которой трудно идентифицировать ввиду слабого контраста

Рисунок 2.14 - Наноалмазные частицы после отжига при 800 °С

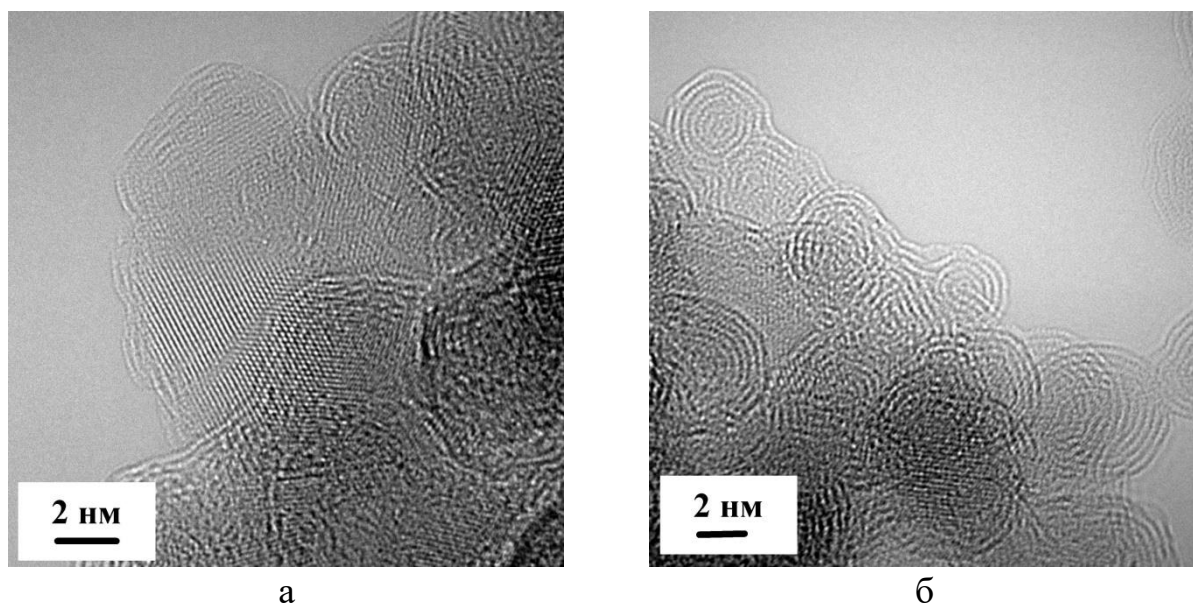
Таким образом, в порошках, отожженных при 1100–1250 °С, наряду с наноалмазными частицами, еще не превратившимися в ЛУН (Рисунок 2.16а), присутствуют также трудно поддающиеся идентификации фазы. Тем не менее,

тенденция увеличения доли ЛУН в образцах выявляется отчетливо (Рисунок 2.166).



а) сформировавшиеся луковичнообразные углеродные наночастицы в приповерхностных слоях агломератов; б) наночастицы, которые трудно идентифицировать ввиду слабого контраста

Рисунок 2.15 - Нанопорошки после отжига при 1000 °C



а) наночастицы повышенных размеров с алмазной структурой и наночастицы, которые трудно идентифицировать ввиду слабого контраста; б) полностью сформировавшиеся луковичнообразные углеродные наночастицы

Рисунок 2.16 - Нанопорошки после отжига при температуре 1200 °C

В порошках, отожженных при 1350 °С и выше, методами ПЭМ присутствие алмазных частиц установить не удалось. Видимо, основная их доля, которая не подверглась трансформации, находится в глубине достаточно крупных агломератов. На микрофотографиях наблюдаются только луковичнообразные структуры различных размеров (Рисунок 2.17).

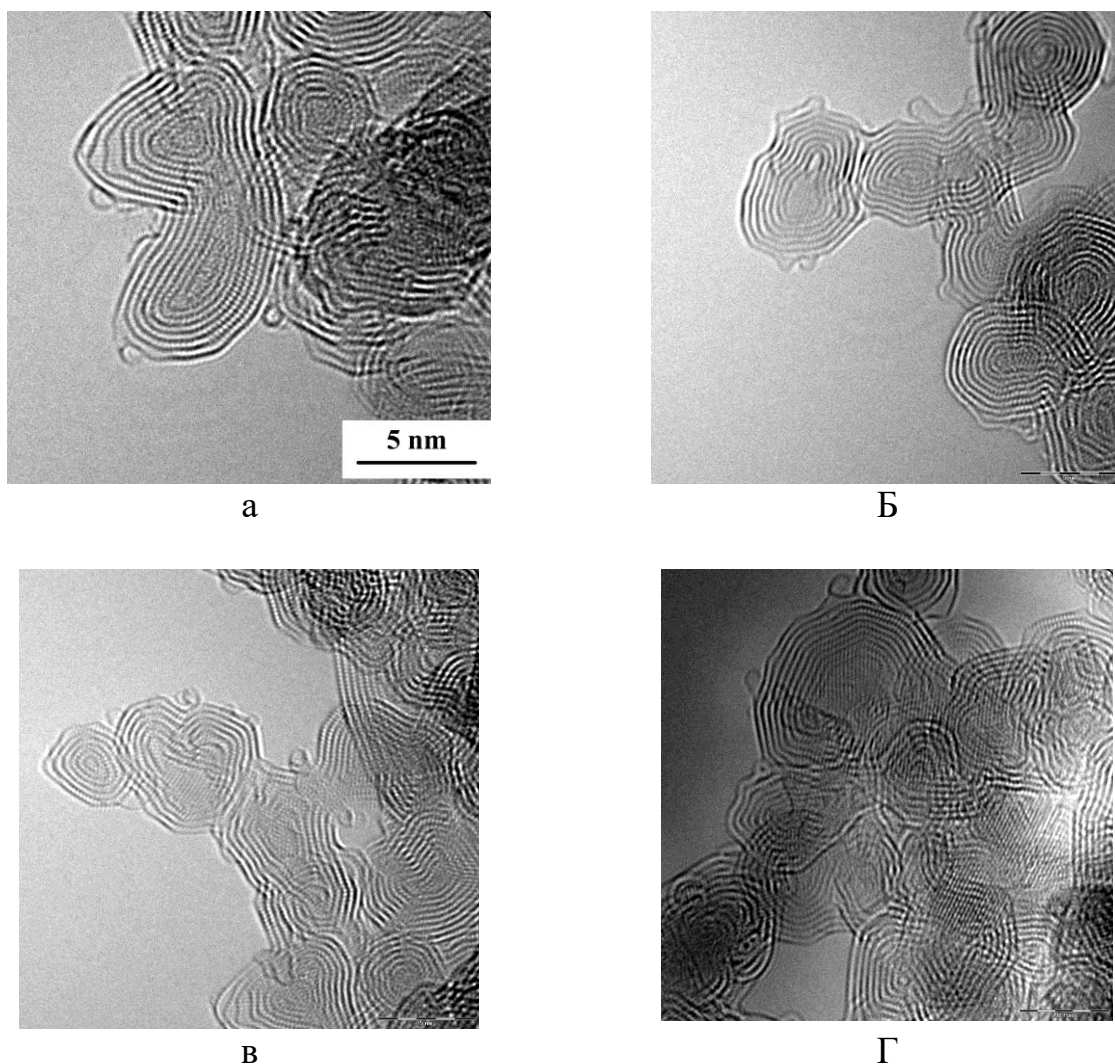


Рисунок 2.17 - Луковичнообразные углеродные наночастицы, образовавшиеся после отжига при 1400 °С в вакууме

Наличие ЛУН размером порядка 20-30 нм (Рисунок 2.18) в порошках, отожженных при температурах более 1600 °С, косвенно подтверждает предположение о более поздней трансформации больших наночастиц размером 20-30 нм.

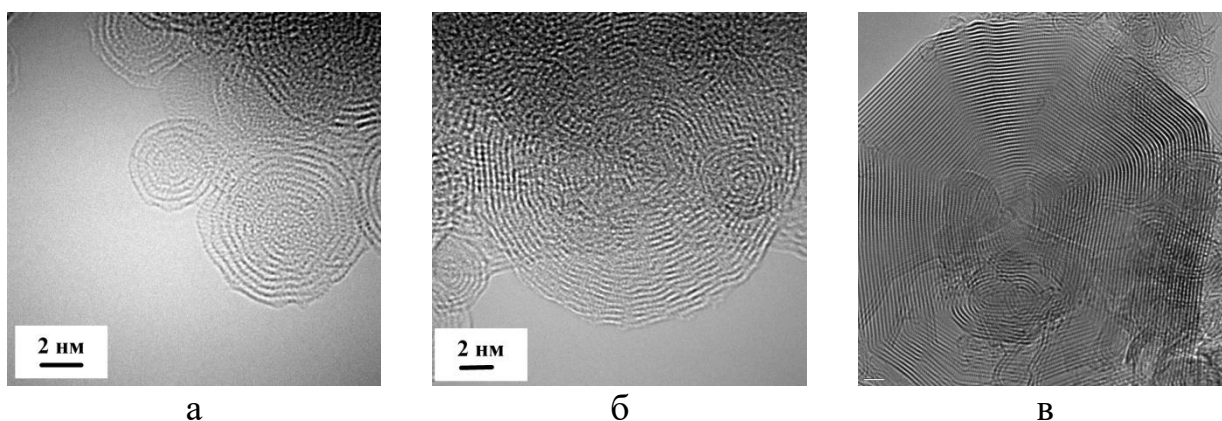


Рисунок 2.18 - Луковичнообразные углеродные наночастицы, полученные отжигом в вакууме при температурах 1600 -2000 °С

Отжиг при высоких температурах приводит к образованию графена, доля которого может быть высокой. Рисунок 2.19 демонстрирует микрофотографии, на которых отчетливо виден графен.

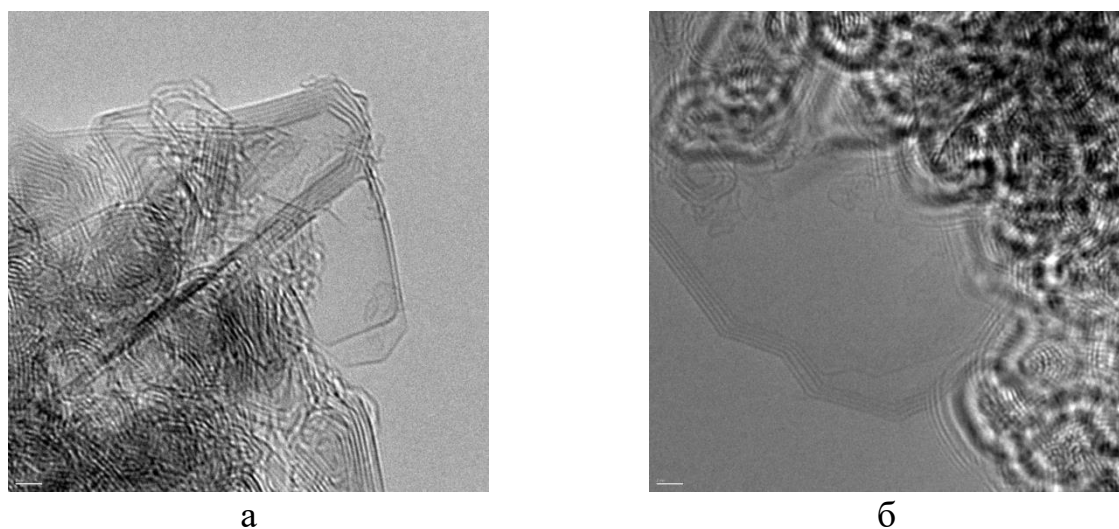


Рисунок 2.19 – Вид графена в образцах, отожжённых при 2000 °С

Параллельно с изучением структуры наночастиц в просвечивающем электронном микроскопе проводили съемку электронограмм (картин электронной дифракции). Полученные результаты (Рисунок 2.20) полностью коррелируют с результатами исследований другими методами.

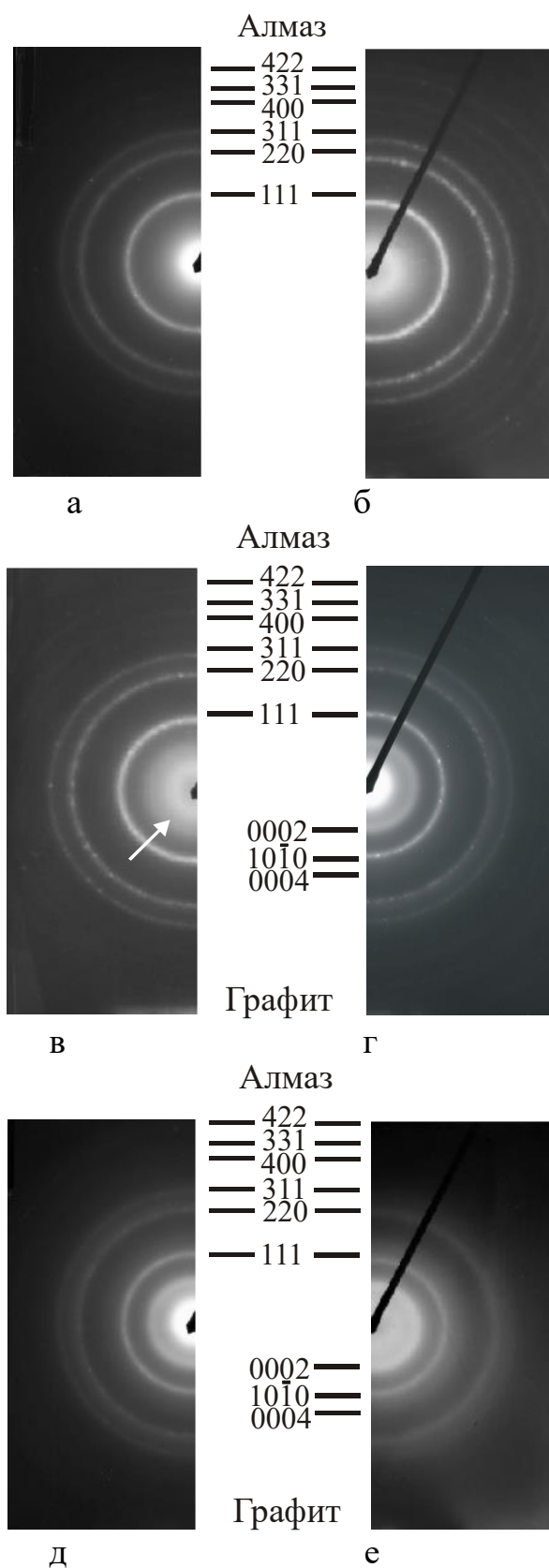


Рисунок 2.18 - Электроннограммы исходного образца (а) и образцов, отоженных при 1000 °С (б), 1200 °С (в), 1250 °С (г), 1300 °С (д), 1400 °С (е)

Электроннограммы, полученные в режиме нанодифракции, от отдельных наночастиц в исходных и отожженных при различных температурах образцах нанодиазмов также подтверждают предложенную схему. Для исходных частиц наблюдается картина, характерная для монокристаллов или их комбинации (Рисунок 2.21а). Электроннограммы от наночастиц, не поддающихся идентификации методом прямого разрешения кристаллической решетки в просвечивающем электронном микроскопе, состоят из множества отдельных рефлексов, заполняющих с некоторой плотностью дифракционные кольца, соответствующие алмазу (Рисунок 2.21б). Это свидетельствует о фрагментации монокристаллической структуры на многочисленные участки меньших размеров.

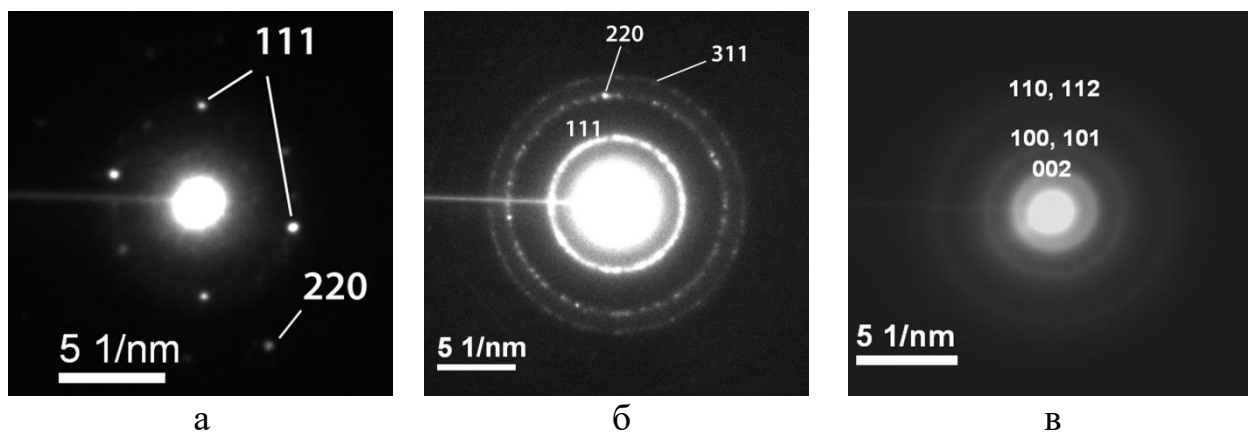


Рисунок 2.21 - Электроннограммы от отдельных наночастиц (нанодифракция) из исходных образцов ДНА (а) и из образцов, отожженных при 1000 °С (б) и 2000 °С (в)

Ввиду этого, вероятно, не происходит разрешения кристаллической решетки, а картины высокого разрешения (Рисунок 2.15 б) напоминают вид, характерный для аморфного состояния. В литературе такое состояние часто называют «аморфным алмазоподобным углеродом» ввиду преимущественного содержания sp^3 -гибридизированных атомов [295, 296]. В процессе трансформации оно является промежуточным. В дальнейшем его доля снижается, наряду с повышением количества графитообразной составляющей. Этот процесс протекает достаточно интенсивно, поэтому чрезвычайно сложно наблюдать наночастицы,

содержащие и графитообразную, и алмазную, структуры одновременно. Однако на наночастицах большого размера иногда удается зарегистрировать остаточную часть алмазной составляющей. Картины нанодифракции от луковичнообразных углеродных наночастиц, полученных отжигом при температурах более 1600 °С, состоят из уширенных колец, соответствующих графиту (Рисунок 2.21 в). Отдельных рефлексов при этом не наблюдается.

Полученные результаты демонстрируют, что в объемных образцах отжигом в вакууме невозможно получить наночастицы, состоящие из алмазного ядра, покрытого несколькими графитовыми слоями. Тем не менее, при нагреве отдельной алмазной наночастицы электронным пучком в просвечивающем электронном микроскопе (состояние отличное от нагрева в печи) процессы графитизации могут привести к образованию подобной структуры, что продемонстрировано на Рисунке 2.22 (а, б, в): наблюдаемая наночастица содержит алмазное ядро, покрытое графитообразными слоями.

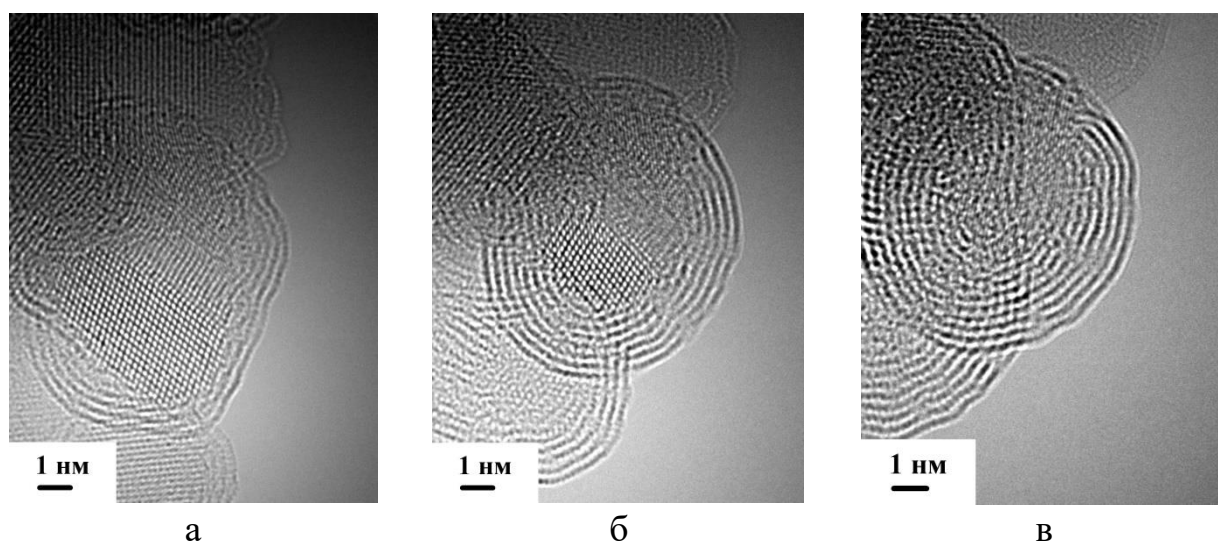
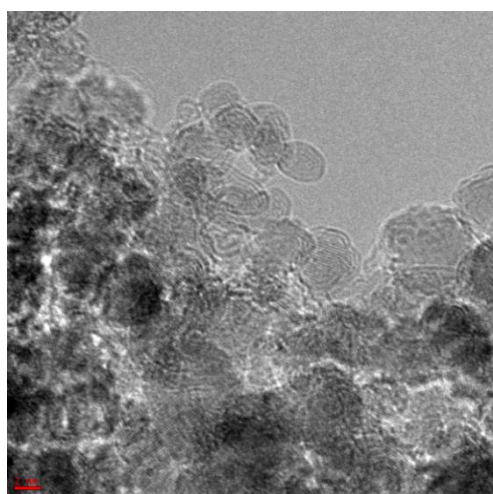


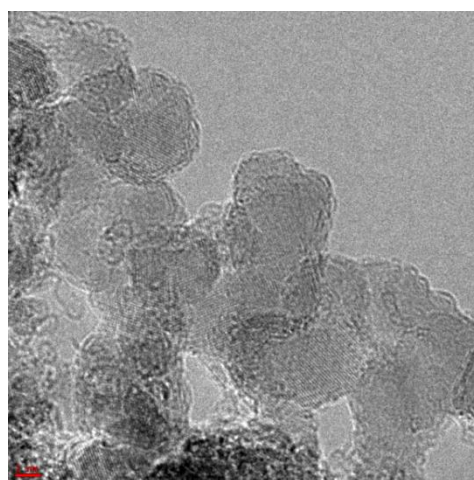
Рисунок 2.22 - Стадии трансформации алмазной наночастицы при нагреве под электронным пучком в просвечивающем электронном микроскопе

Для подтверждения предложенной гипотезы о схеме протекания трансформации были проведены также исследования развития структуры наноалмазных частиц в процессе нагрева непосредственно в просвечивающем электронном микроскопе. Рисунок 2.23 демонстрирует вид наноалмазных частиц

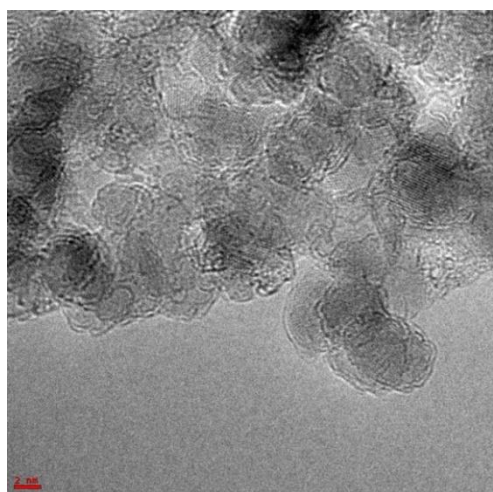
в процессе трансформации при таком нагреве в просвечивающем электронном микроскопе в интервале температур 900-1200 °С. Данные микрофотографии полностью подтверждают полученные ранее результаты. При 900 °С только нанодмазы размером менее 2 нм превращаются в ЛУН (луковичнообразные углеродные наночастицы). Затем появляется значительное количество частиц с неопределяемой структурой и после этого нанодмазные частицы на поверхности агломератов претерпевают превращение в луковично-образные углеродные наночастицы.



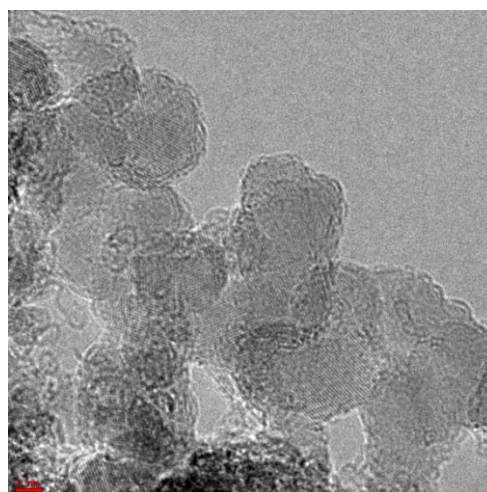
а) 900 °С



б) 950 °С

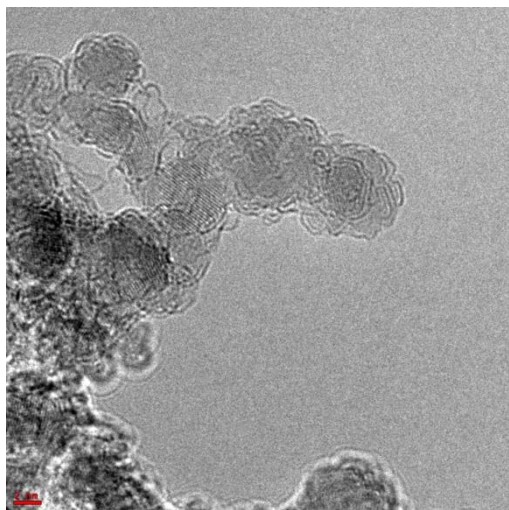


в) 1000 °С

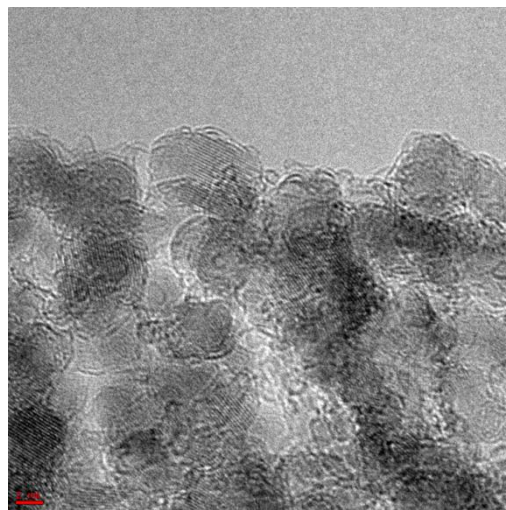


г) 1000 °С

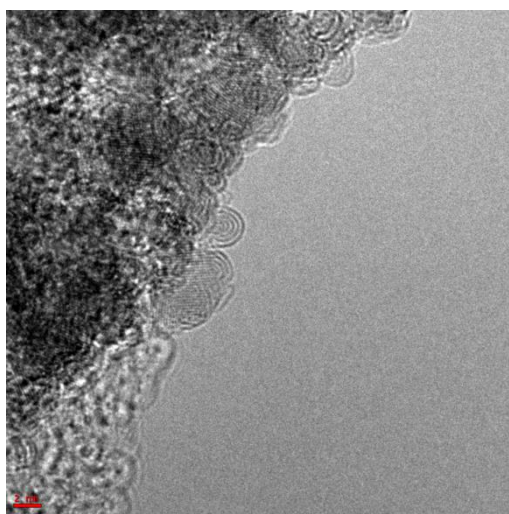
Рисунок 2.23 - Вид нанодмазных частиц в процессе трансформации при нагреве в просвечивающем электронном микроскопе



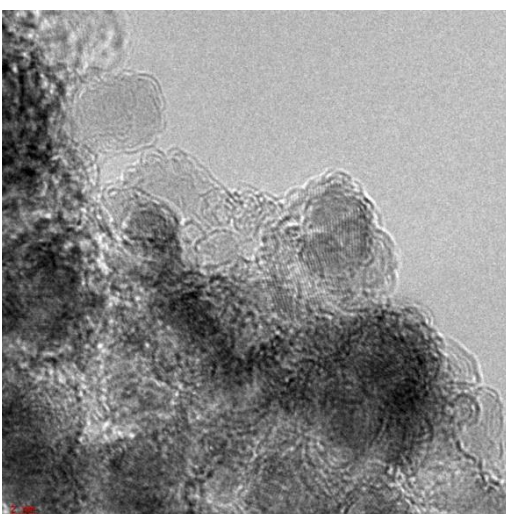
д) 1050 °C



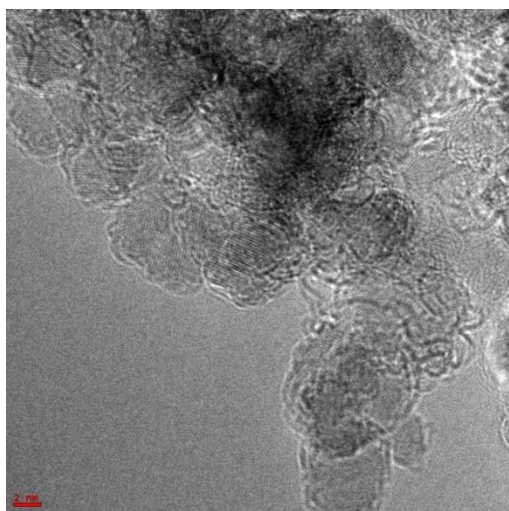
е) 1050 °C



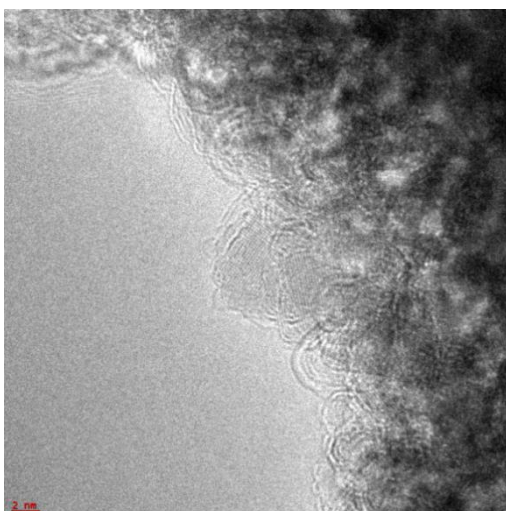
ж) 1100 °C



з) 1100 °C

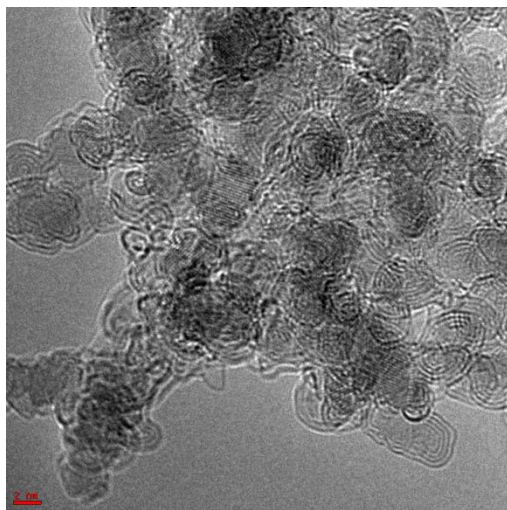


и) 1150 °C

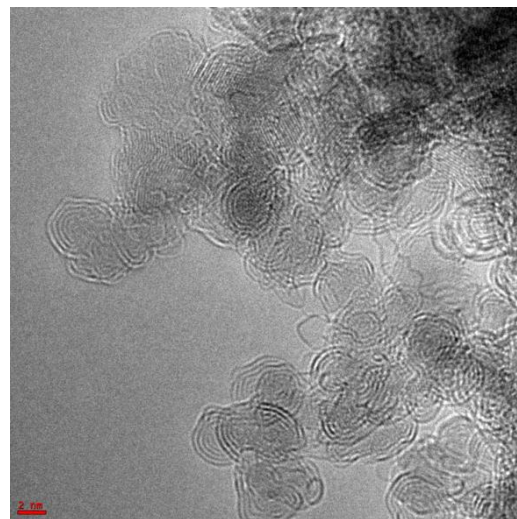


к) 1150 °C

Продолжение Рисунка 2.23 - Вид наноалмазных частиц в процессе трансформации при нагреве в просвечивающем электронном микроскопе



л) 1200 °С



м) 1200 °С

Продолжение Рисунка 2.23 - Вид наноалмазных частиц в процессе трансформации при нагреве в просвечивающем электронном микроскопе

Для подтверждения того факта, что в промежуточном состоянии агломераты наночастиц имеют неоднородную структуру, то есть в центральной части агломератов находятся частицы с алмазной структурой, а на поверхности – частицы с графитоподобной структурой (луковичнообразные углеродные наночастицы), было проведено исследование агломерата в просвечивающем электронном микроскопе с применением метода EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) (Рисунок 2.24).

Исходный наноалмазный порошок и порошки, полученных после отжига, исследовали также методами рентгеновской дифрактометрии, что позволило установить температуру начала и окончания процесса трансформации наноалмазных частиц в луковичнообразные углеродные наночастицы (онионы) (Рисунок 2.7). После отжига при 940 °С изменений в характере дифрактограммы не наблюдается, откуда вытекает, что после отжига при этой температуре доля sp^3 –связанных атомов по-прежнему составляет около 100 %.

Первый пик характеризует только луковичнообразные углеродные наночастицы, второй пик представляет собой сложение отражений как от алмазных частиц, так и от онионов. В Таблице 2.2 представлены данные об изменении интенсивности (I_{max}), уширения ($\beta h/2$) дифракционных отражений и

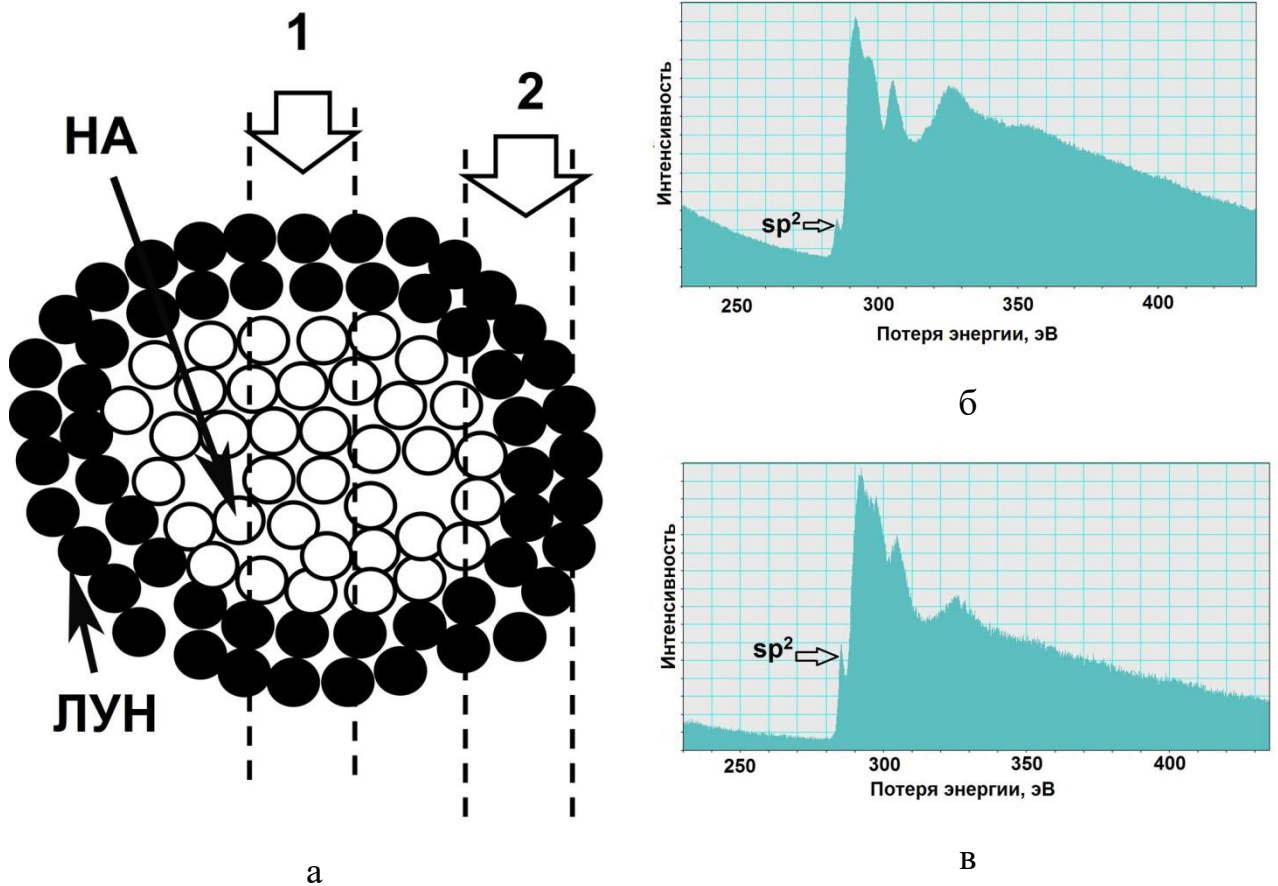


Рисунок 2.24 – Схема проведения исследований с применением метода EELS (а) и полученные спектры: б) спектр из зоны 1; в) спектр из зоны 2

размера областей когерентного рассеяния ($D_{\text{окр}}$) в исследуемых порошках после термической обработки при различных температурах.

На основании полученных данных была предложена модель структуры ониона (Рисунок 2.25), состоящая из областей с кристаллической структурой графита и областей, в которых дальний порядок расположения атомов отсутствует, что ведет к восприятию этих областей как аморфных. Такая модель объясняет наличие областей когерентного рассеяния размером 10-18 ангстрем (см. Таблицу 2.2).

Проведенные исследования процесса трансформации наноалмазов детонационного синтеза, представляющих собой агрегаты частиц, в луковичнообразные углеродные структуры отжигом в вакууме показали, что

Таблица 2.2 - Влияние температуры отжига на интенсивность (I_{\max}), уширение ($\beta h/2$) дифракционных отражений и размер областей когерентного рассеяния ($D_{\text{окр}}$) в исследуемых нанопорошках

Температура отжига T , °C	Первый пик				Второй пик			
	2Θ , град	I_{\max} , импульс	$\beta h/2$, угл.мин	Докр, Å	2Θ , угл.град	I_{\max} , импульс	$\beta h/2$, угл.мин	Докр, Å
Исходный порошок	-	-	-	-	43,768	1490	103	53
1000	26,75	77	535	10	43,768	1270	103	53
1200	26,076	220	470	12	43,88	1090	110	52
1250	26,12	651	411	13	43,77	800	103	53
1300	25,92	787	350	16	43,77	660	103	53
1350	25,51	655	309	18	43,98	290	123	46
1400	25,645	1033	309	18	43,77	350	144	40

первоначально трансформируются наночастицы, находящиеся в приповерхностных слоях, а затем, последовательно, претерпевают превращения наночастицы более глубоких слоёв, и так до полной трансформации всего агломерата. Трансформация отдельной алмазной наночастицы протекает за короткое время и может осуществляться через аморфное состояние. При этом отжигом в нагревательных печах чрезвычайно сложно получить во всем объеме материала наночастицы с алмазной сердцевиной, покрытые графитовыми слоями. Подобный процесс зарегистрирован при нагреве отдельной наночастицы электронным пучком в колонне микроскопа.

2.2 Исследование структуры бороводородных соединений

В качестве упрочняющих частиц или наполнителя для композиционных материалов в работе предложено применять бороводородные соединения. В области химии бора исследования проводятся, в основном, для разработки

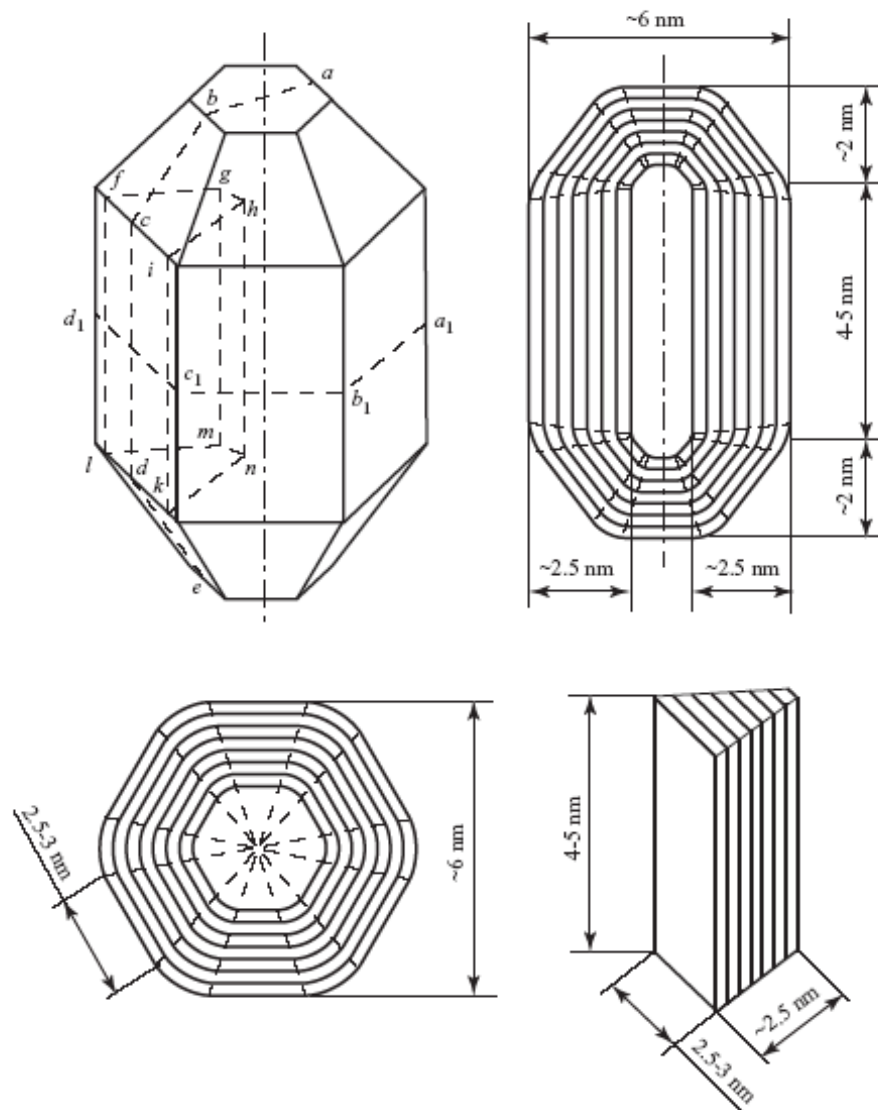


Рисунок 2.25 - Модель структуры луковичнообразной углеродной наночастицы

легководорастворимых материалов для лекарств. В процессе синтеза и исследований свойств полученных соединений выяснилось, что среди множества новых материалов встречаются соединения неводорастворимые, пожаробезопасные (температура разложения превышает 500 °C), с плотностью около 1 г/см³. Были проведены исследования по применению таких материалов в композитах. В качестве соединений бора в исследованиях применили следующие соединения: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$,

$[(C_6H_5)_4P]_2B_{10}H_{10}$, $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}H_{10}$, $Cs_2B_{12}H_{12}$, $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{12}H_{12}$,
 $[(C_4H_9)_3NH]_2B_{12}H_{12}$, $[(C_4H_9)_4N]_2B_{12}H_{12}$, $[(C_6H_5)_4P]_2B_{12}H_{12}$, $[(C_2H_5)_3NH][CuB_{10}H_{10}]$.

Сведения о свойствах данных материалов приведены в Приложении Д.

2.3 Исследование структуры частиц карбида и оксида кремния

В работе были проведены также исследования структуры исходных частиц карбида и оксида кремния.

Для определения влияния режимов обработки в планетарной мельнице на структуру карбида кремния провели механоактивацию порошков SiC^{40} и SiC^1 в планетарной шаровой мельнице АГО-2У при скорости вращения водила 1200 мин^{-1} , общая масса шаровой загрузки составляла 150 г (использовали шары диаметром 6.6 мм), масса загружаемого порошка - 15 г. Обработку проводили в течение 1, 3, 5, 10, 15 и 30 мин.

Микроструктуру механоактивированного карбида кремния изучали методом рентгеноструктурного анализа. На Рисунке 2.26 приведены дифрактограммы порошков SiC^1 и SiC^{40} до и после механоактивации в течение указанных временных интервалов. Анализ кристаллической структуры образцов карбида кремния показал, что как в исходных, так и в механоактивированных образцах присутствует в основном одна модификация SiC – политип II, (PSC hP12/14, структурный тип P.6.3mc, период решетки $a = 0,3081 \text{ нм}$). Отдельные слабые линии могут указывать на присутствие в образцах и других структур, таких как политипы IX (PSC hR26/7, структурный тип R3m, периоды решетки $a = 0,3079 \text{ нм}$, $c = 21,9090 \text{ нм}$) и XIV (PSC hR58/1, структурный тип R3m, периоды решетки $a = 0,3079 \text{ нм}$, $c = 9,8110 \text{ нм}$). В исходном образце SiC^{40} также можно предположить присутствие незначительного (менее 1 %) количества чистого Si.

Из Рисунка 2.26 видно, что механоактивация сопровождается уширением дифракционной линии, которое связано с микродеформацией кристаллической решетки. Значения среднеквадратичной микродеформации $\sqrt{\varepsilon^2}$ приведены в Таблице 2.3. Как видно из представленных данных, микродеформации решетки

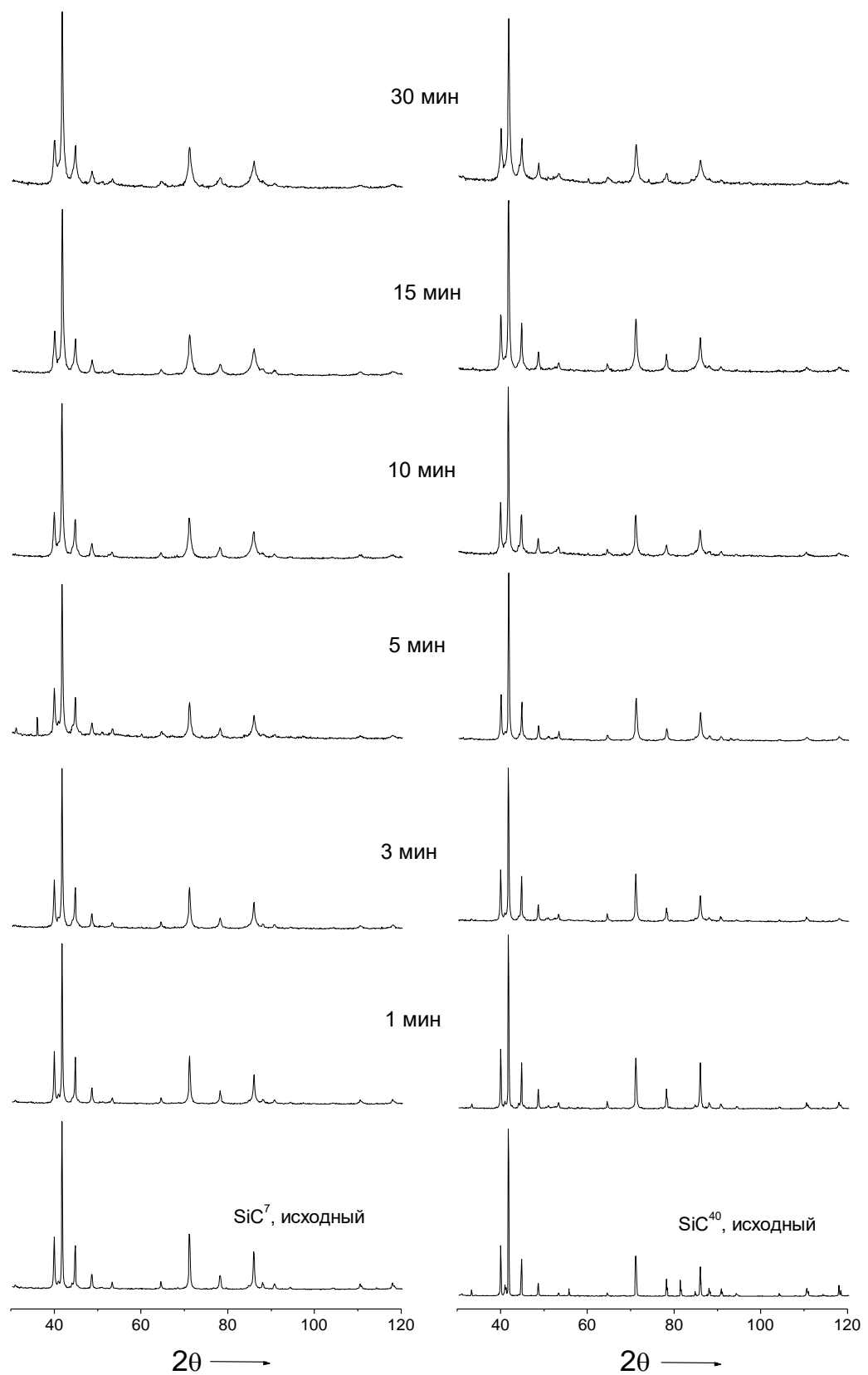


Рисунок 2.26 - Дифрактограммы образцов SiC до и после обработки в планетарной шаровой мельнице АГО-2У

возрастают со временем обработки, при этом $\sqrt{\varepsilon^2}$ для SiC¹ во всех случаях больше, чем для SiC⁴⁰. Разность значений $\sqrt{\varepsilon^2}$ составляет 0,14–0,20 %.

Таблица 2.3 - Зависимость микродеформации $\sqrt{\varepsilon^2}$ от времени механоактивации

Время механоактивации, мин	$\sqrt{\varepsilon^2}$, %	
	SiC ⁴⁰	SiC ¹
0	0,014	0,182
1	0,103	0,262
3	0,207	0,375
5	0,283	0,476
10	0,425	0,579
15	0,439	0,648
30	0,638	0,778

Таким образом, по результатам рентгеноструктурных исследований процесса механоактивации карбида кремния можно заключить следующее. Механоактивация не приводит к каким-либо изменениям фазового состава порошков, микроструктура же претерпевает под ее воздействием значительные изменения. Наблюдаются значительные искажения кристаллической структуры карбида кремния, при этом большая степень деформации кристаллической решетки наблюдается для более дисперсного порошка SiC¹.

Для проведения исследований несколько партий порошков карбида кремния SiC аттестовали по удельной поверхности. Для многих экспериментов использовали один и тот же порошок SiC (первая партия) с удельной поверхностью $S=2,54 \text{ м}^2/\text{г}$. Видно (Рисунок 2.27), что порошок достаточно однороден, состоит из частиц неправильной формы с размером от 1 до 5 мкм.

Вторую партию порошка SiC изготавливали размолотом в планетарной мельнице крупных частиц карбида кремния (исходный размер превышал 40 мкм, после помола максимальный размер частиц составлял 5 мкм). Эту партию также аттестовали по удельной поверхности $S=1,7 \text{ м}^2/\text{г}$ (Рисунок 2.28), провели ее седиментационный анализ.

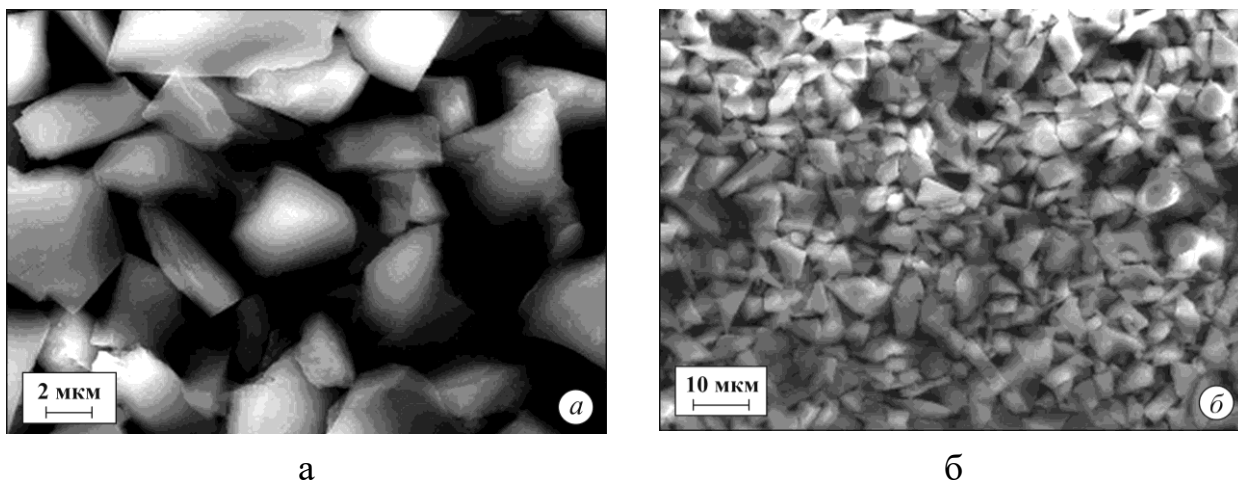


Рисунок 2.27 - Внешний вид порошков SiC с удельной поверхностью $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ (СЭМ)

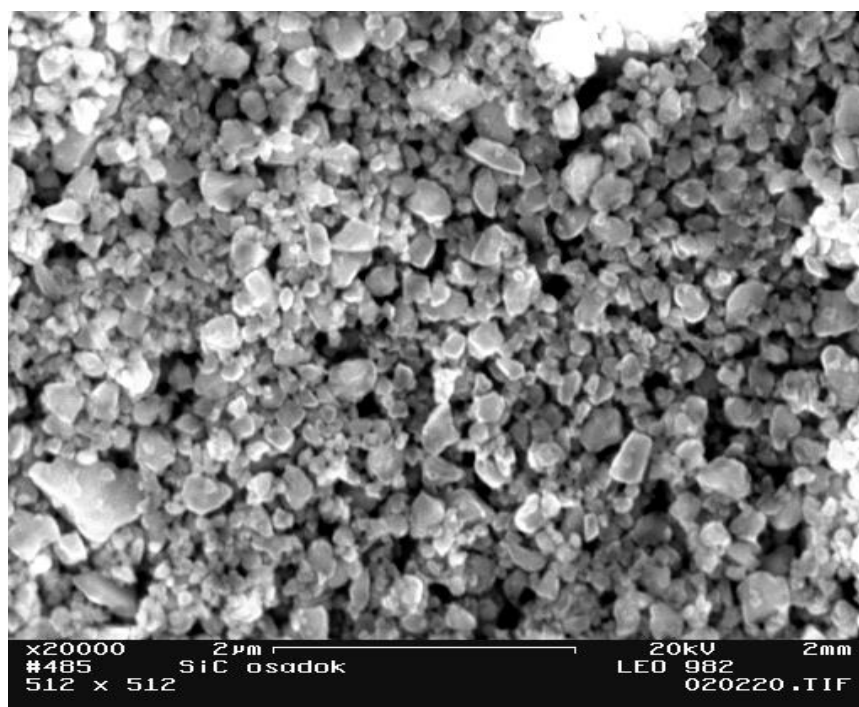


Рисунок 2.28 - Растровые фотографии порошков SiC (СЭМ)

Сидементационный анализ показал, что при 10-ти кратной последовательной ультразвуковой обработке и последующей отмывке из порошка удастся выделить около 30 % мас. частиц массой 124 г, размер которых не превышает 300 нм. После сушки получили 92 г порошка с $S=9,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и 20,5 г с $S=21 \text{ м}^2/\text{г}$; 11 г порошка – потери при седиментации, в основном это мелкая фракция, оседающая на стенках сосудов при выпаривании суспензии. Как показала просвечивающая электронная

микроскопия (Рисунок 2.29), в мелкой фракции ($S=20,5 \text{ м}^2/\text{г}$) присутствуют агломераты более мелких частиц, не разделяющиеся ультразвуковой обработкой и имеющие размеры до 300 нм. Растровая микроскопия осадка показала, что порошок осадка достаточно однороден и состоит из частиц от 1 до 5 мкм. Однако все эти частицы имеют на поверхности «шубу» из более мелких частиц, которые и определяют достаточно высокую удельную поверхность порошка ($9,4 \text{ м}^2/\text{г}$). Третью партию порошка (135 г) SiC также аттестовали по удельной поверхности, $S=8 \text{ м}^2/\text{г}$. После ее седиментации в изопропиловом спирте получили 21 г порошка с $S=11,6 \text{ м}^2/\text{г}$ и 105 г порошка с $S=6,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

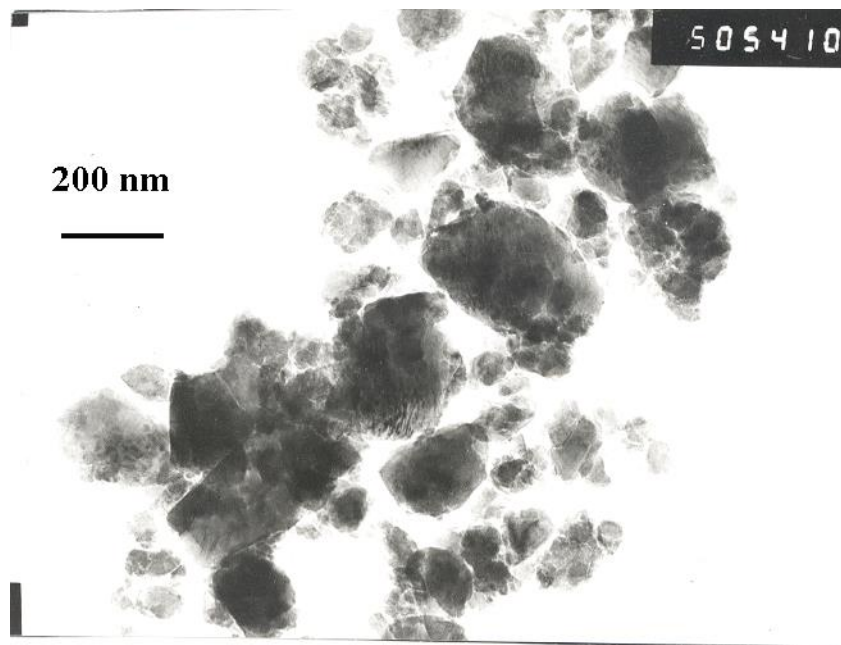


Рисунок 2.29 - Порошок SiC после седиментации ($S=20,5 \text{ м}^2/\text{г}$) (просвечивающая электронная микроскопия) (ПЭМ)

В исследованиях применили порошки оксида кремния трех видов: кристаллический порошок оксида кремния с размером частиц 200 мкм, наночастицы аморфного оксида кремния с размером частиц 30 - 60 нм и порошки диатомита. На Рисунке 2.29 представлен общий вид наночастиц оксида кремния, полученной из рисовой шелухи, а на Рисунке 2.30 – частицы диатомита,

представляющие собой панцири отмерших микроорганизмов и на 97-98 % состоящие из аморфной оксида кремния.

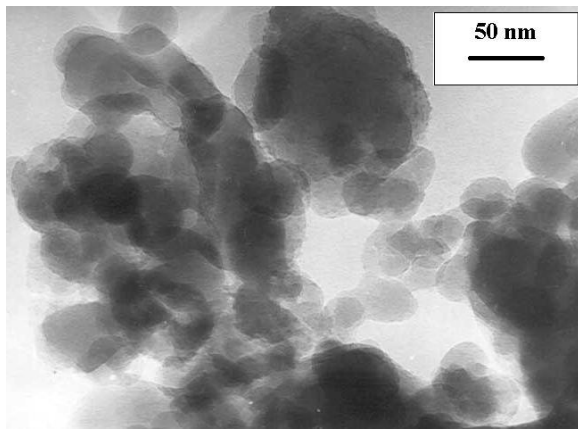


Рисунок 2.30 - Внешний вид наночастиц оксида кремния

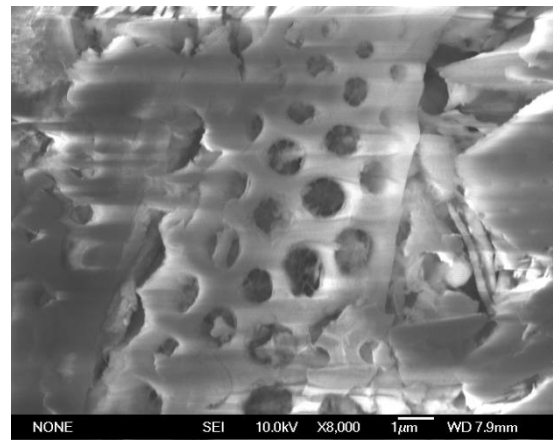


Рисунок 2.31 - Внешний вид частиц диатомита

Глава 3 Применение металлических нанопорошков для получения металломатричных композитов

3.1 Теоретическая оценка возможности получения металломатричных композитов с малым размером упрочняющих частиц

Одним из направлений развития металломатричных композитов (ММК) является разработка способов их получения с малым (в том числе наноуровня) размером упрочняющих частиц (УЧ). В этом случае значительно снижается проблема обработки поверхности, повышаются механические характеристики, улучшается равномерность распределения. Существуют два принципиальных подхода к получению ММК - это применение литейных технологий и методов порошковой металлургии. Обычные методы порошковой металлургии не могут обеспечить требуемое качество из-за окисной пленки на поверхности порошков, препятствующей образованию прочного соединения между металлом матрицы и упрочняющими частицами. Обычными литейными способами получить ММК с размером частиц менее 10 мкм не удастся; т.к. смачивания частиц малых размеров при обычном замешивании не происходит.

Требуется разрабатывать новые способы; целесообразно ли это? Для того, чтобы ответить на этот вопрос, необходимо смоделировать процесс получения ММК. Необходимость качественного прогнозирования свойств получаемого материала в зависимости от различных факторов порождает множество математических моделей и подходов, описывающих получение ММК и их свойства. Так, в работе [297] представлен анализ процесса зарождения зерен растворенного вещества на упрочняющих частицах в расплаве в зависимости от таких параметров, как температура, объемная фракция УЧ и их химический состав, определяющий поверхностную энергию. Показано, что перераспределение растворенного вещества у поверхности УЧ вследствие термодинамического критерия приводит к изменению химического состава сплава в локальных областях (около частиц). По методике [297] в настоящей работе для комбинации

«алюминиево-кремниевый сплав – упрочняющие частицы карбида кремния» провели теоретическую оценку влияния размера частиц на фазозарождение растворенного вещества (в данном случае Si) в расплаве на упрочняющих частицах (SiC).

Свободная энергия раствора (расплава), контактирующего с поверхностью упрочняющей частицы с радиусом R_1 , больше энергии расплава, удаленного от нее. Объясняется это наличием межфазной энергии (σ_{pl}) на границе раздела «частица-расплав». В результате присутствующий в расплаве кремний (растворенное вещество) увлекается к поверхности упрочняющей частицы, что приводит к изменению концентрации растворенного вещества (кремния) около частицы (Рисунок 3.1).

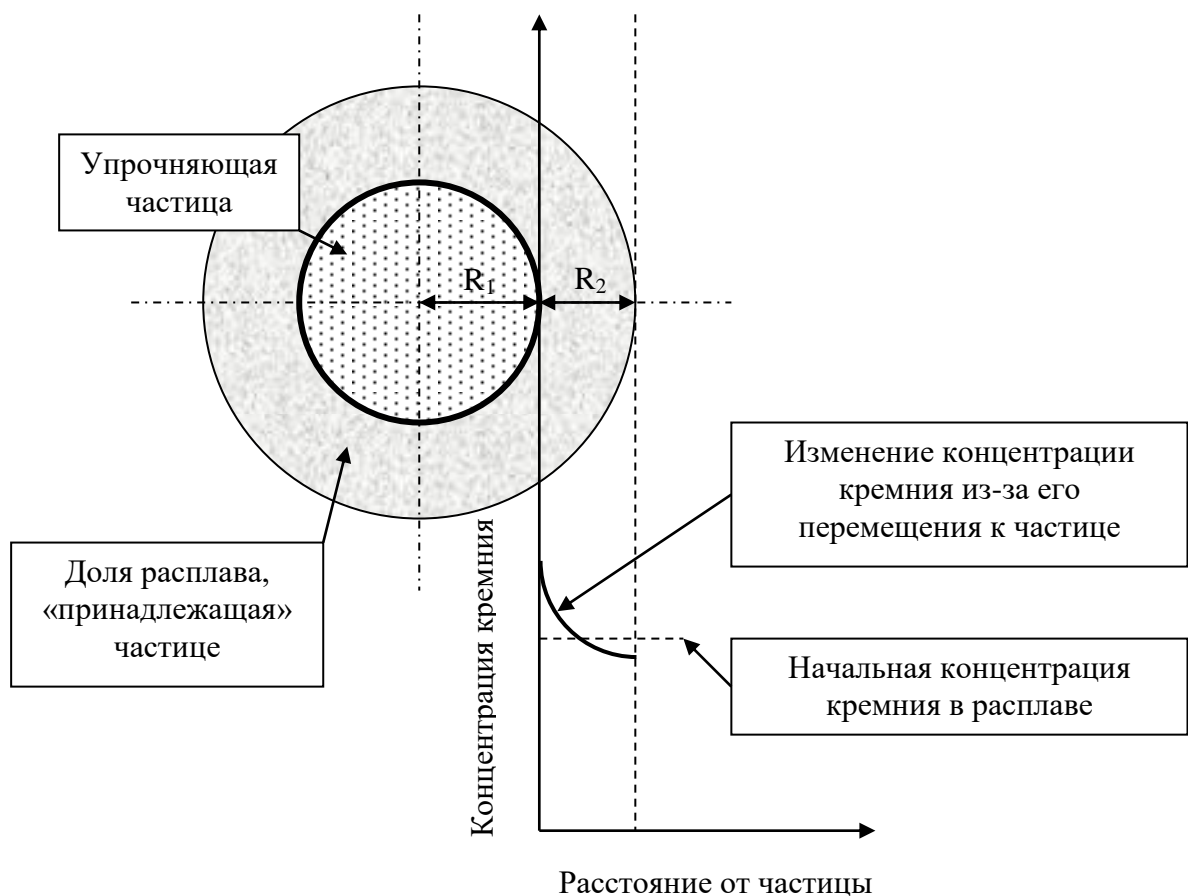


Рисунок 3.1 - Образование обогащенного слоя кремния на поверхности упрочняющей частицы карбида кремния

Для оценки расстояния R_2 , в пределах которого диффундирует растворенное вещество к поверхности частиц, приняли следующие допущения:

- 1) частицы равномерно распределены в объеме расплава;
- 2) растворенное вещество внутри области R_2 диффундирует к поверхности частицы для снижения поверхностной энергии расплава около частицы;
- 3) после того, как концентрация растворенного вещества в расплаве на границе раздела фаз с частицей достигает X_b^p , концентрация растворенного вещества в обогащенном слое более не увеличивается и достигает насыщения;
- 4) толщиной обогащенного слоя пренебрегаем.

Величину R_2 можно вычислить следующим образом. При условии равномерного распределения упрочняющих частиц в расплаве предполагаем, что вокруг каждой частицы находится слой расплава, ей принадлежащий. Для упрощения расчетов предположим также, что частицы имеют сферическую форму и вместе с прилегающим слоем расплава образуют сферу. Тогда объем такого слоя расплава равен разности суммарного объема частицы со слоем и объема самой частицы, то есть

$$\frac{4}{3}\pi(R_1 + R_2)^3 - \frac{4}{3}\pi \cdot R_1^3.$$

С другой стороны, объем слоя прилегающего к частице расплава равен объему всего расплава, деленному на количество частиц. Так как объем одной частицы равен $\frac{4}{3}\pi(R_1)^3$, объем всех упрочняющих частиц в рассматриваемом объеме ММК $-V_{SiC} = \varepsilon_p \cdot V_{\text{всего расплава}}$, а объем расплава в этом же объеме ММК равен $(1 - \varepsilon_p) \cdot V_{\text{всего расплава}}$, то объем прилегающего к частице расплава составит $\frac{4}{3}\pi R_1^3 \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p}$.

Отсюда получаем, что

$$R_2 = R_1 \left[\left(\frac{1}{\varepsilon_p} \right)^{1/3} - 1 \right].$$

Различие в свободной энергии Гиббса раствора около частицы и раствора, удаленного от нее, $(G_b^p - G_b)$ равно произведению поверхностной энергии на

площадь поверхности контакта [298]. При этом площадь контакта принимают равной отношению объема слоя к его толщине, так как толщина слоя чрезвычайно мала и форма контактной поверхности на ее величину влияет незначительно. В нашем случае толщина слоя R_2 может достигать больших значений, поэтому вводим поправочный коэффициент K , показывающий, во сколько раз площадь контакта меньше отношения V_m^b / R_2 . То есть

$$G_b^p - G_b = \frac{\sigma_{pl} \cdot V_m^b}{R_2} \cdot K,$$

при этом

$$K = \frac{3 \cdot R_1^2 \cdot R_2}{(R_1 + R_2)^3 - R_1^3},$$

где V_m^b - молярный объем растворенного вещества, находящегося в контакте с частицей, м³/моль;

G_b^p - молярная энергия Гиббса растворенного вещества на поверхности частицы, Дж/моль;

G_b - молярная энергия Гиббса растворенного вещества вдали от частицы, Дж/моль;

Свободную энергию растворенного вещества в жидкости в контакте с частицей (G_m^p) и энергию расплава вдали от частицы (G_m^l) рассчитывают по известным формулам [288] ($X_b^p + X_a^p = 1$ - раствор совершенный):

$$G_m^l = X_a G_a + X_b G_b + RT(X_a \ln X_a + X_b \ln X_b), \quad (3.1)$$

$$G_m^p = (1 - X_b^p) G_a^p + X_b^p G_b^p + RT((1 - X_b^p) \ln(1 - X_b^p) + X_b^p \ln X_b^p), \quad (3.2)$$

где G_m^l - энергия Гиббса жидкого расплава, Дж/моль;

G_a, G_b - молярные энергии Гиббса растворителя и растворенного вещества, Дж/моль;

T - температура расплава, К;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/К·кг;

X_a, X_b - объемные доли растворителя и растворенного вещества;

G_m^p - энергия Гиббса жидкого расплава в контакте с частицей, Дж/моль;

G_a^p, G_b^p - молярные энергии Гиббса растворителя и растворенного вещества расплава в контакте с частицей, Дж/моль;

X_a^p, X_b^p - объемные доли растворителя и растворенного вещества расплава в контакте с частицей, соответственно.

Равновесную концентрацию растворенного вещества в жидком контактном слое определяем следующим образом. Приращение энергии Гиббса (по модулю) около поверхности частицы вследствие обогащения приповерхностного слоя растворенным веществом в равновесии равно потере свободной энергии раствора, откуда растворенное вещество и мигрирует:

$$\frac{dG_m^p}{dX_b^p} = \frac{dG_m^l}{dX_b} \quad (3.3)$$

Подставив в формулу (3.3) выражения (3.1) и (3.2) и взяв производную по концентрации растворенного вещества X_b , получим:

$$-G_a^p + G_b^p + RT(1 - \ln(1 - X_b^p) + \ln X_b^p) = -G_a + G_b + RT(1 - \ln(1 - X_b) + \ln X_b) \quad (3.4)$$

После соответствующих преобразований, пренебрегая величиной $\ln\left(\frac{1 - X_b^p}{1 - X_b}\right)$ вследствие ее малости по сравнению с $\ln\frac{X_b^p}{X_b}$ и получаем:

$$\ln\frac{X_b^p}{X_b} = (\sigma_{pl}^a V_m^a - \sigma_{pl}^b V_m^b)K / R_2 RT.$$

Отсюда отношение концентраций растворенного вещества вблизи частицы X_b^p и в расплаве X_b равно:

$$\frac{X_b^p}{X_b} = \exp((\sigma_{pl}^a V_m^a - \sigma_{pl}^b V_m^b)K / R_2 RT) \quad (3.5)$$

На основании полученной формулы определили зависимость отношения концентраций растворенного вещества (Si) вблизи частицы и в расплаве X_b^p/X_b от

температуры расплава при разных размерах частиц для $\varepsilon=20\%$ (Рисунок 3.2), от объемной доли частиц карбида кремния (Рисунок 3.3) и от размера частиц карбида кремния в расплаве при разной температуре для $\varepsilon=20\%$ (Рисунок 3.4). При этом значения σ_{pl}^a и σ_{pl}^b принимали, согласно [297], равными 2,41 Н/м и 1,26 Н/м соответственно.

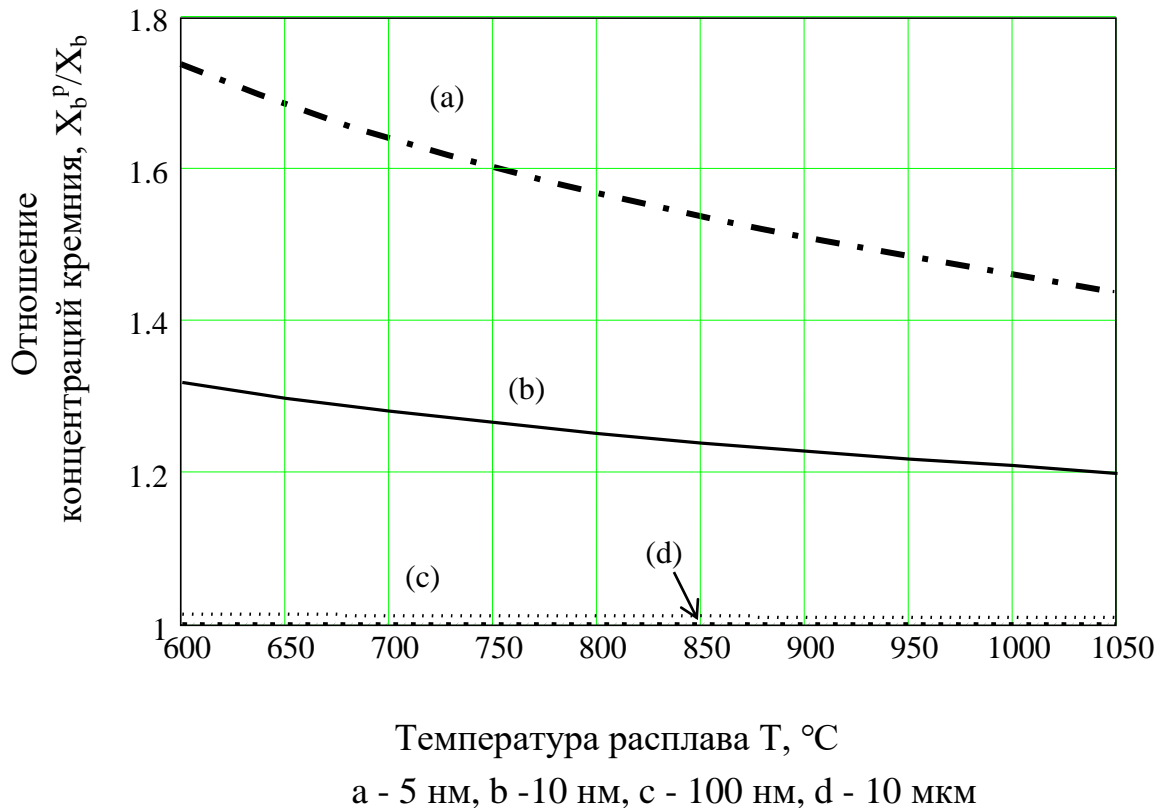


Рисунок 3.2 - Зависимость отношения концентраций кремния X_b^p/X_b от температуры расплава при разных размерах частиц (диаметр)

Зависимость (3.5) показывает, что равновесная концентрация растворенного вещества в жидкости при контакте зависит от температуры частицы и сродства поверхностных энергий «частица - растворитель» расплава и «частица - растворенное вещество» расплава. Более того, как видно из Рисунка 3.2, равновесная концентрация кремния в расплаве в контакте с упрочняющей частицей увеличивается с уменьшением температуры. Для частиц меньшего размера это увеличение становится еще значительней, то есть кроме малого размера упрочняющих частиц на неоднородность сплава по химическому составу должна влиять скорость охлаждения. Эту неоднородность, вызванную

изменением температуры, можно избежать, охлаждая расплав быстрее, однако при этом необходимо учесть влияние объемной доли. Видно (Рисунок 3.3), что с увеличением объемной доли равновесная концентрация кремния в слое около частицы карбида кремния растет, то есть увеличение объемной доли упрочняющих частиц в сплаве увеличивает неоднородность химического состава сплава. При этом, чем меньше температура расплава, тем больше концентрация кремния вокруг упрочняющей частицы.

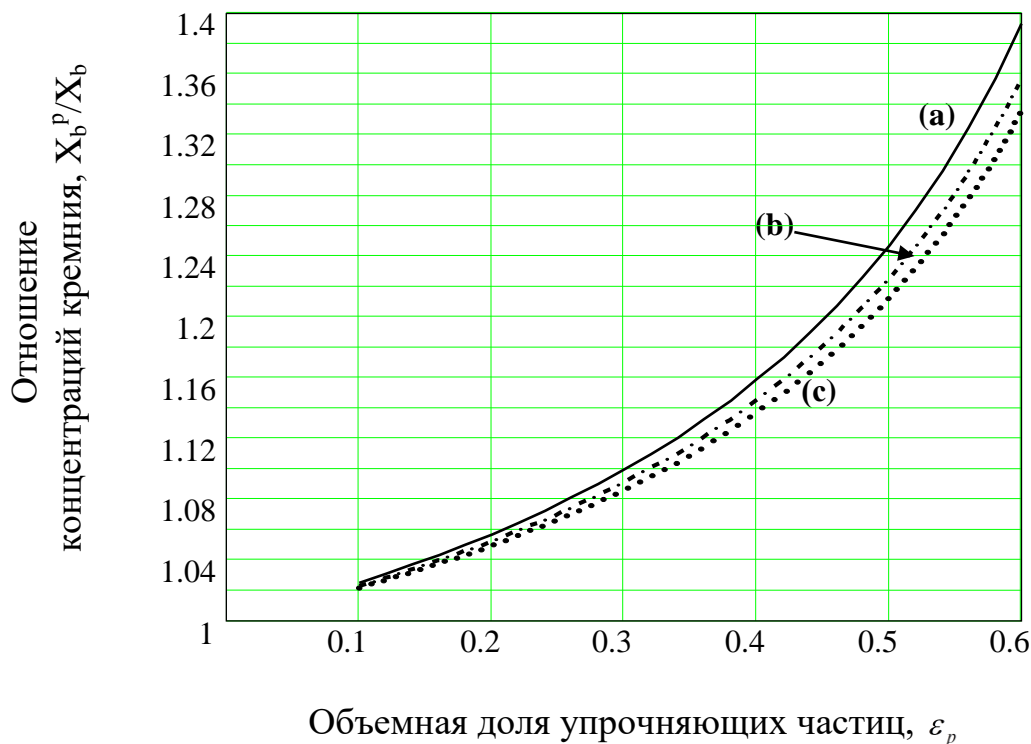


Рисунок 3.3 - Зависимость отношения концентраций кремния X_b^p/X_b от объемной доли частиц карбида кремния (диаметром 50 нм) в расплаве при температуре 600 °C – a; 700 °C – b; 800 °C – c

Кроме того, уменьшение размера частиц приводит к резкому росту химической неоднородности сплава (Рисунок 3.4), то есть к резкому ухудшению свойств материала. Уже при размере частицы 0,5 мкм концентрация расплава в слое около частицы будет больше концентрации остального расплава на 10 %, что уже очень существенно. Проведенный анализ показывает, что дальнейшее уменьшение размера упрочняющих частиц приводит к значительному

увеличению значений равновесной концентрации кремния около упрочняющей частицы, т. е. малые размеры упрочняющих частиц должны привести к значительной химической неоднородности сплава. Последнее, в свою очередь, означает значительное ухудшение свойств материала. Кроме того, видно (Рисунок 3.4), что естественное уменьшение температуры (при охлаждении) только усиливает нежелательную тенденцию к химической неоднородности сплава.

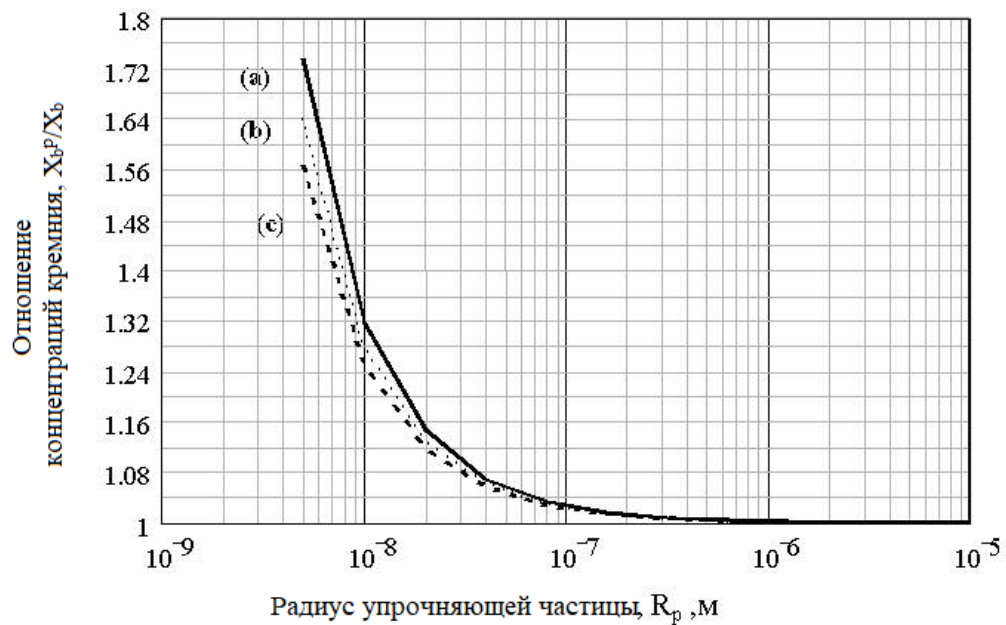


Рисунок 3.4 - Зависимость отношения концентраций кремния X_b^p/X_b от размера частиц карбида кремния в расплаве при температуре 600 °C – a; 700 °C – b; 800 °C – c

Проведенные исследования показали, что литейные способы получения композиционных материалов с алюминиевой матрицей и упрочняющими частицами карбида кремния малых размеров приводят к появлению химической неоднородности. Для получения металло-матричных композитов на базе алюминия и карбида кремния целесообразно разрабатывать способы без образования жидкой фазы.

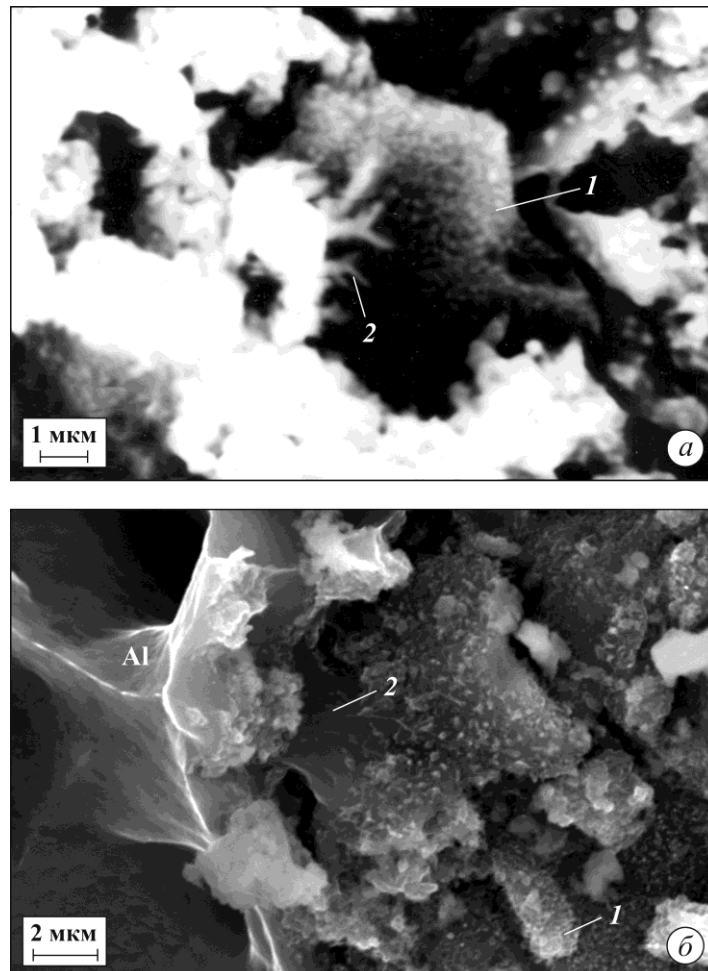
3.2 Исследование смачиваемости компонентов в наноразмерном состоянии

Вначале проверили предположение о положительном влиянии применения нанопорошка алюминия на процессы смачивания карбида кремния алюминием. Для этого нанопорошок алюминия при комнатной температуре смешали с порошком карбида кремния, затем смесь незначительно нагрели, поместили в расплав алюминия и расплав быстро охладили до затвердевания.

В растровом электронном микроскопе исследовали границу раздела алюминиевого расплава с частицами карбида кремния, покрытыми алюминиевыми нанопорошинками. На Рисунке 3.5 показан общий вид этой границы и прилегающих к ней участков. Видно (Рисунок 3.5, поз. 1), что наночастицы равномерно распределены по поверхности частицы карбида кремния. Это позволяет алюминиевому расплаву эффективно смачивать частицы карбида кремния, о чем свидетельствует растекание алюминиевого расплава (поз.2 на Рисунке 3.5) по поверхности частицы карбида кремния, покрытой алюминиевыми наночастицами.

Для получения более полной информации о контакте наночастиц алюминия с карбидом кремния провели исследования с применением просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для этого подготовили смесь порошка карбида кремния с наночастицами алюминия, которую нагрели до 350 °С (ниже температуры плавления алюминия). Из смеси изготовили образец для исследования методом ионной полировки, при этом в процессе приготовления образца температура материала не повышалась. Рисунок 3.6 демонстрирует полученный вид алюминиевых нанопорошинок на поверхности частицы карбида кремния. Никакой предварительной обработки поверхности частиц карбида кремния не применяли. Видно (Рисунок 3.6), что при использовании наночастиц уже при температуре 350 °С начинается растекание (расползание) алюминия по поверхности частиц карбида кремния. Форма алюминиевых частиц, величина угла смачивания говорят о высокой смачиваемости между алюминием и карбидом кремния в случае применения наноразмерных порошков. При этом размер частиц

карбида кремния практически не влияет на процессы смачивания алюминием, следовательно, можно применять частицы карбида кремния субмикронных размеров.



1 – частицы карбида кремния, покрытые алюминиевыми наночастицами;
 2 – растекание алюминиевого расплава по поверхности частиц карбида кремния, покрытых алюминиевыми наночастицами

Рисунок 3.5 - Вид излома образца, состоящего из смеси порошка карбида кремния с малым количеством алюминиевого нанопорошка, после помещения в расплав алюминия и быстрого охлаждения

Результаты данного исследования позволили приступить к разработке способа получения ММК на базе применения наноматериалов для формирования матрицы, включающего изготовление нанопорошков, приготовление смеси из них и последующее компактирование.

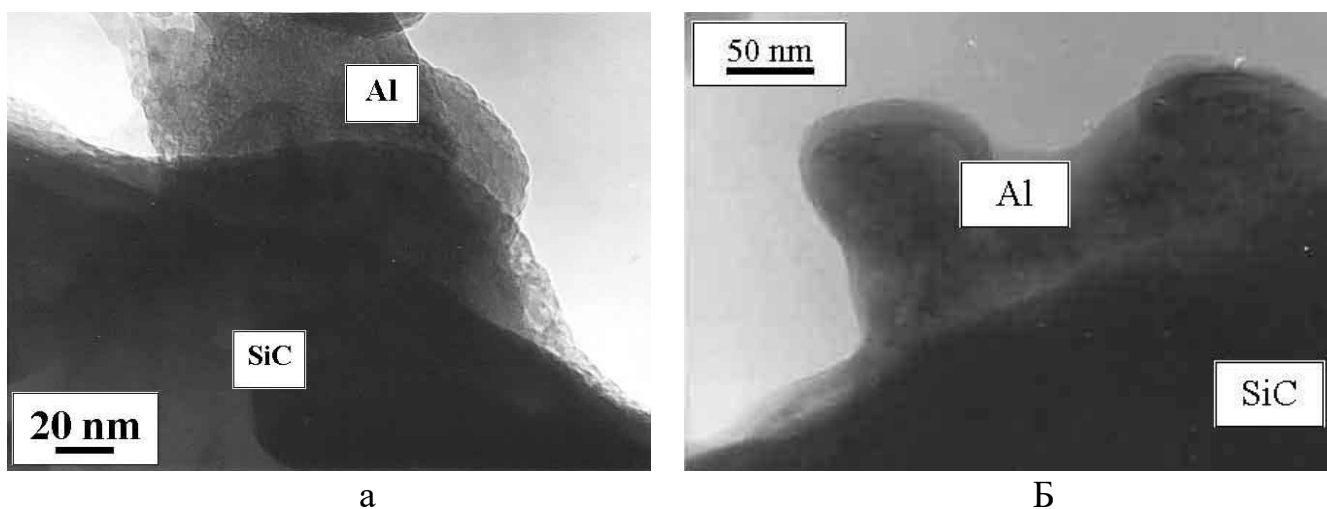


Рисунок 3.6 - Вид алюминиевых наночастиц на поверхности частиц карбида кремния

3.3 Способы смешивания компонентов и особенности компактирования

Нанопорошок Al и Cu получили по методике и на оборудовании Института электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург). Описание процесса изготовления образцов представлено в Приложении Е. Вид полученных наночастиц представлен на Рисунках 3.7 и 3.8.

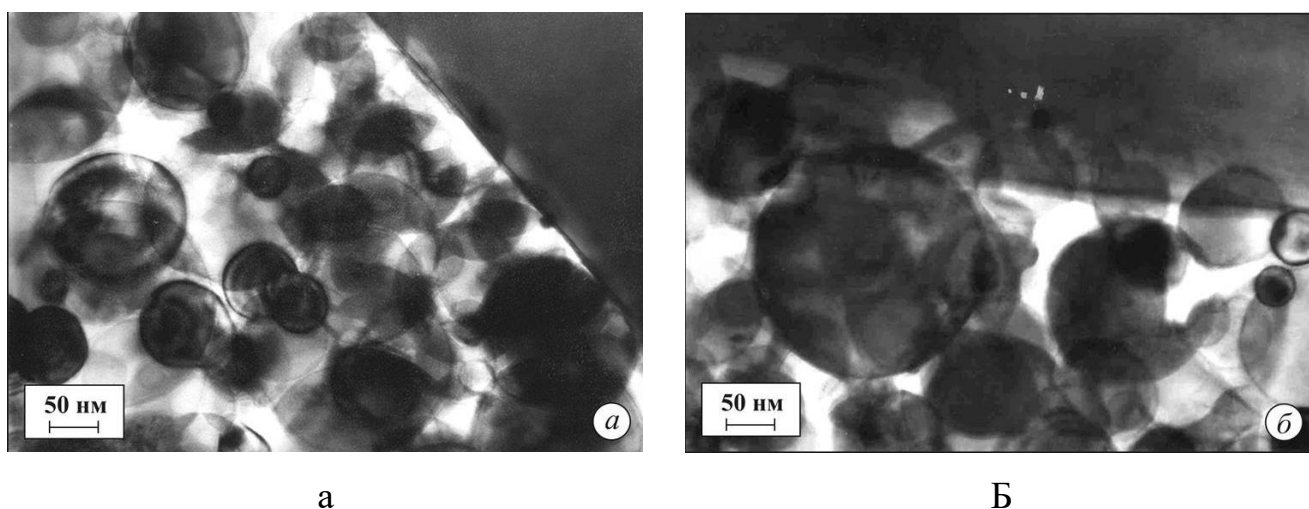


Рисунок 3.7 - Исходный нанопорошок алюминия (просвечивающая электронная микроскопия)

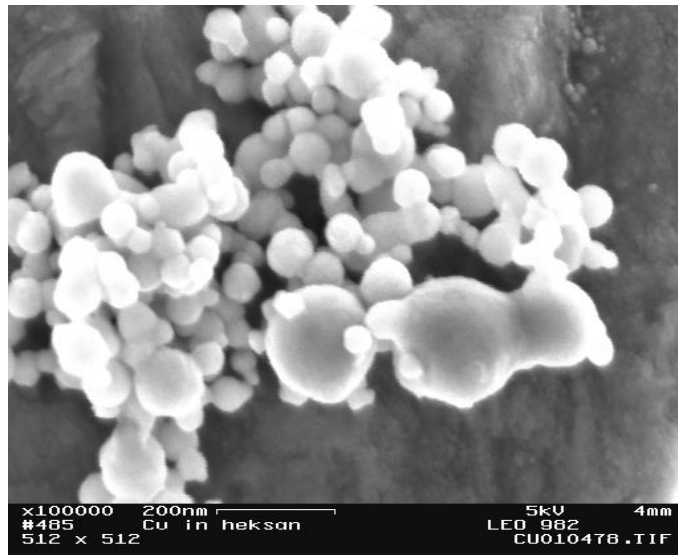


Рисунок 3.8 - Растровая фотография медных нанопорошков, законсервированных гексаном в установке

3.4 Исследование структуры и свойств объемных композитов с металлической матрицей

Наиболее сложными проблемами получения металло-матричных композитов с алюминиевой матрицей с основой из алюминиевых сплавов, усиленных частицами карбида кремния, является слабая смачиваемость частиц карбида кремния алюминиевым расплавом при литейных способах производства и наличие слоя окиси алюминия на частицах алюминия при производстве методами порошковой металлургии. В данном разделе рассмотрены новые способы получения ММК, основанные на использовании поверхностной активности нанопорошков для улучшения смачиваемости. Для определения качества получаемых образцов провели исследования структуры при помощи оптической, электронной сканирующей и электронной трансмиссионной микроскопии.

Исследования показали, что при разработанном способе достигается плотный контакт между матрицей и частицами кремния после магнитно-импульсного прессования. Обработка взрывом улучшает качество материала при определенных условиях. Так, обработка взрывом ММК с большим содержанием (60 %) частиц

кремния с размером частиц более 10 мкм приводит к образованию трещин (Рисунок 3.9). При снижении содержания частиц карбида кремния до 20 % дефектов не наблюдается (Рисунок 3.10). Снижение содержания частиц карбида кремния до 40 % значительно снижает вероятность образования трещин, но дефекты еще присутствуют (Рисунок 3.11). К полному устранению дефектов приводит также снижение размера частиц карбида кремния.

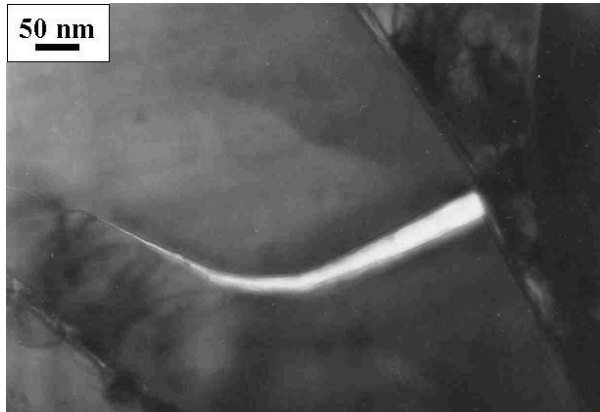


Рисунок 3.9 - Трещина внутри частицы карбида кремния

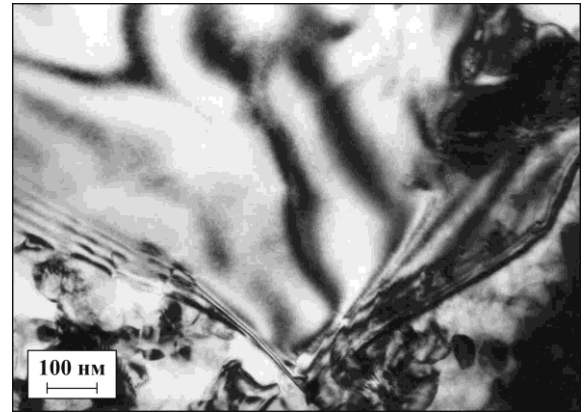
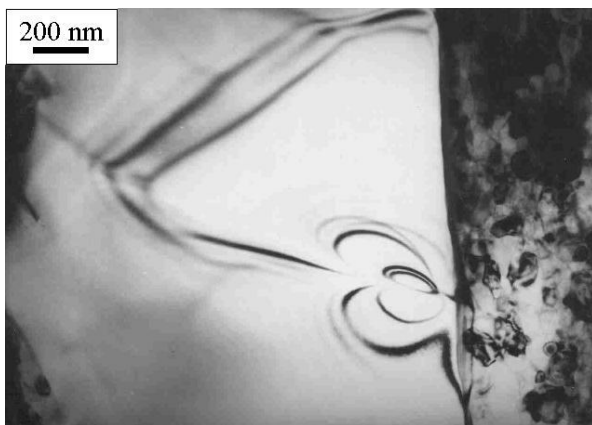
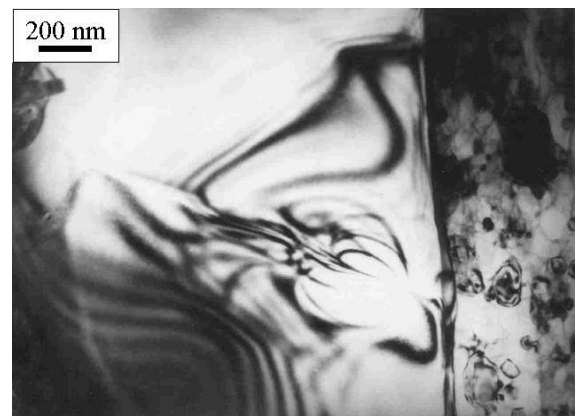


Рисунок 3.10 - Частица карбида кремния внутри алюминиевой матрицы



а



б

Рисунок 3.11 - Вид дефекта внутри частицы карбида кремния под разными углами наклона образца

Ранее было показано, что поверхностная активность нанопорошка положительно влияет на процесс смачивания. При этом нанопорошок проникает в любые, даже самые узкие зазоры между частицами (Рисунок 3.12). Большой

интерес представляет состояние границы раздела между матрицей и частицами, определяющей прочность композита. Исследования показали, что эта граница не содержит никаких включений, дефектов и др., наблюдается плотный контакт между компонентами (Рисунок 3.13).

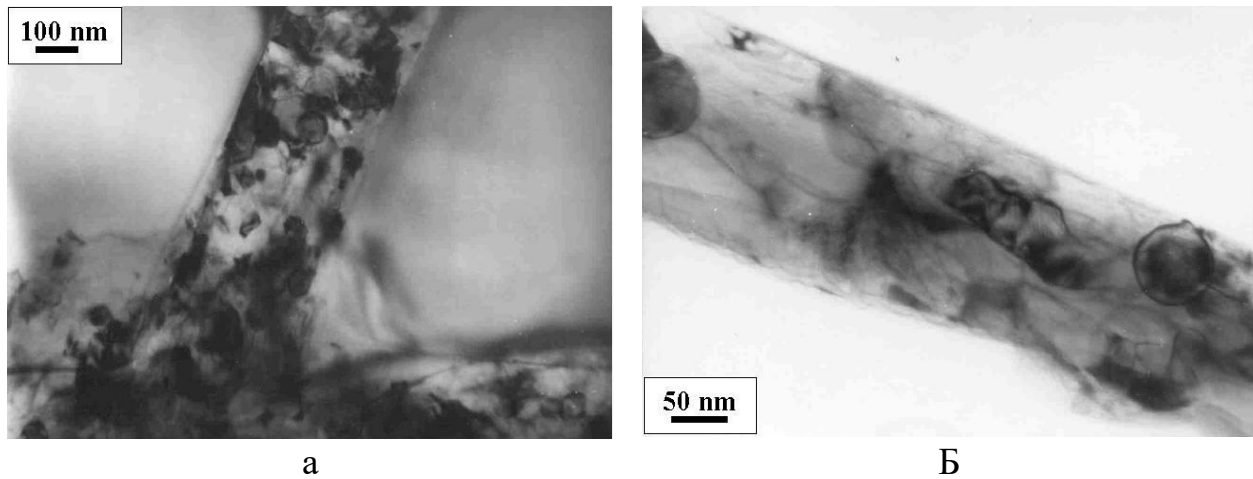


Рисунок 3.12 - Зазоры между частицами карбида кремния, полностью заполненные алюминиевыми наночастицами

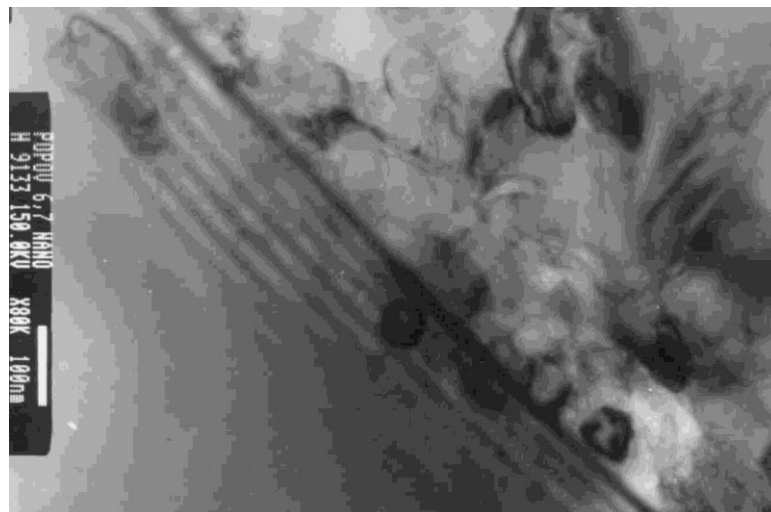


Рисунок 3.13 - Граница раздела «алюминий - частицы карбида кремния»

В процессе обработки происходит развитие структуры матрицы. Исследования позволили обнаружить несколько стадий этого процесса. Вначале алюминиевые частицы имеют сферическую форму. После компактирования форма частиц изменяется. Многочисленные дефекты появляются внутри частиц

(Рисунок 3.14). Некоторое время спустя количество дефектов снижается, при этом наночастицы становятся нанозернами матрицы с плотным контактом между собой.

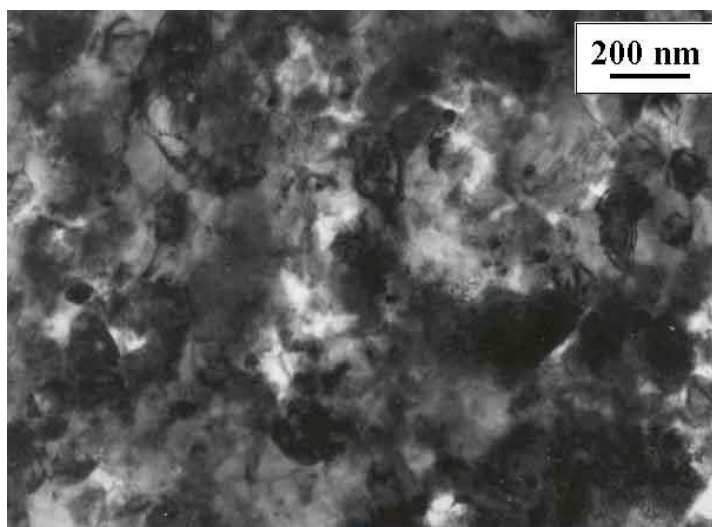
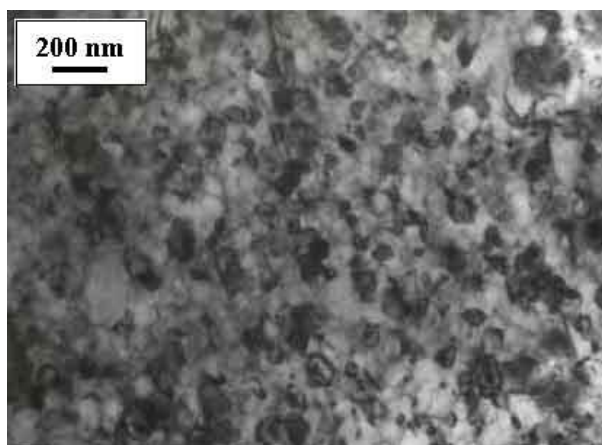
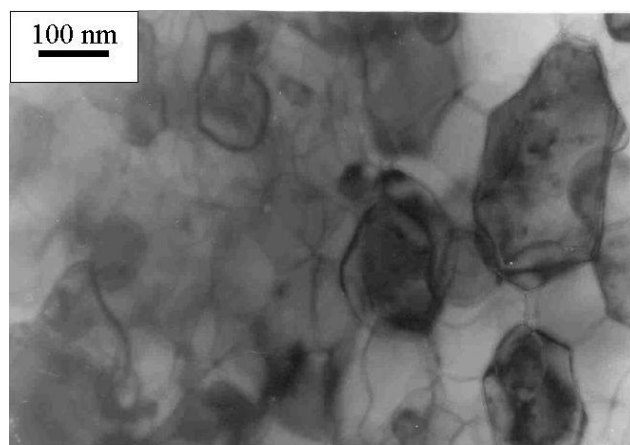


Рисунок 3.14 - Первая стадия формирования структуры матрицы

На Рисунке 3.15 показаны плотно прилегающие друг к другу нанопорошинки, которые стали нанозернами плотной матрицы, не утратив еще своей индивидуальности. Это можно назвать второй стадией формирования структуры. Процесс трансформации структуры из первой стадии во вторую занимает определенное время, поэтому возможно увидеть оба вида структуры в одном образце (Рисунки 3.16, 3.17).



а



б

Рисунок 3.15 - Вторая стадия формирования структуры матрицы

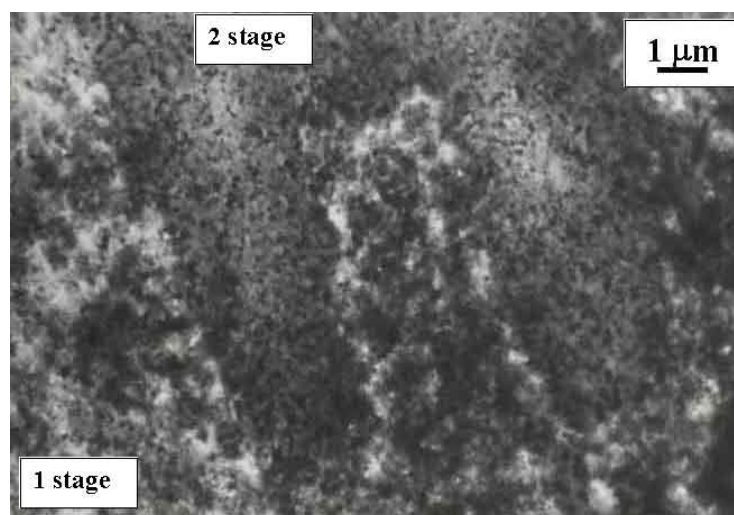


Рисунок 3.16 - Две стадии формирования структуры матрицы

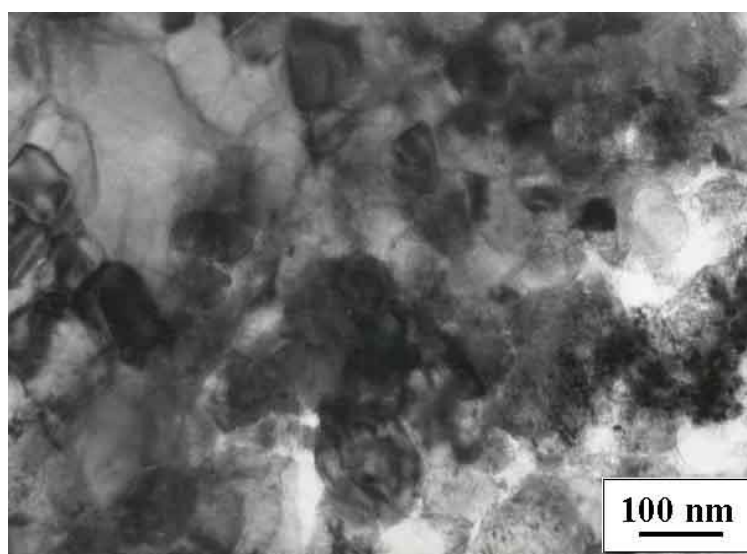


Рисунок 3.17 - Граница между различными зонами формирования структуры матрицы

Во время развития структуры матрицы формируется зона контакта между упрочняющей частицей и матрицей. Рисунок 3.18 показывает частицу карбида кремния при первой стадии формирования структуры матрицы. Рисунок 3.19 показывает упрочняющие наночастицы в матрице при втором этапе развития структуры матрицы. На второй стадии развития структуры матрицы создается плотный прочный контакт по всей поверхности раздела между упрочняющей частицей и матрицей, без каких-либо расслоений, пор и др. дефектов.

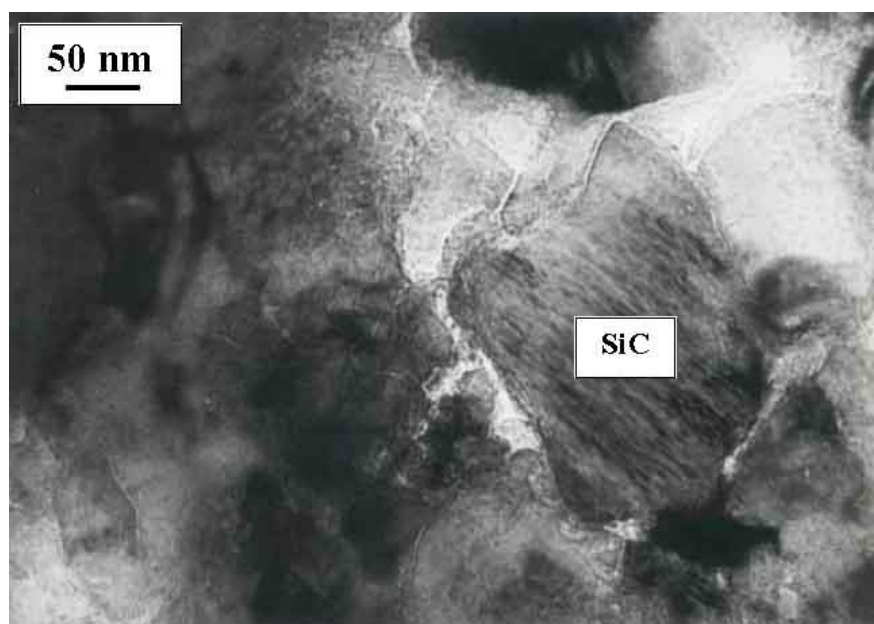
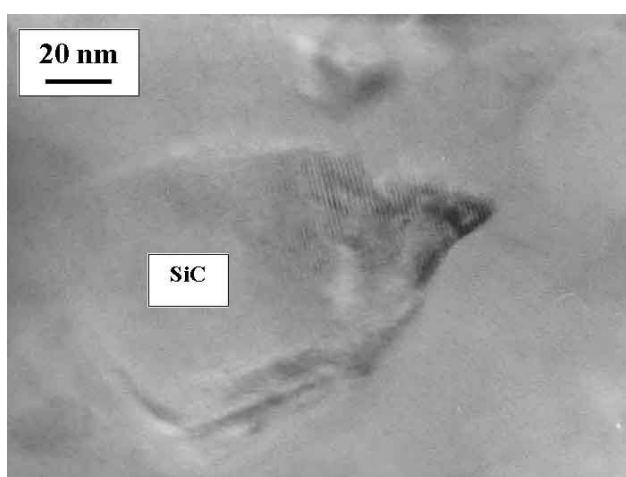
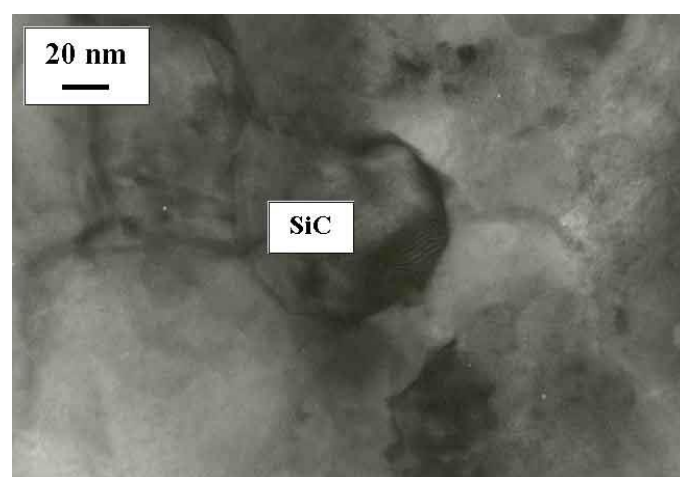


Рисунок 3.18 - Частицы карбида кремния в алюминиевой матрице при первой стадии формирования структуры



А



Б

Рисунок 3.19 - Частицы карбида кремния в алюминиевой матрицы при второй стадии развития структуры матрицы

Следующий этап развития структуры – рост зерен по типу собирательной рекристаллизации (Рисунок 3.20). Состояние границы раздела матрица – частица при этом не ухудшается (Рисунок 3.21).

Разработанный способ позволяет получать ММК с равномерным распределением частиц по объему (Рисунок 3.22).

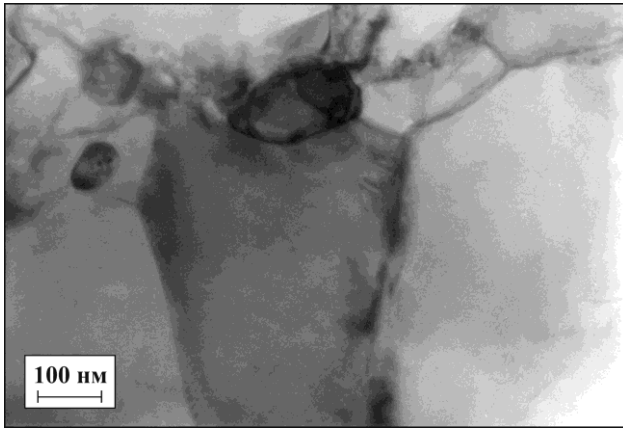


Рисунок 3.20 - Увеличение размера зерна по типу рекристаллизации

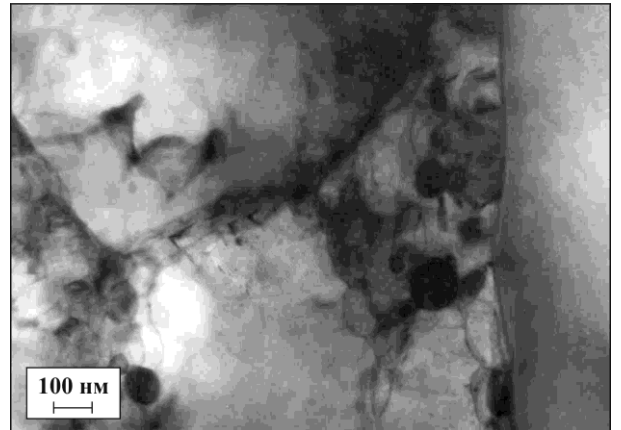
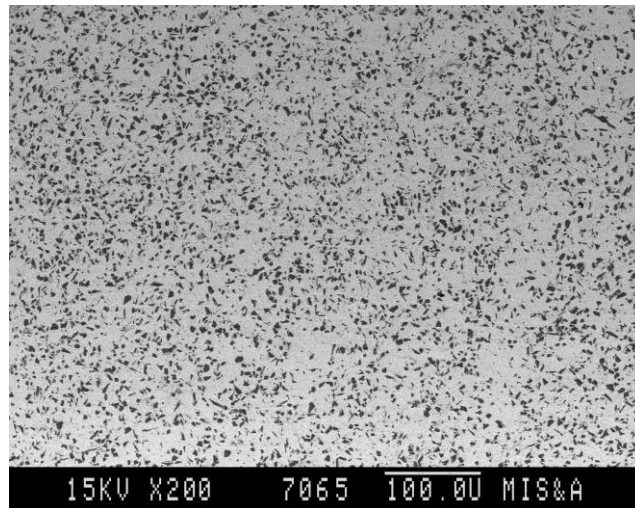
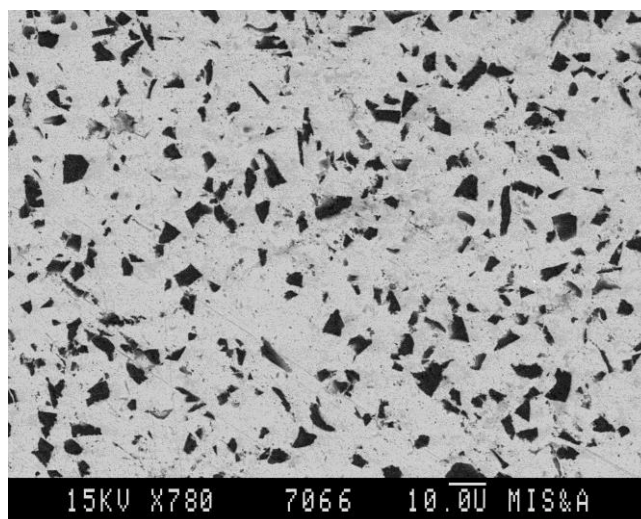


Рисунок 3.21 - Граница раздела частица-матрица в процессе роста зерен



а



б

Рисунок 3.22 – Равномерное распределение упрочняющих частиц в матрице

Металло - матричные композиты с медной матрицей. Значительный интерес представляют ММК на базе меди и медных сплавов, в том числе упрочненные частицами карбида кремния [85-87]. Основная идея исследований – использовать высокую активность материала в наносостоянии для улучшения связи матрица - упрочняющая частица на границе раздела.

Для исследований применяли нанопорошок меди со средним размером частиц 70 нм и порошок карбида кремния с размером частиц 10 мкм. Нанопорошок получали методом взрыва проволоки, его смешивали с порошком карбида кремния в гексане, который служил консервантом. Далее гексан удаляли при вакуумировании и полученную смесь компактировали с использованием магнитно - импульсного прессования в образцы диаметром 15 мм высотой 15-20 мм. Полученный материал изучали при помощи оптического, электронного сканирующего и электронного трансмиссионного микроскопов.

Исследования показали, что каждая технологическая операция важна для получения качественного материала. Нанопорошок образует агломераты. Перед смешиванием необходимо обработать его в диспергаторе и смешивание также проводить в диспергаторе. Недостаточное время обработки приводит к образованию в материале зон, в которых отсутствуют частицы карбида кремния (Рисунок 3.23).

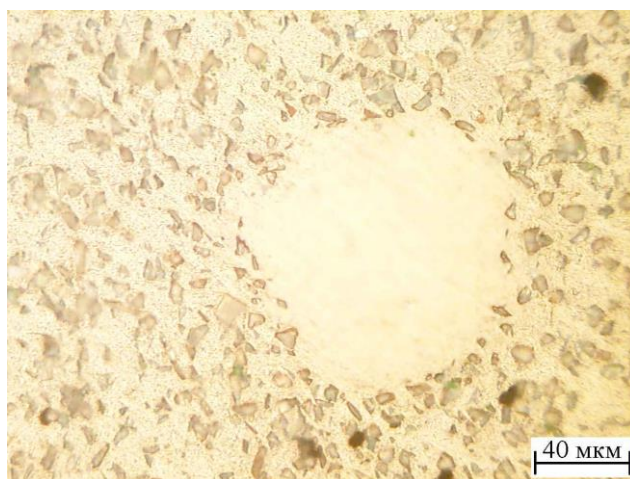


Рисунок 3.23 - Зоны без частиц карбида кремния – результат некачественного перемешивания

При соблюдении рациональных режимов разработанный способ позволяет получать равномерное распределение частиц кремния по сечению образца при полном отсутствии каких-либо дефектов (Рисунок 3.24). Исследования структуры методами просвечивающей электронной микроскопии показали, что между матрицей и частицами карбида кремния существует плотный контакт без наличия каких-либо дефектов, что должно обеспечивать высокий уровень свойств материала (Рисунок 3.25)

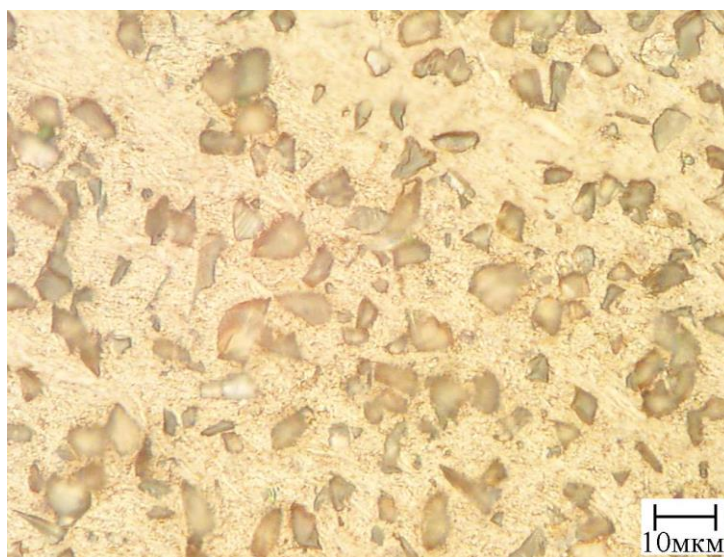


Рисунок 3.25 - Равномерное распределение частиц карбида кремния в медной матрице



Рисунок 3.25 - Граница раздела медная матрица – частица карбида кремния

Структура матрицы претерпевает следующие изменения. В исходном состоянии наночастицы меди имеют сферическую форму, после компактирования происходит рост зерна до 500 нм по механизму собирательной рекристаллизации (Рисунок 3. 26). Исследования показали возможность и перспективность получения металл - матричных композитов разработанными способами.

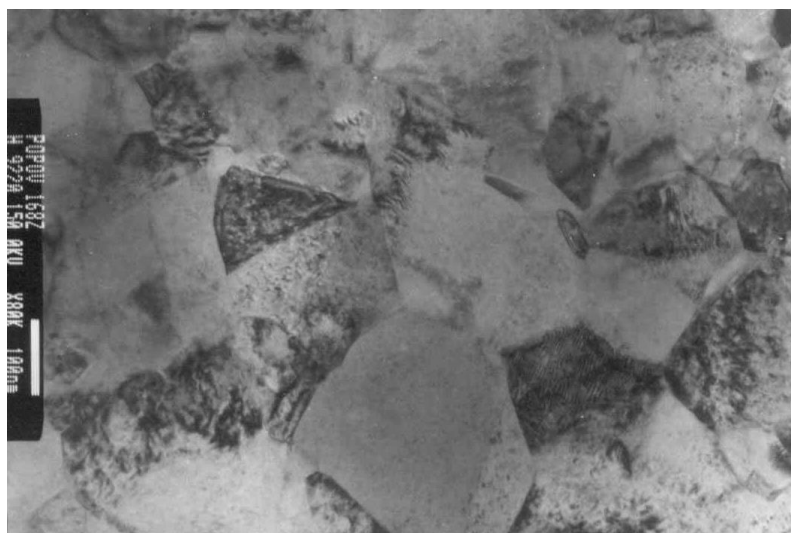


Рисунок 3.26 - Структура медной матрицы после компактирования

Глава 4 Разработка и исследование способов получения гранул металломатричных нанокомпозитов с применением механического легирования

В данной главе описана разработка металломатричных композитов с наноразмерными упрочняющими частицами с применением метода механического легирования. Для матрицы применяли алюминиевые, медные, цинковые и никелевые сплавы. В качестве упрочняющих частиц применили наноалмазы и луковичнообразные углеродные наночастицы, карбид кремния, оксид кремния (в различных формах), оксид алюминия, карбид вольфрама.

4.1 Разработка и исследование способов механического легирования для получения гранул металломатричных композитов с наноразмерными упрочняющими частицами

4.1.1 Разработка способов механического легирования для получения металломатричных композитов

На начальном этапе провели исследование процесса механического легирования. Механическое легирование является перспективным способом получения композиционных материалов. Компоненты композиционного материала загружают в барабаны планетарной мельницы и осуществляют совместную обработку в течение определенного времени. В результате чередующихся процессов разрушения и сварки обрабатываемых частиц образуются гранулы. Их форма и морфология поверхности определяется этими процессами, которые, в свою очередь, определяются свойствами материала. В работе проведено исследование процессов формообразования гранул. Для этого применили смесь частиц меди М1 и латуни Л62. Из-за различия в цвете при исследовании частиц методами оптической микроскопии легко отличить такие частицы друг от друга, то есть проследить формоизменение частиц при обработке

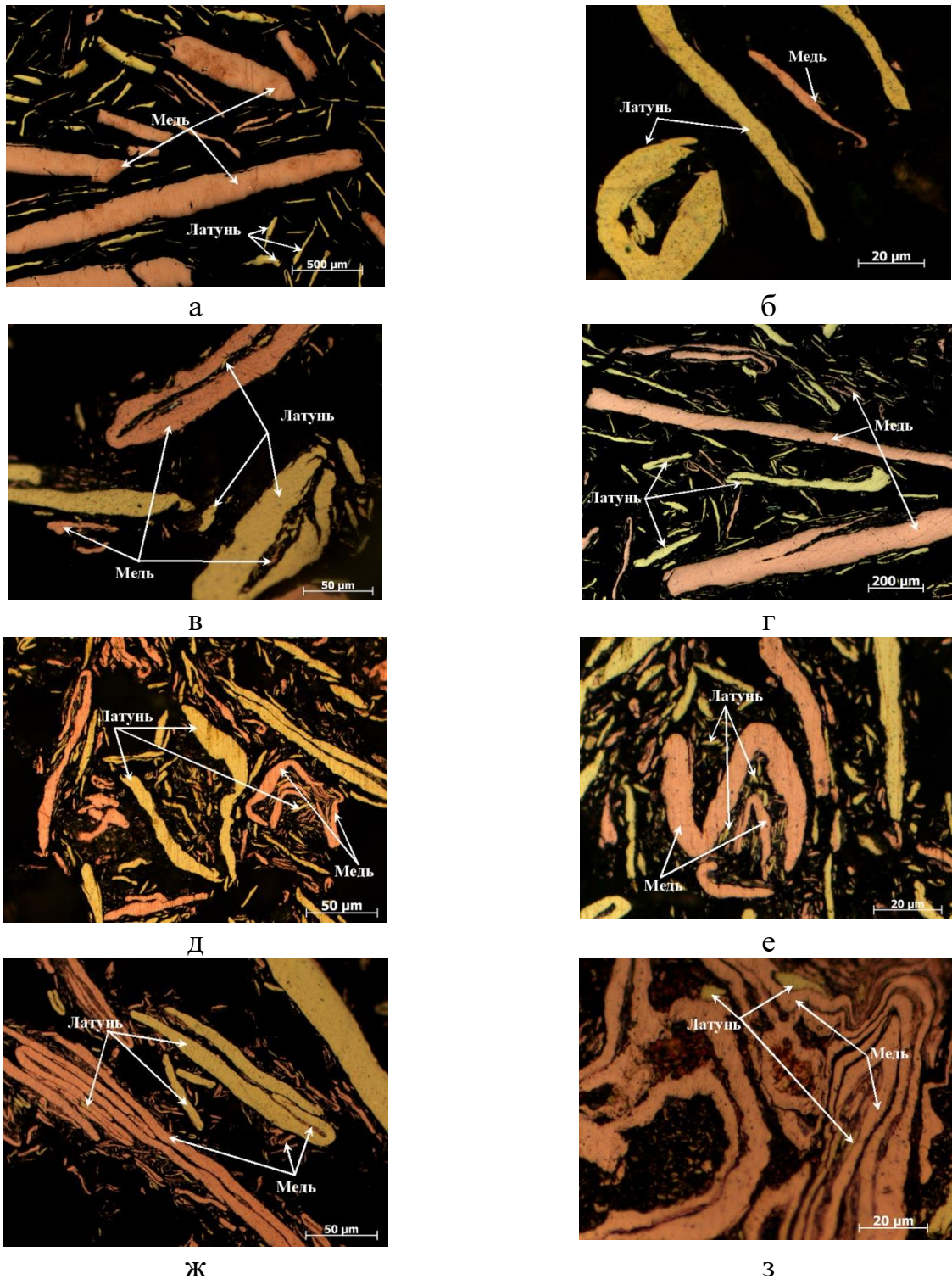
в планетарной мельнице. В смесь медного и латунного порошков добавили 20 % (объемных) наноалмазов (L62+Cu+20 % НА). После обработки в планетарной мельнице в течение 15, 30, 45, 60, 90 и 100 мин проводили отбор проб из барабанов.

Для исследования структуры гранул композиционного материала изготавливали специальные образцы. Для этого в металлическую обойму высотой 10 мм засыпали смесь гранул композиционного материала с порошком акрилоксида в соотношении 1:1 и заливали растворителем-отвердителем. Смесь затвердевала в обойме при комнатной температуре, после чего полученные образцы шлифовали и полировали на водной суспензии Cr_2O_3 . Исследования структуры проводили на световом микроскопе Axiovert 200M MAT (Carl Zeiss, Германия). Для оценки параметров структуры делали снимки с наиболее типичных участков образцов. По структуре с использованием специального пакета программ для количественной металлографии AxioVision Rel. 4.5 оценивали изменение размера и формы гранул композиционного материала в процессе обработки в мельнице. В качестве характеристики размера определяли площадь металлических частиц. Для оценки формы гранул материала использовали коэффициент вытянутости или отношение Фере (Feret ratio) – Φ . Этот параметр рассчитывается по формуле:

$$\Phi = \frac{F_{\min}}{F_{\max}}, \quad (4.1)$$

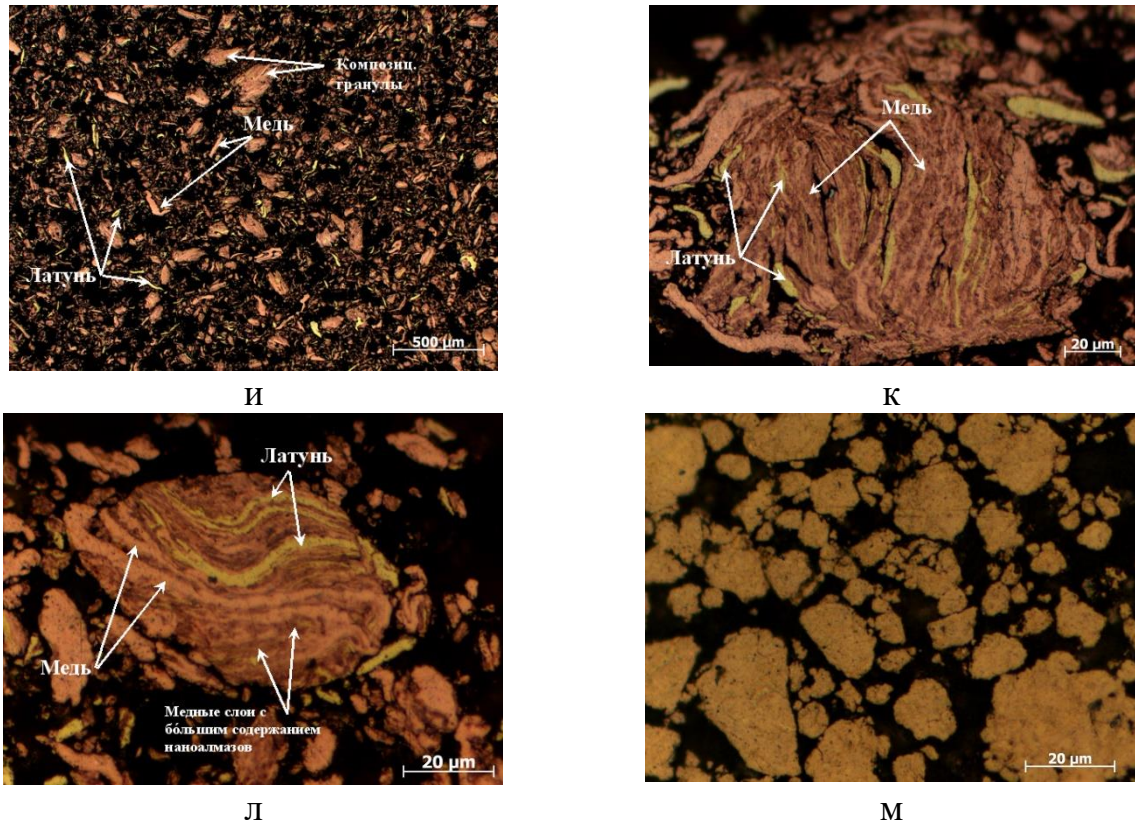
где F_{\min} и F_{\max} – соответственно минимальный и максимальный диаметр Фере, т.е. минимальная и максимальная длина возможных проекций частицы на произвольную ось. Чем ближе значение Φ к единице, тем ближе форма частицы к сферической.

После 15 мин обработки (Рисунок 4.1а, б) значительных изменений в форме частиц не наблюдается, только отдельные частицы подвергаются деформации. Исходные металлические частицы, обладающие высокой пластичностью, представляют собой отдельные плоские чешуйки, размеры которых в двух направлениях значительно больше размера в третьем направлении.



а, б – после 15 мин; в, г – после 30 мин; д, е – после 45 мин; ж, з – после 60 мин; и, к, л – после 90 мин; м – после 100 мин

Рисунок 4.1 - Структура гранул композиционного материала «L62+Cu+20%HA» после различного времени обработки в планетарной мельнице



а, б – после 15 мин; в, г – после 30 мин; д, е – после 45 мин; ж, з – после 60 мин; и, к, л – после 90 мин; м – после 100 мин

Продолжение Рисунка 4.1 - Структура гранул композиционного материала «L62+Cu+20%HA» после различного времени обработки в планетарной мельнице

После 30 минут совместной обработки (Рисунок 4.1в, г) деформация частиц становится заметной, но параметр Φ составляет величину всего около 0,3 (Рисунок 4.2). Длина таких медных чешуек достигает 2000 мкм, толщина – 100 мкм; длина частиц латуни ~ 500 мкм, толщина до 50 мкм. Средняя площадь металлических частиц составляет 1350 мкм².

После 45 минут обработки (Рисунок 4.1д, е) начинается наслаивание разнородных чешуек и их скручивание в неплотные гранулы, при этом каждая металлическая частица сохраняет свою индивидуальность. Размеры частиц уменьшаются. Изогнутые чешуйки меди имеют длину ~ 1500 мкм и толщину ~ 30 мкм, отдельные частицы сохраняют поперечный размер на уровне 100 мкм. Частицы латуни уменьшаются в длине до ~300 мкм и толщине до ~15 мкм.

Следующие 15 минут обработки (Рисунок 4.1ж, з) приводят к большему сближению медных и латунных частиц и уплотнению формирующихся гранул. Начинает появляться слоистая структура. Слоями могут быть как чисто металлические участки, так и более темные участки металла, содержащего частицы наноалмазов. При этом средний размер чешуек меняется слабо.

После 90 минут обработки (Рисунок 4.1и, к) гранулы материала приобретают более равноосную форму ($\Phi=0,55$) (Рисунок 4.2), их площадь уменьшается до 530 мкм^2 . Внутри этих гранул наблюдается композитная структура: чередование плотно сваренных слоев исходных компонентов – меди и латуни. Толщина слоя в таких гранулах составляет от 1 до 15 мкм. Изменение формы и размеров гранул хорошо видно при сравнении Рисунка 4.1а с Рисунком 4.1и. Однако, наряду с округлыми композитными гранулами обнаруживаются фрагменты исходных чешуеобразных частиц, не претерпевших сваривания, максимальной длиной до 200 мкм.

После 100 минут обработки (Рисунок 4.1л, м) все гранулы материала приобретают компактную равноосную форму ($\Phi=0,66$) (Рисунок 4.2) и имеют средний размер 165 мкм^2 . Структура гранул композиционного материала полностью гомогенна, исходные компоненты неразличимы. Непровзаимодействовавшие между собой частицы меди и латуни отсутствуют.

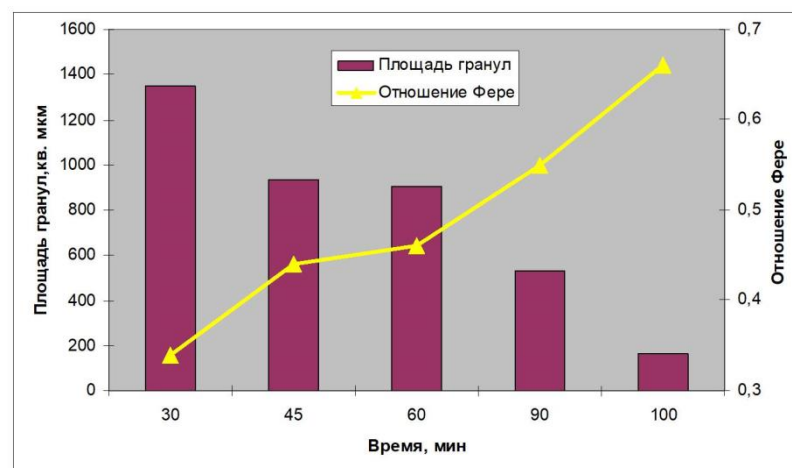


Рисунок 4.2 - Зависимость площади и отношения Фере гранул композиционного материала от времени обработки в мельнице

Методом рентгеновской дифрактографии в монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении исследовали фазовый состав (на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker) порошков после обработки в течение различных промежутков времени. Рентгеновская дифрактометрия подтвердила результаты исследований, полученных методами оптической микроскопии. На Рисунке 4.3 представлены дифрактограммы смеси гранул композита «L62+Cu+20%HA» после 30 мин (кривая №1 черного цвета) и после 100 мин обработки (кривая №2 зеленого цвета) в планетарной мельнице. Установлено, что после 30 минут обработки происходит некоторый сдвиг дифракционных отражений исходных компонентов - меди и латуни, что связано с изменением величин параметров кристаллической решетки. Однако, пики, соответствующие исходным компонентам, видны отчетливо (на Рисунке 4.3 дифракционное отражение меди помечено цифрой 1, латуни – 2). После 100 минут обработки дифракционные отражения меди и исходной латуни исчезают, появляется один новый пик, соответствующий одной фазе (латуни нового состава).

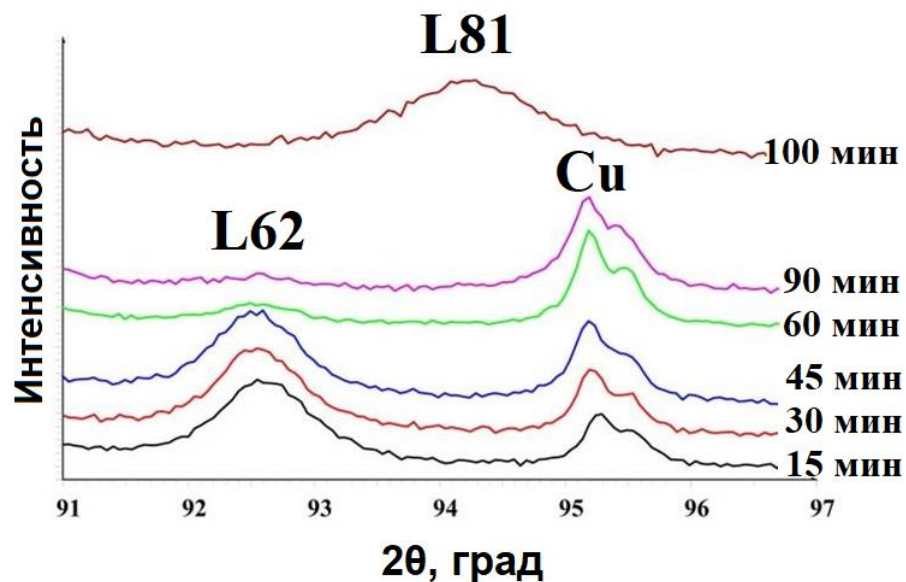


Рисунок 4.3 - Дифрактограммы образцов после различного времени обработки

Полученная при данном исследовании картина является характерной для процессов механического легирования порошковых смесей любых составов,

может меняться только время протекания этапов развития структуры в зависимости от свойств компонентов.

Исследования по разработке композиционных материалов методом механического легирования проводили в мельницах планетарного типа с применением в качестве размольного технологического инструмента как шаров, так и квазицилиндрических мелющих тел. Энергонапряженность таких установок превосходит энергонапряженность гравитационных шаровых мельниц на 2-3 порядка. Воздействие больших инерционных сил на мелющие тела и обрабатываемый материал значительно сокращает время размола, а в некоторых случаях только применение таких установок позволяет получить композиционный материал.

4.1.2 Разработка металломатричных композитов с упрочняющими частицами карбида кремния, оксида кремния, бороводородных соединений

4.1.2.1 Применение частиц карбида кремния для упрочнения металлической матрицы

На первой стадии исследования был изучен механизм образования композиционного материала на примере состава «алюминиевый сплав – микрочастицы карбида кремния». Подробное описание представлено в Приложении Г. В качестве объектов для исследования выбрали композиционные материалы на основе алюминиевых сплавов, упрочненные частицами карбида кремния с объемной долей 18 % (20 масс. %) (Таблица 4.1).

Матричные сплавы выбрали для исследования влияния химического и фазового состава сплавов на формирование структуры композиционных материалов в процессе механического легирования. Сплав АК12М2 является промышленным термически упрочняемым сплавом системы Al–Cu–Mg, предназначенным для получения деформируемых полуфабрикатов. Структура его в закаленном состоянии является однофазной и содержит только алюминиевый твердый раствор. При старении пересыщенный медью и магнием алюминиевый твердый раствор распадается с выделением фазы CuAl_2 .

Таблица 4.1 - Состав исследованных композиционных материалов на основе алюминия

Композит	Содержание компонентов, масс. %							
	Zn	Mg	Cu	Si	Mn	Fe	Ni	SiC
AK12M2-1	0,24	0,2	2,2	12,1	0,3	0,77	0,05	20
Д16-2	0,15	1,5	4,41	0,39	0,69	0,42	-	20

Сплав Д16 является промышленным литейным сплавом. Даже в закаленном состоянии, кроме алюминиевого твердого раствора, он содержит большое количество хрупких и твердых фаз: Si, $Al_{15}Si_2(FeMn)_3$, $Al_8Si_6FeMg_3$, Al_2Cu , Mg_2Si , Al_5FeSi и других.

В качестве исходных компонентов для получения композиционных материалов использовали частицы матричных сплавов с размером 2-5 мм и частицы карбида кремния двух размеров - 40 и 5 мкм, которые по данным рентгеновского фазового анализа имели, в основном, структуру α -SiC. Композиционные материалы получали методом механического легирования в планетарных мельницах нескольких типов. Например, в планетарном активаторе «Гефест-11-3» (аналогичен МАПФ-1), на котором были смонтированы барабаны с квазицилиндрическими мелющими телами из стали ШХ15, полезный объем барабанов составлял 284 см³. Отношение массы мелющего тела к массе обрабатываемого материала составляло 7:1. Скорость вращения водила составляла 600 об/мин. Энергонапряженность этой установки (до 10 кВт/дм³), превосходит энергонапряженность гравитационных шаровых мельниц на 2-3 порядка. Воздействие больших инерционных сил на мелющие тела и обрабатываемый материал значительно сокращает время размола. Механическое легирование проводили в среде аргона. В планетарных мельницах типа МАПФ-1 применяли в качестве мелющих тел также и шары.

Применяли также планетарную мельницу АГО-2У с барабанами объемом 160 см³ из стали ШХ15. В качестве мелющих тел применяли шары из стали ШХ15 диаметром 6,6 мм. Отношение массы шаров к массе обрабатываемого материала

составляло 10:1. Скорость вращения водила составляла 1200 об/мин. Так как в данных установках применяется интенсивное охлаждение и смазка барабанов проточной водой, значительно увеличивается степень активации обрабатываемых веществ из-за замедления процессов возврата и подавления фазовых превращений.

В качестве исходного материала для диспергирования использовали стружку алюминиевого сплава, полученную размолотом в течение 2 мин. Размер порошинок матричных сплавов после предварительного размола составлял 0,5-3,0 мм. После предварительного измельчения готовили навески для получения дисперсно-упрочненного композиционного материала из расчета 160 г на один барабан, которые подвергали отжигу в вакуумном сушильном шкафу при температуре 110 °С для удаления влаги. Материал обрабатывали в планетарном активаторе в среде аргона; для этого барабаны предварительно вакуумировали в течение 30 мин и заполняли аргоном на специальной установке.

Длительность обработки порошковых смесей в планетарном активаторе изменяли в пределах 30-120 мин. В случае обработки с крупнодисперсным карбидом SiC^{40} механоактивация приводила к налипанию всего обрабатываемого материала на мелющие тела, тогда как при обработке с мелкодисперсным карбидом SiC^1 после обработки удавалось извлечь достаточное (около 10 г) количество порошка. На Рисунке 4.4 показаны фотографии мелющих тел (шаров) до обработки и после обработки в течение двух часов смесей АК12М2+20 вес % SiC^{40} и АК12М2+20 вес % SiC^1 . Поверхность исходных шаров гладкая, блестящая. Поверхность шаров, с помощью которых обрабатывали смесь АК12М2+20 вес % SiC^1 , шероховатая, покрытая тонким слоем порошка. Шары, с помощью которых обрабатывали смесь АК12М2+20 вес % SiC^{40} , сильно увеличены в размерах по сравнению с исходными за счет налипания на них обрабатываемого материала, их характерный диаметр составляет 8,0 мм, в то время как исходный диаметр равен 6,6 мм. Поверхность шаров, использованных для обработки смеси АК12М2+20 вес % SiC^{40} , гладкая и блестящая. Полученные результаты позволяют сделать

вывод о предпочтительности использования мелкодисперсного карбида кремния для получения металломатричных композитов путем механического сплавления.

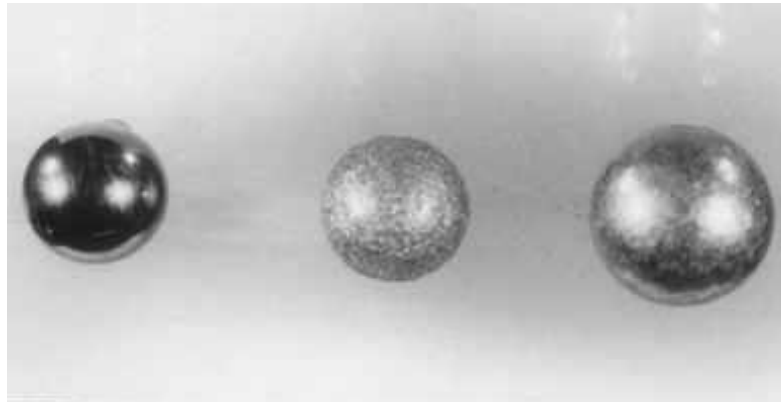
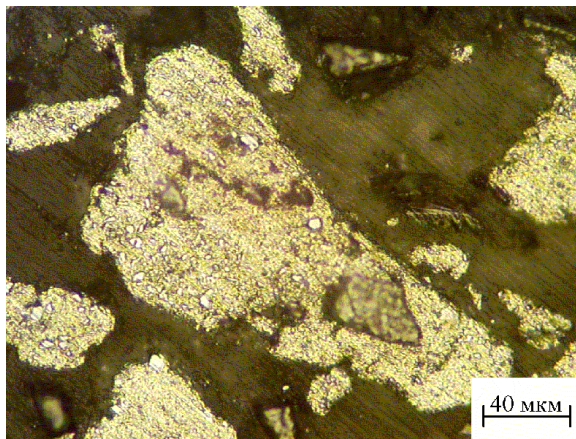


Рисунок 4.4 - Вид шаров после обработки в планетарной мельнице: справа – повышенное налипание

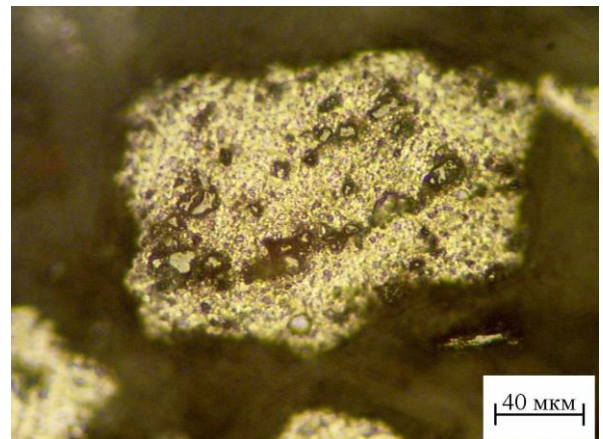
Исследование структуры поверхности и внутреннего строения получаемых при механическом легировании гранул проводили на разных стадиях обработки в мельнице. При совместной обработке матричных и керамических частиц в планетарной мельнице, под воздействием ударно-истирающих нагрузок происходят следующие структурные превращения. После обработки в течение 30-60 мин частицы карбида кремния (исходный размер 40 мкм) постепенно измельчаются до среднего размера менее 3 мкм. При этом матричные частицы алюминиевых сплавов измельчаются до 10-250 мкм и приобретают более компактную округлую форму. Практически одновременно с независимым измельчением частиц матрицы и керамических частиц SiC происходит процесс внедрения последних в вязкую алюминиевую матрицу. В результате этого матричные частицы перерезаются и еще более измельчаются. В целом на начальном этапе обработки структура гранул неоднородна. Практически каждая гранула состоит из неплотно сварившихся между собой кусочков матричных частиц с внедренными в них частицами карбида кремния (Рисунок 4.5). Кроме того, в структуре такой порошковой смеси присутствуют отдельные частицы

матричных сплавов и карбида кремния, еще не принявшие участия в процессе механического легирования.

С увеличением времени обработки состояние порошковой смеси постепенно меняется, структура гранул становится более однородной; постепенно исчезают непрочные взаимодействия матричных и керамических частиц. В результате постоянного чередования процессов внедрения керамических частиц в алюминиевую матрицу, наслаивания гранул одна на другую и сварки между собой в процессе механического легирования в гранулах происходит формирование слоистой структуры, для которой характерно чередование зон с сильно различающимся количеством и равномерностью распределения упрочняющих частиц.



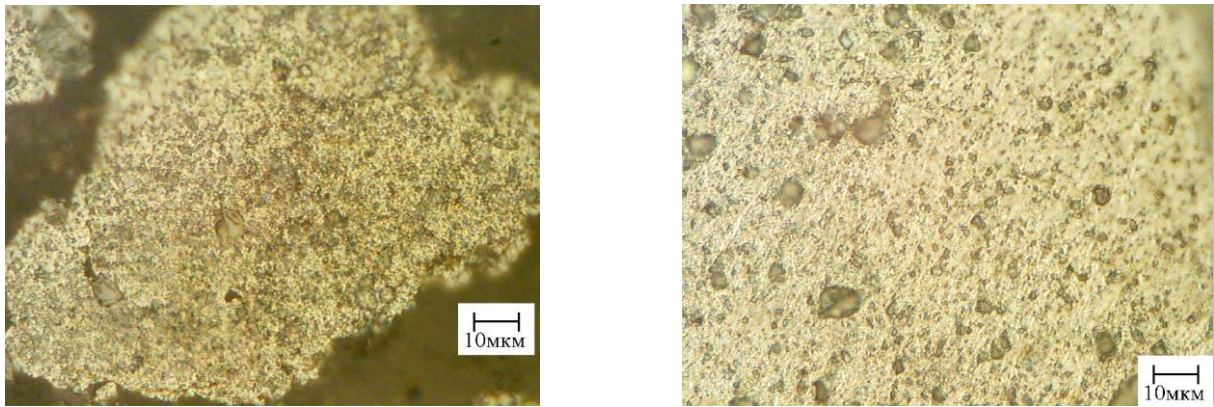
а



Б

Рисунок 4.5 - Структура гранул композиционного материала АК12М2+18 % SiC (исходный размер частицы 40 мкм) после 30 мин (а) и 60 мин (б) обработки в планетарной мельнице

Дальнейшее увеличение времени обработки в мельнице способствует постепенному исчезновению слоистого характера структуры, гранулы становятся более компактными, с равномерно распределенными в них дисперсными частицами карбида кремния (Рисунок 4.6) При этом увеличение времени обработки в мельнице снижает вероятность обнаружения в структуре гранул зон, не содержащих частицы SiC.



а

б

а) АК12М2+18% SiC; б) Д16+18% SiC

Рисунок 4.6 – Структура гранул композитов (исходный размер частиц 40 мкм) после 120 мин обработки

Важно отметить, что на процессы измельчения частиц карбида кремния и их равномерного распределения в матрице значительно влияет исходная дисперсность частиц. Так, в композиционных материалах на основе обеих систем с исходными 40 мкм частицами 30 мин обработки является очень малым временем. В структуре гранул видны редко расположенные грубые частицы SiC, кроме того, в значительном количестве наблюдаются отдельные частицы матрицы и SiC. При этом для композиционных материалов, легированных исходными частицами размером 5 мкм, 30 мин обработки в планетарной мельнице оказываются очень эффективными. А после 60 мин обработки достигается практически однородная структура (Рисунок 4.7). Значительное диспергирование исходных 40 мкм частиц и их однородное распределение в матрице достигается после 120 мин обработки в планетарной мельнице. В обоих композиционных материалах даже после 120 мин обработки в структуре сохраняется некоторое количество частиц с размером более 10 мкм. При таком способе получения композиционных материалов линейные размеры значительной части частиц карбида кремния становятся наноразмерными. Для исследования наночастиц применили просвечивающую электронную микроскопию. Результаты приведены в разделе, посвященном исследованию структуры консолидированных образцов. Однако получить наноразмерное состояние всех упрочняющих частиц не удастся.

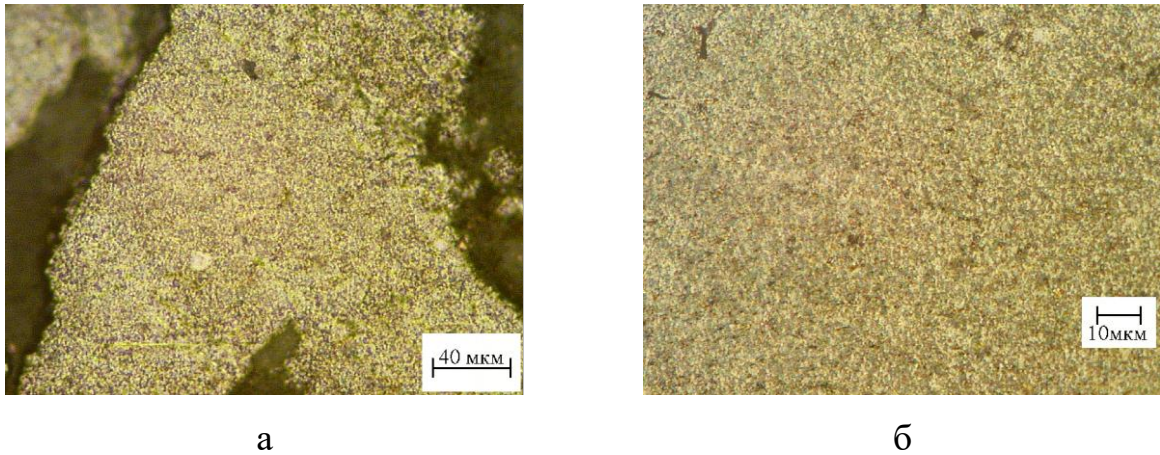


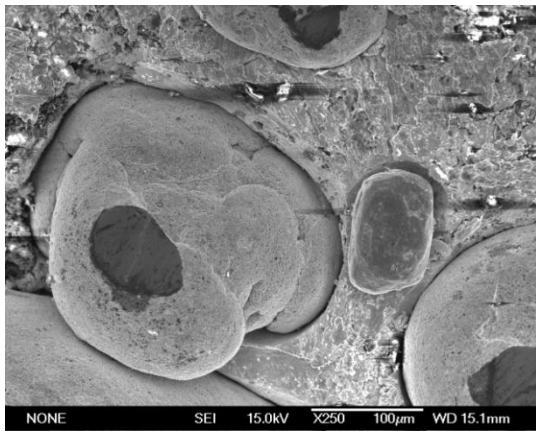
Рисунок 4.7 Структура гранул композиционного материала АК12М2+18% SiC (исходный размер частицы 5 мкм) после 60 мин обработки в планетарной мельнице

4.1.2.2 Применение частиц оксида кремния и бороводородных соединений в качестве упрочняющих частиц

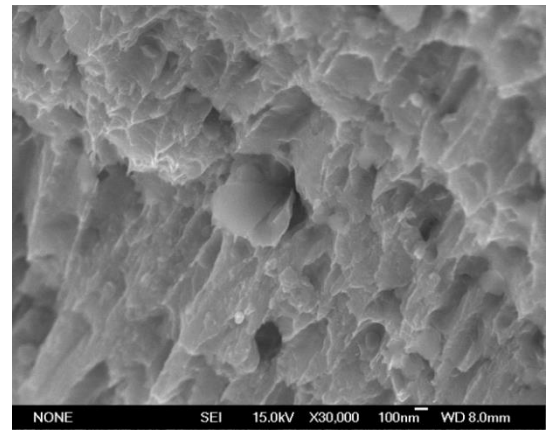
В работе были проведены исследования по получению композитов с другими видами упрочняющих частиц. Гранулы образуются в результате чередующихся процессов разрушения и сварки обрабатываемых частиц. Поэтому их форма и морфология поверхности определяется этими процессами, которые, в свою очередь, определяются свойствами материала. На Рисунках 4.8-4.10 представлены общие виды и морфология поверхности гранул с различными упрочняющими частицами. Морфология поверхности гранулы говорит о пластичности материала.

Полученные гранулы композиционных материалов были разрезаны ионным пучком для исследования структуры. Рисунок 4.11 демонстрирует эти структуры.

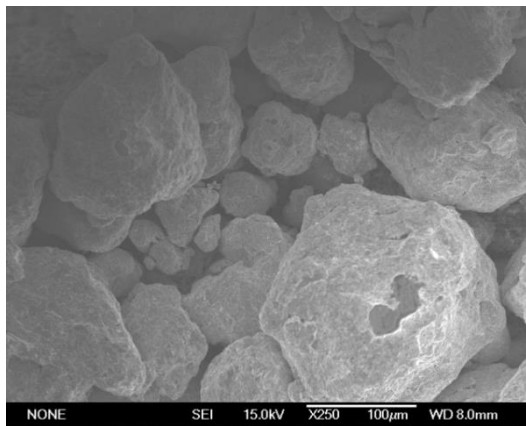
Частицы диатомита в своей массе разбиваются на более мелкие фрагменты, не превышающие 100 нм. Однако некоторое количество более крупных частиц остается. Структура гранул характеризуется равномерным распределением частиц, которые имеют плотный контакт с матрицей (Рисунок 4.11а). Равномерного распределения и, главное, измельчения агломерированных частиц



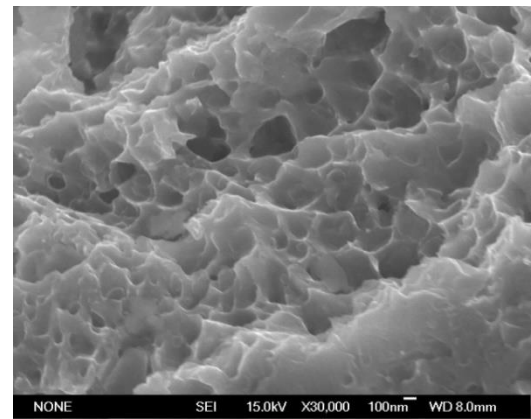
а



Б



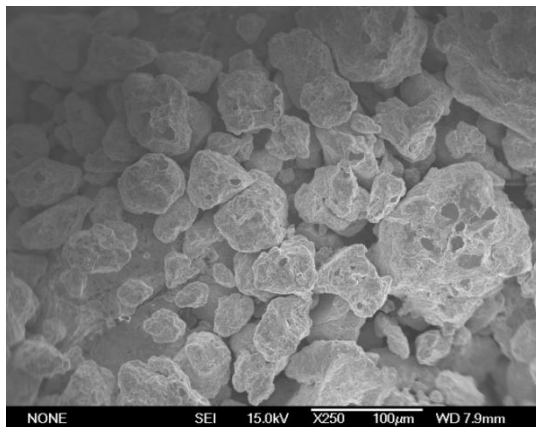
в



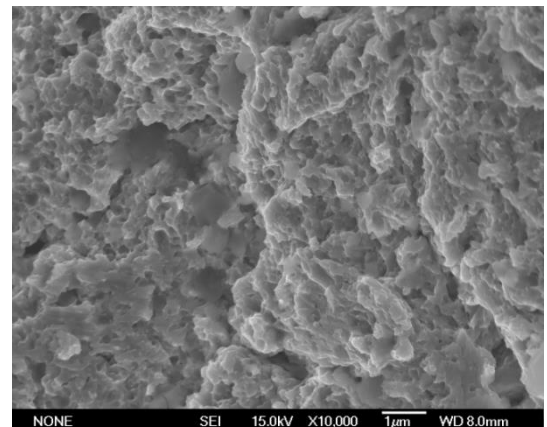
Г

а) и б) содержание диатомита 5 %; в) и г) содержание диатомита 10 %

Рисунок 4.8 - Внешний вид гранул и морфология поверхности гранул «медь – диатомит»



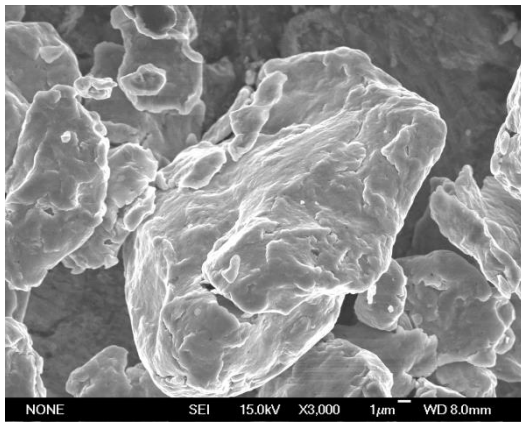
а



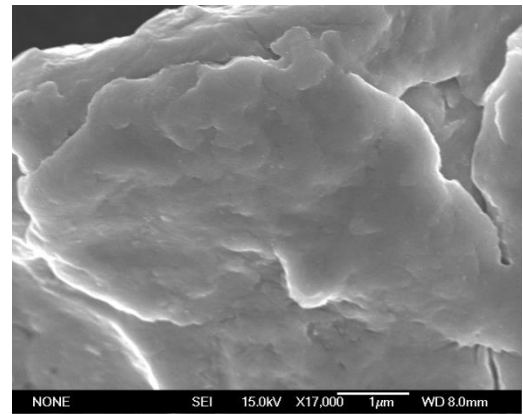
Б

а) x200; б) x8000

Рисунок 4.9 - Внешний вид гранул «медь - nanoSiO_2 »



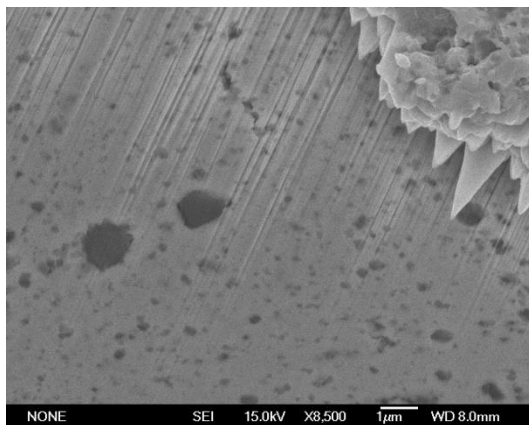
а



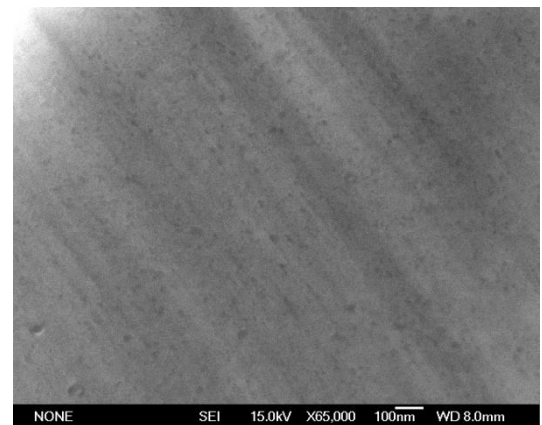
б

а)х2000; б)х14000

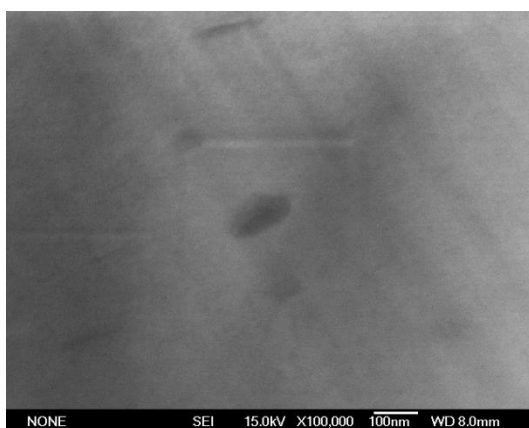
Рисунок 4.10 - Внешний вид гранул «медь – бороводородные соединения»



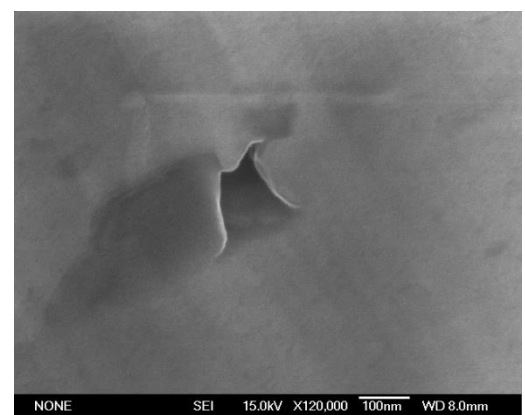
а



б



в



г

а) диатомит, б) нанокислота кремния, в) и г) бороводородные соединения

Рисунок 4.11. Структура гранул композиционных материалов на основе меди с упрочняющими частицами

оксида кремния удалось добиться только обработкой в мельнице при времени более 90 мин (Рисунок 4.11б). Эти наночастицы не подвергаются раздроблению. Исследование поверхности и поперечных сечений гранул с бороводородными частицами (Рисунок 4.11в и г) указало на то, что бороводородные соединения в процессе механического легирования измельчаются настолько, что трудно различимы даже при увеличениях в 100000 раз. Наибольший размер отдельных частиц не превышает 100 нм. Однако вследствие низкой твердости этих соединений они располагаются в основном на поверхности гранул. Это приводит к снижению свариваемости гранул при увеличении содержания бороводородных соединений в композиции, к появлению пор и даже микротрещин.

Отдельной частью исследования являлось изучение способов получения композитов с наноалмазными упрочняющими частицами. В Главе 2 указано, что эти частицы имеют, в основном, размер 4-6 нм.

4.2 Разработка композиционных материалов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами

В работе была исследована возможность получения композиционных материалов с наноалмазными упрочняющими частицами. Существует мнение, что внесение алмазных частиц в алюминиевую матрицу приводит к резкому снижению механических свойств. В.А.Зайцевым показано, что применение обычных способов порошковой металлургии (смешивание порошков и последующее спекание) для получения композиционных материалов с алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами приводит к незначительному увеличению прочностных показателей только при добавлении 1-2 % (масс) наноалмазных порошков, дальнейшее увеличение содержания наноалмазов приводит к снижению этих свойств. Стандартные способы порошковой металлургии не позволяют добиться плотного контакта между упрочняющими частицами и матрицей, особенно в случае частиц малых размеров. Для обеспечения плотного контакта эффективным способом является

механическое легирование. В данной работе были проведены исследования по получению композиционных материалов с алюминиевой матрицей и нанодиазными упрочняющими частицами с применением метода механического легирования.

Исследования показали, что механизм внедрения нанодиазных частиц в металлическую матрицу имеет свои особенности и зависит от режимов обработки, формы мелющих тел и количества упрочняющих частиц. Вначале была опробована обработка в гравитационной мельнице. Обработка в течение 84 часов в ней при соотношении массы шаров к массе обрабатываемого материала 5:1 не привела к равномерному распределению нанодиазных частиц в матрице (Рисунок 4.12). Большая часть нанодиазных частиц осталась на поверхности гранул. При этом не все агломераты нанодиазных частиц были раздроблены.

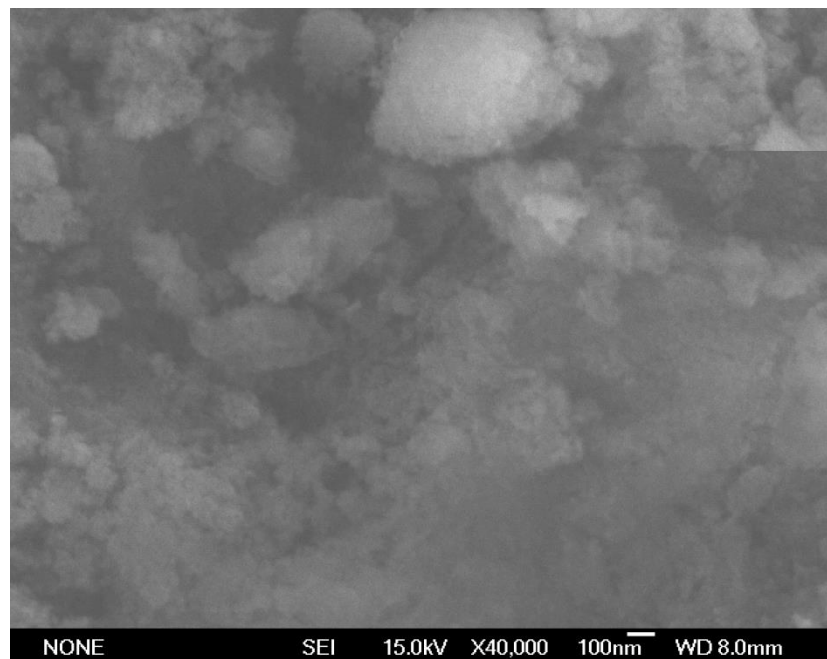


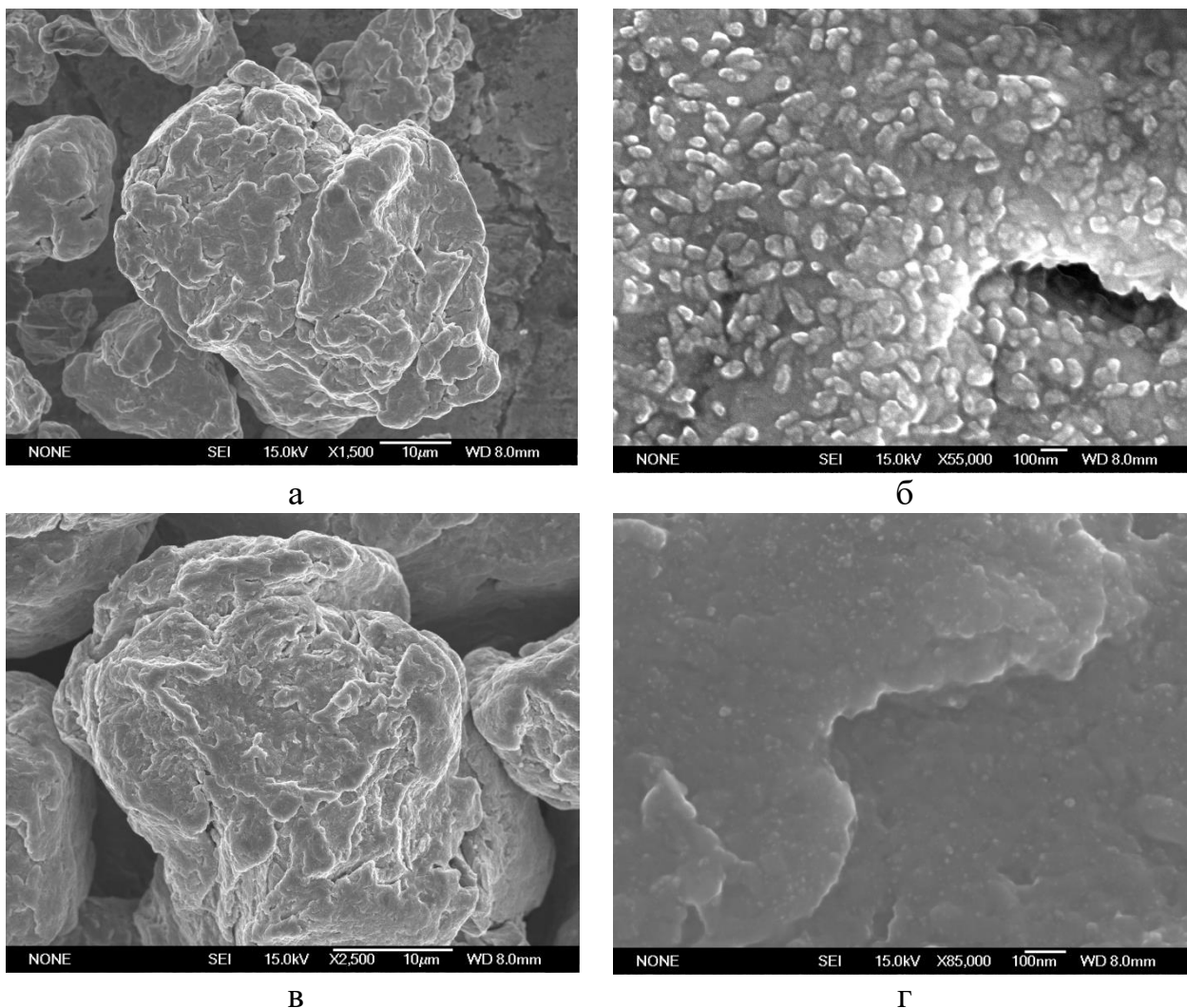
Рисунок 4.12 - Поверхность гранул медных композиционных материалов с нанодиазными упрочняющими частицами после обработки в гравитационной мельнице в течение 84 часов

Дальнейшие исследования проводили с применением планетарных мельниц с технологическим мелющим инструментом в виде шаров и квазицилиндрического мелющего тела (Рисунок 1.15). В качестве матричного сплава были применены

сплавы АК7 и Д16, технически чистый алюминий, медь, латунь, никель. Доля упрочняющих наноалмазных порошков варьировалась от 1 до 40 % (масс). Обработку в планетарной мельнице осуществляли в течение 1-10 часов. Исследование морфологии поверхности гранул показало, что наноалмазные частицы внедряются в металлическую матрицу и имеют с ней плотный бездефектный контакт, что должно привести к упрочнению материала.

Значительное влияние на равномерность распределения упрочняющих частиц оказывает время обработки в планетарной мельнице. Увеличение содержания упрочняющих частиц требует увеличения времени обработки. При обработке в планетарных мельницах были проведены исследования по получению композиционных гранул с различными видами матриц при различном содержании упрочняющих частиц. При содержании наноалмазных частиц до 10 об. % возможно получение равномерного распределения неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице при длительной обработке. Вначале большие агломераты разбиваются на более мелкие (около 100 нм), которые располагаются на поверхности гранул (Рисунок 4.13 а, б). При увеличении времени обработки происходит полное раздробление агломератов и их равномерное распределение в матрице (Рисунок 4.13 в, г).

Исследование структуры получаемых гранул осуществляли при помощи оптической, электронной сканирующей и электронной просвечивающей микроскопии. Исследования показали, что механизм внедрения наноалмазных частиц имеет свои особенности и зависит от режимов обработки, формы мелющих тел и количества упрочняющих частиц. В главе 1 отмечалась, что наноалмазные частицы агломерируются до размеров, превышающих 1 мкм. В случае применения квазицилиндрических мелющих тел при совместной обработке медного порошка и наноалмазных частиц в количестве 5-10 % эти крупные агломераты за короткий промежуток времени разбиваются на очень мелкие агломераты по несколько первичных наноалмазных сферических частиц или даже на отдельные алмазные наночастицы. Из-за высокой твердости эти мелкие агломераты размером до 20-30 нм внедряются в поверхностные слои.



а, б - после 30 мин обработки; в, г - после 90 мин обработки

Рисунок 4.13 - Вид поверхности гранул после обработки в планетарной мельнице

Получаемая при этом «смесь» откалывается от больших частиц меди (Рисунок 4.14а), происходит измельчение порошков. Получающиеся частицы при этом объединяются между собой в гранулы (Рисунок 4.14б), в которые могут попадать и частицы чистой меди, поэтому вначале структура гранул характеризуется значительной неоднородностью (Рисунок 4.14в), а на поверхности многих гранул наблюдается повышенная концентрация наноалмазных агломератов. Однако при увеличении времени обработки вследствие чередования процессов измельчения и сваривания частиц происходит равномерное распределение наноалмазных частиц в медной матрице, на поверхности гранул повышенной концентрации наноалмазных частиц уже не наблюдается.

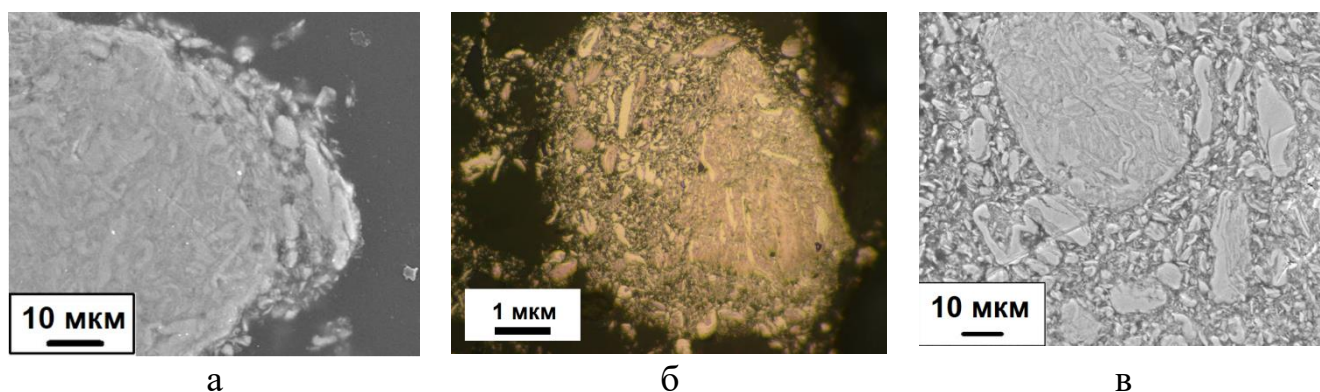


Рисунок 4.14 – Формирование неоднородности структуры на первом этапе формирования гранул композита «медь – наноалмазы» (после 20 мин обработки)

Для подтверждения равномерного распределения наноалмазных частиц в матрице провели следующее исследование. Несколько гранул полученного материала разрезали ионным пучком. Такая методика позволила с уверенностью гарантировать, что полученная на срезе гранулы картина полностью соответствует реальной ситуации и никакого изменения распределения упрочняющих частиц в процессе приготовления объектов для исследования не происходит. Эти гранулы исследовали при помощи полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа, имеющего высокое разрешение. Рисунок 4.15 демонстрирует, что упрочняющие наноалмазные частицы равномерно распределены по объему гранулы и их размер не превышает 5-10 нм, то есть исходные агломераты размером более 1 мкм практически полностью измельчаются. Такие гранулы подготовлены к дальнейшей обработке, то есть к компактированию.

Время обработки определяет и твердость гранул. На Рисунке 4.16 приведены результаты измерения микротвердости в зависимости от времени обработки в планетарной мельнице с шаровой загрузкой для композитов с различным содержанием наноалмазных частиц.

При увеличении количества наноалмазного порошка более 20 %, особенно при использовании мелющих тел в виде шаров, картина меняется. Истирающее воздействие при применении шаров снижается, а проникновение первых

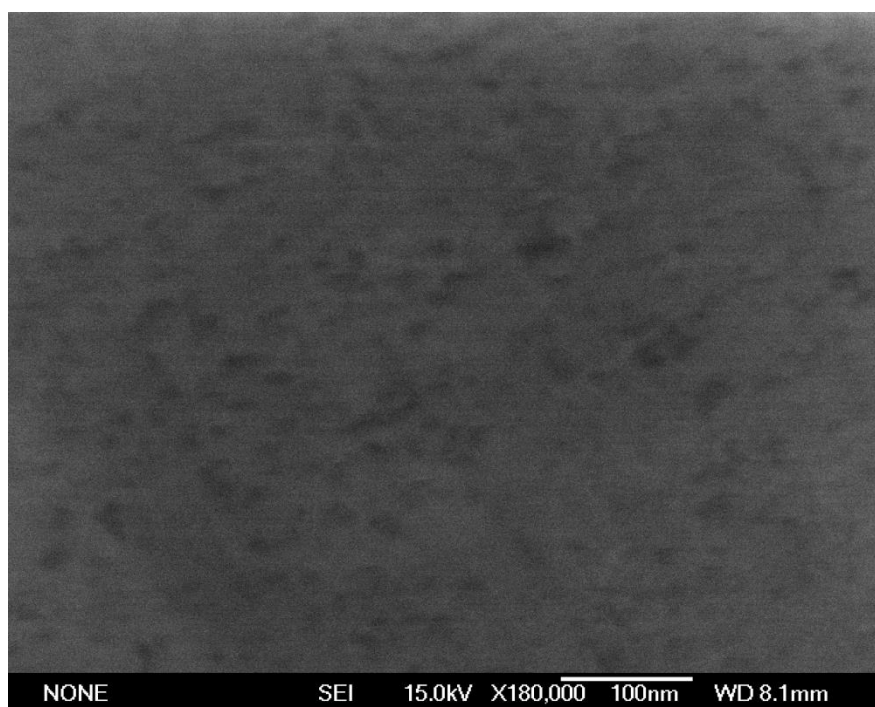


Рисунок 4.15 - Структура гранулы «медь - наноалмазные частицы (5 об.%)» после 120 мин обработки.

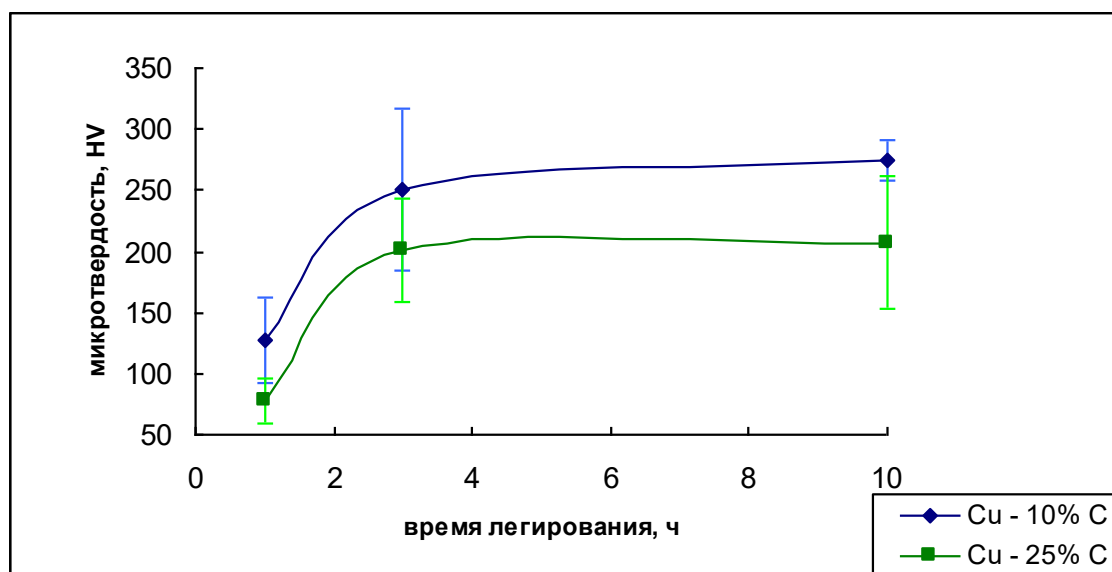


Рисунок 4.16 - Зависимость микротвердости гранул медных композиционных материалов с различным содержанием наноалмазных упрочняющих частиц

наноалмазных частиц повышает твердость гранул, поэтому внедрение остальных наноалмазных частиц внутрь гранул становится затруднительным. При недостаточном времени обработки алмазные наночастицы остаются на

поверхности гранул и даже некоторая их часть остается несвязанной (Рисунок 4.17). Распределение наночастиц при этом становится неравномерным, что затрудняет последующее компактирование и снижает уровень механических свойств.

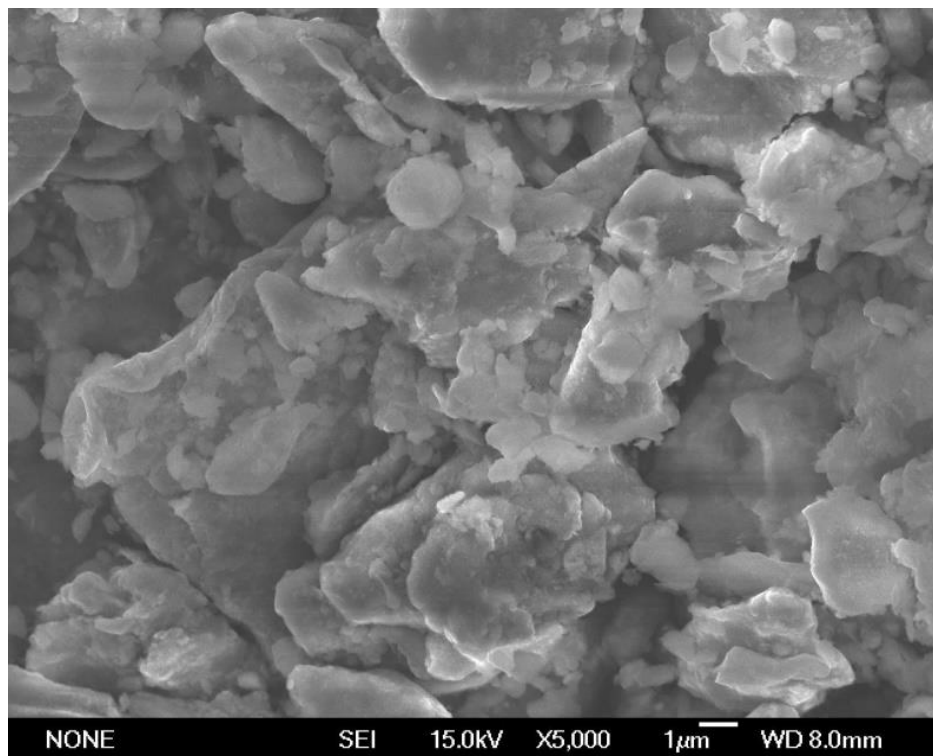


Рисунок 4.17 - Наноалмазы на поверхности обработанной с применением шаров в течение 3 ч гранулы при содержании наночастиц в композиции 30 %

Гранулы композиционных материалов с медной матрицей были исследованы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) по методике Е.А.Скрылевой. Полученные спектры и подробное описание приведены в приложении Д. В Таблице 4.2 представлены исходные данные композиционных материалов и информация о химическом составе на поверхности гранул. Исследования, проведенные при помощи РФЭС, показали, что:

- 1) Увеличение содержания наноалмазных порошков в композите более, чем 20 % приводит к затруднению равномерного распределения упрочняющих частиц в матрице.
- 2) Увеличение времени обработки позволяет повысить равномерность распределения упрочняющих частиц в матрице

3) Увеличение времени обработки не приводит к снижению содержания алмазной фазы, то есть обработка в планетарной мельнице смеси матричных частиц и наноалмазных частиц не приводит к графитизации последних.

4) Метод РФЭС подтвердил, что обработка в гравитационных мельницах не может привести к получению композиционного материала с наноалмазными упрочняющими частицами, так как даже после обработки в течение 84 часов наноалмазные частицы остаются на поверхности медных матричных частиц.

5) Увеличение содержания наноалмазных упрочняющих частиц приводит к появлению в смеси оксидов меди оксида одновалентной меди (заиси меди) Cu_2O в случае доступа воздуха к обработанному порошку.

В результате проведения исследований были разработаны режимы механического легирования для получения гранул композиционных материалов с равномерно распределенными упрочняющими частицами для последующего компактирования.

Интенсивность и продолжительность воздействия технологического инструмента на наноалмазные агломераты в процессе механического легирования определяет процессы их раздробления и равномерного распределения неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице. Увеличение продолжительности механического легирования приводит к большему раздроблению агломератов, но уже после 8-10 часов обработки в случае алюминиевой матрицы происходит образование карбида алюминия. Это нежелательно, так как карбид алюминия выделяется по границам зерен и ослабляет прочность материала. С другой стороны, при высоком содержании наноалмазных упрочняющих частиц происходит повышение прочностных характеристик композита и интенсивности воздействия становится недостаточно для полного раздробления агломератов. В структуре остаются нано- и микро-агломераты (Рисунок 4.18).

Таблица 4.2 - Информация о химическом составе на поверхности порошковых образцов

№ образца	Состав	Время обработки	Атомная концентрация, %					Спектр ВР (энергия связи, погрешность $\pm 0,3$ эВ, интерпретация)			Состояние углерода
			C	O	Cu	Si	N	Cu	Связи O	Связи Si	
1роров	Cu + 20% НА	60 мин	81	10	9	-		932,7 эВ Cu ₂ O/Cu	1. 530,3 эВ O-Cu 2. 531,8 эВ 3. 533,9 эВ		sp ³ - 80-90
2роров (гравит. мельн)	Cu + 20 % НА	84 часов М:Ш – 1:5	92	5,5	0,5		2 %	-	-	-	sp ³ - 85-95
1сис	Cu+35 % НА	3 часа	78	12	10	-		933,2 эВ CuO/Cu ₂ O	1. 530,3 эВ O-Cu 2. 531,8 эВ 3. 532,5 эВ	-	sp ³ - 80-90
2сис	Cu+35 % НА	5 часов	67	16	17	-		933,6 эВ CuO	1. 529,6 эВ O-Cu 2. 532,0 эВ 3. 533,8 эВ	-	sp ³ - 80-90
3сис	Cu+30 % SiO ₂ +5% НА	65 минут	48	33	13	6		933,6 эВ CuO + SiO ₂	1. 529,8 эВ O-Cu 2. 531,5 эВ SiO ₂ - 532,5 эВ	Si-O	sp ³ - 60-70
10сис	Cu + 10% НА	2 часа	90	8	1	1		933,6 эВ CuO	1. 529,6 эВ O-Cu 2. 531,3эВ 3. 533,4 эВ	-	sp ³ - 80-90
30сис	Cu + 30% НА	2 часа	94	4	0,2		1,8			-	sp ³ >90 %

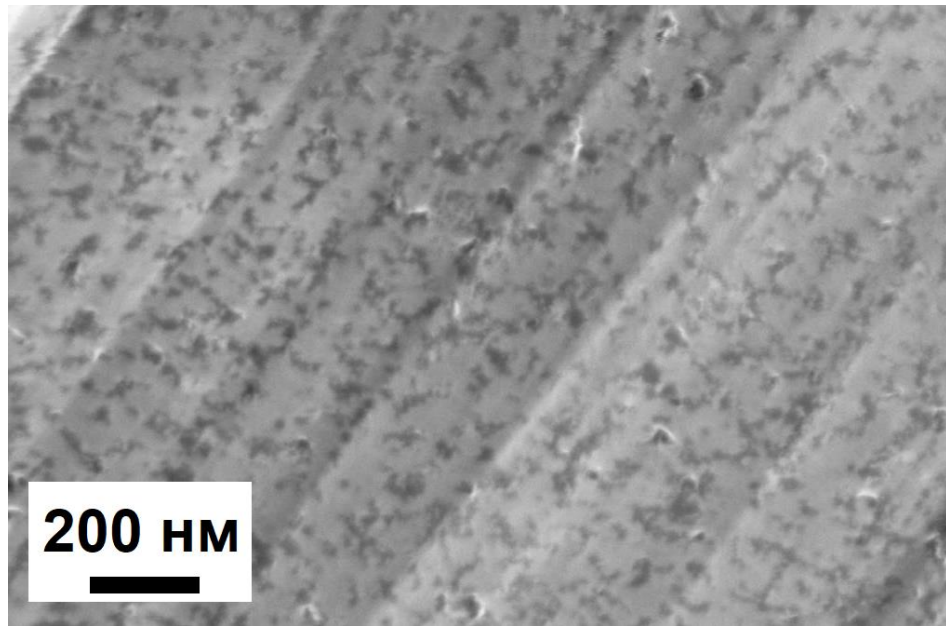


Рисунок 4.18 - Нано- и микро-агломераты наноалмазных частиц в металлической матрице

Для создания дополнительного воздействия на агломераты (для повышения интенсивности обработки) было предложено подбирать состав материала для матрицы таким образом, чтобы в процессе механического легирования происходили фазовые превращения в матрице. Плотности фаз различные. Это приведет к появлению дополнительных микро- и нанодформаций и микронапряжений вокруг микро- и наноагломератов наноалмазов, то есть к дополнительному воздействию на агломераты, что будет способствовать их полному разрушению. Такие технологические приемы позволят получить равномерное распределение неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице.

В Таблице 4.3 представлены составы исходных материалов и технологические схемы для исследования влияния протекания фазовых превращений на раздробление агломератов. Технологические схемы были выбраны из следующих соображений. Одновременная загрузка всех компонентов облегчает обслуживание оборудования при механическом легировании, так как не требуется дополнительно открывать барабаны для помещения туда новой порции компонентов композита. Однако возможно, что в этом случае протекание

фазовых превращений произойдет до раздробления макро-агломератов до нано-агломератов и эффект от дополнительного воздействия на агломераты снизится. Поэтому были предложены также схемы, при которых вначале осуществляют раздробление макро-агломератов (обработка смеси меди с наноалмазами), а затем добавляют второй металл для осуществления протекания фазовых превращений. В этом случае протекание фазовых превращений происходит после того, когда макро-агломераты будут раздроблены. Такая схема облегчает полное раздробление агломератов и равномерное распределение неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице.

Таблица 4.3 – Исходные компоненты, время и технологическая схема обработки

Исходный компонент	Время t и технологическая схема обработки
42,5 % Cu – 42,5 % Al – 15 % ND	Все компоненты загружены одновременно, $t=8$ ч
42,5 % Cu – 42,5 % Al – 15 % ND	Вначале 4 ч обрабатывали смесь «Cu + НА», затем был добавлен Al порошок. Совместная обработка проводилась в течение 1 ч
42,5 % Cu – 42,5 % Al – 15 % ND	Вначале в течение 2,5 ч обрабатывали смесь порошка меди с наноалмазами, затем добавили порошок алюминия и провели совместную обработку еще в течение 2,5 ч
51 % Cu – 34 % Zn – 15 % ND,	Все компоненты загружены одновременно, $t=8$ ч
51 % Cu – 34 % Zn – 15% ND	Смесь «Cu + НА» обрабатывали 2,5 ч. Затем добавили Zn порошок и обрабатывали еще в течение 2,5 ч.

На Рисунке 4.19 представлены рентгенограммы, полученные от гранул композиционных материалов, обработанным по схемам, представленным в Таблице 4.3. Рентгенофазовый анализ показал, что совместная обработка меди,

алюминия и наноалмазов не привела к образованию каких-либо карбидов, но фазовые превращения в системе «алюминий-медь» протекали интенсивно. Матрица композитов, изготовленных из смеси алюминия и меди, содержит незначительное количество непрореагировавших алюминия и меди, а также продукты фазовых превращений: CuAl_2 ; Cu_9Al_4 ; $\text{Cu}_{17}\text{Al}_{10}$; Cu_4Al_3 (oF88); Cu_3Al и некоторое количество $\text{Cu}_{11.5}\text{Al}_9$, $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{17}$ и Cu_3Al_2 . Причем такой состав характерен для всех образцов, вне зависимости от соотношения между количеством меди и алюминия и технологической схемы обработки. Параметры кристаллической решетки, плотности и молярные (грамм-атом) объемы этих фаз представлены в Таблице 4.4.

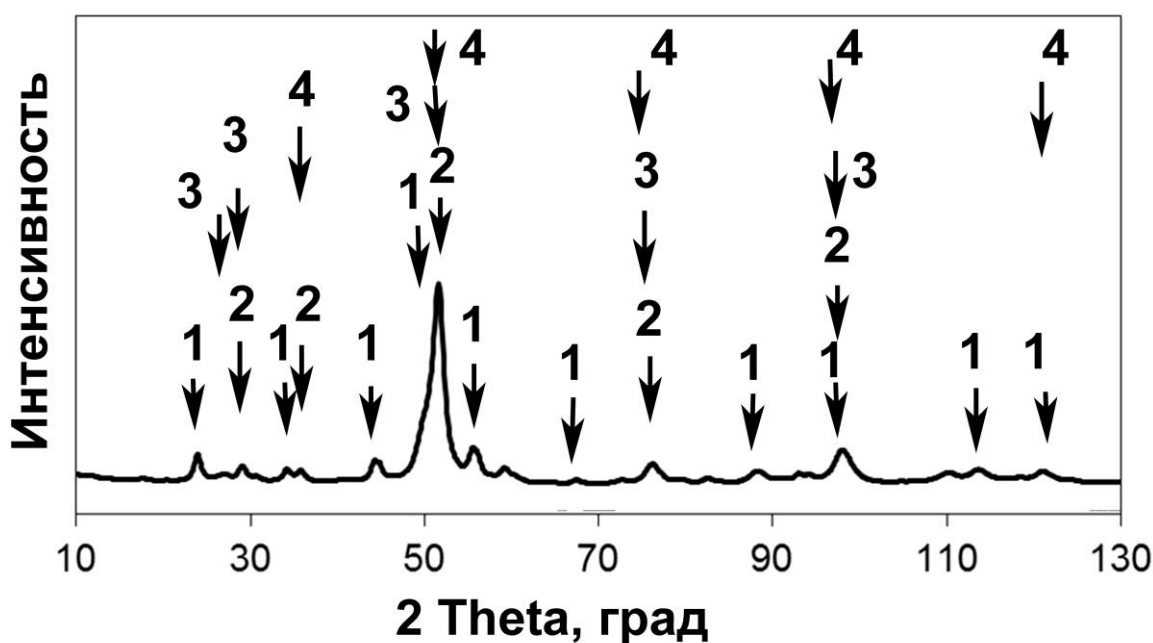
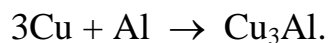


Рисунок 4.19 – Дифрактограмма, полученная при исследовании композитов с алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами; стрелками указаны интерметаллические фазы CuAl_2 (1), Cu_9Al_4 (2), Cu_4Al_3 (3), Cu_3Al (4)

Параметры кристаллической решетки, плотности и молярные (грамм-атом) объемы у исходных металлов и у интерметаллических соединений могут отличаться значительно, что вызывает различие и в удельных (молярных) объемах фаз (Таблица 4.4). Как видно из Таблицы 4.4, параметры

кристаллической решетки, плотности и молярные (грамм-атом) объемы у исходных металлов и у интерметаллических соединений могут отличаться значительно, что вызывает различие и в удельных (молярных) объемах фаз.

Рассмотрим, например, реакцию



В левой части сумма трех молярных объема меди и одного молярного объема алюминия составляет 31.34 см^3 , тогда как в правой части объем моля (грамм-молекулы) интерметаллида Cu_3Al равен $29,69 \text{ см}^3$, т.е. объемный эффект фазового превращения составляет 5,3 %. При взаимных превращениях интерметаллидов эффект будет меньше, чем при образовании интерметаллида из чистых элементов, но все равно он останется на уровне $\sim 1 \%$. Поэтому, при фазовых превращениях даже нанообъемы шихты будут изменять свой объем, что приведет к появлению микронапряжений и будет способствовать дроблению агломератов. Таким образом, протекание фазовых превращений в процессе механического легирования приводит к интенсификации процесса раздробления агломератов наночастиц.

Технологическая схема проведения обработки играет свою роль. В случае одновременной засыпки всех компонентов (режимы 1 из Таблицы 4.3) или малого времени обработки после размещения алюминия в барабанах для совместной обработки остается некоторое количество нераздробленных первичных нано-агломератов, хотя существуют участки структуры с наличием неагломерированных упрочняющих наноалмазных частиц. Обработка по режимам 2 и 3 из Таблицы 4.3 приводит к повышенному раздроблению агломератов наночастиц. Однако длительность обработки с протеканием фазовых превращений играет свою роль. После обработки по режимам 3 (то есть при длительной обработке с протеканием фазовых превращений) происходит практически полное раздробление агломератов наночастиц и равномерное распределение неагломерированных наночастиц в металлической матрице. (Рисунок 4.20).

Таблица 4.4 - Параметры кристаллической решетки, плотности и молярные (грамм-атом) объемы различных фаз, присутствующих в Al-Cu матрице

Фаза	Параметр кристаллической решетки фаз, Å	Плотность фазы ρ , (г/см ³)	Молярный (грамм-атом) объем фаз V_{g-a} , (см ³)
Cu (тип A ₁ , cF4)	Кубическая A=3.615	8,93	7,116
Al (тип A1, cF4)	Кубическая A=4.049	2,70	9,845
CuAl ₂ (тип C16, tI12)	Тетрагональная A=6.063 C=4.872	4,37	8,902
Cu ₉ Al ₄ – γ (тип D8 ₃ , cP52)	Кубическая A=8.704	6,86	7,605
Cu ₁₇ Al ₁₀ (тип B8 ₂ , hP6)	Гексагональная A=4.146 C=5.063	5,95	8,379
Cu _{11.5} Al ₉ (oI24)	Орторомбическая A=4.097 B=7.031 C=9.979	5,62	8,420
Cu ₄ Al ₃ (oF88)	Орторомбическая A=8.127 B=14.199 C=9.993	5,75	8,296
Cu ₃₃ Al ₁₇ (γ -латунь, hR51)	Ромбоэдрическая A=12.241 C=15.082	6,62	7,701
Cu ₃ Al ₂ (hP22)	Гексагональная A=8.292 C=4.974	5,48	8,898
Cu ₃ Al (тип D0 ₃ , cF16)	Кубическая A=5.82	7,33	7,409

В процессе механического легирования протекают процессы диффузии, при этом образуются новые фазы, которые могут являться временными, так как изменение содержания какого-либо элемента приведет к формированию новой фазы. Для системы Cu-Zn можно говорить о следующих фазах.

Фаза α - граничный твердый раствор на основе Cu. Область гомогенности α -фазы на равновесной диаграмме состояния Cu-Zn - от чистой меди до ГЦК-твердого раствора с $\sim 37\text{ат}\%\text{Zn}$ (в пересыщенном твердом растворе цинка может быть и больше).

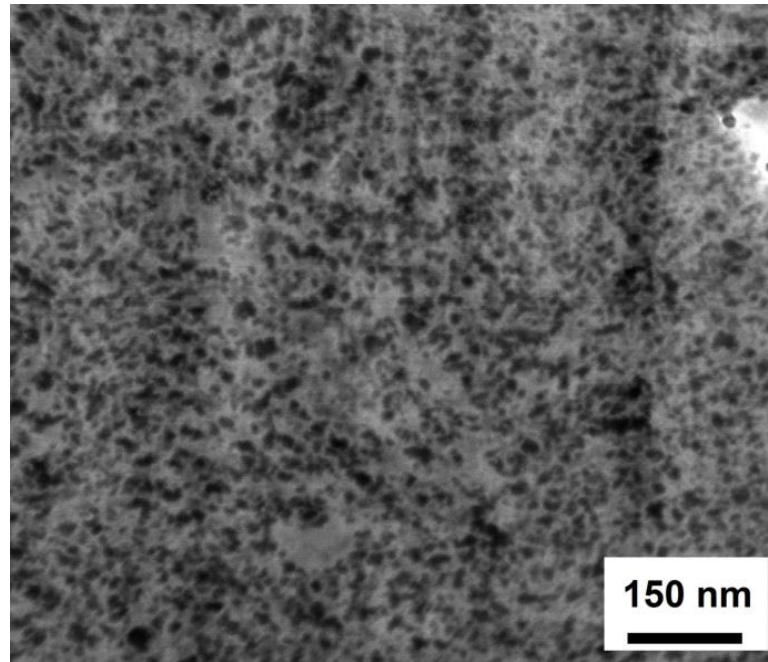


Рисунок 4.20 - Равномерное распределение неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице Al-Cu

Фаза CuZn- β - высокотемпературная (ОЦК-твердый раствор, символ Пирсона cI2, структурный тип A2, пространственная группа Im3m). Ниже 450 °C она упорядочивается по типу CsCl, или B2. Эта фаза называется уже CuZn- β' . Ее состав может несколько отклоняться от эквиатомного (ширина области гомогенности $\sim 3\%$), в связи с чем меняется период решетки и плотность.

Фаза Cu₅Zn₈- γ (γ -латунь) имеет сложную кубическую решетку (52 атома в ячейке, то есть, это утроенная по периоду ОЦК-ячейка, содержащая $2 \cdot 3^3 = 54$ атома, с двумя вакансиями, т.е. ОЦК-сверхструктура), ширина области гомогенности этой фазы при комнатной температуре $\sim 8\%$.

Фаза $\text{CuZn}_5\text{-}\epsilon$ - неупорядоченный ГПУ-твердый раствор (ширина области гомогенности, или концентрационной области существования фазы, ~6 %). При комнатной температуре есть еще η -фаза - граничный твердый раствор на основе Zn. С ростом содержания цинка в фазах плотность падает.

Данные о фазах приведены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Параметры кристаллической решетки и плотности фаз системы Cu-Zn

Фаза	Параметр кристаллической решетки, (Å)	Плотность фазы, ρ , (г/см ³)
Cu- α	ГЦК, A=3.615	8.932
$\text{Cu}_{63}\text{Zn}_{37}\text{-}\alpha$	ГЦК, A=3.700	8.419
$\text{CuZn-}\beta'$	ОЦК, A=2.959	8.261
$\text{Cu}_5\text{Zn}_8\text{-}\gamma$	ОЦК суперструктура, A=8.840	8.081
$\text{CuZn}_5\text{-}\epsilon$	ГПУ, A=2.750, C=4.290	7.689

В структуре образцов, изготовленных из смеси меди и цинка, многочисленных интерметаллидов не обнаружено. Однако в процессе механического легирования имело место образование всего спектра интерметаллидов, указанных в Таблице 4.5. В результате все агломераты раздроблены полностью. Заметного отличия в структурах композита, обработанного при одновременной засыпке всех компонентов в барабаны мельницы, и композита, при получении которого вначале обрабатывали смесь меди с наноалмазами, а затем добавляли цинк, не выявлено. Это можно объяснить тем, что интенсивное образование интерметаллидов при механическом легировании таких смесей не начинается сразу же в самом начале обработки, а через некоторое время, например через 1 час обработки, как указано в п.4.1. За этот период времени агломераты больших размеров, в основном, разбиваются. В процессе обработки с протеканием фазовых превращений происходит практическое полное раздробление агломератов наночастиц и равномерное распределение неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице (Рисунок 4.21).

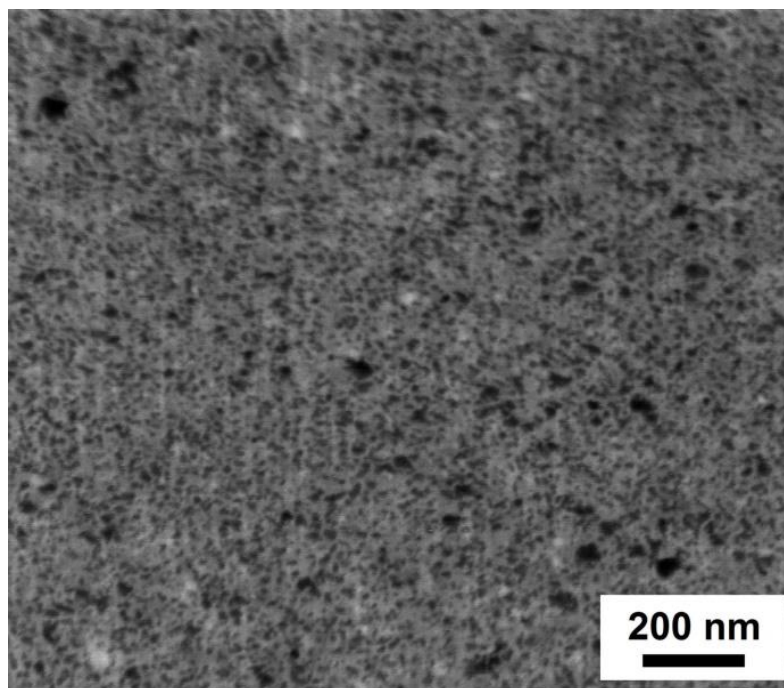


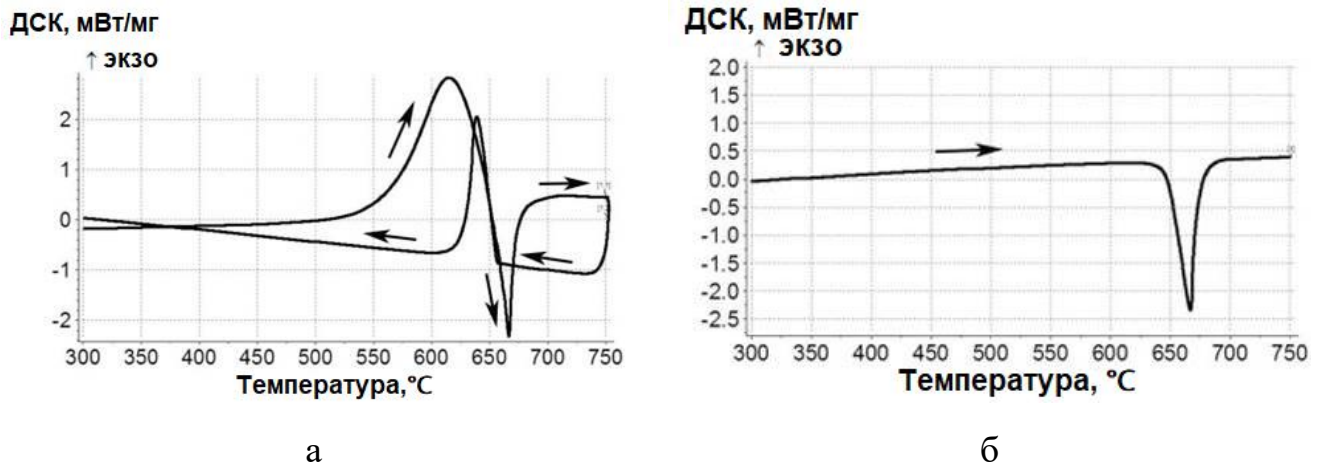
Рисунок 4.21 – СЭМ изображение структуры образца с Cu-Zn матрицей и неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами

4.3 Определение зависимости температуры начала образования карбида алюминия от размера алмазных частиц

Исследование тепловых эффектов при нагревании образцов проводили на дифференциальном сканирующем калориметре "DSC 404 C Pegasus" фирмы "NETZSCH" (Германия). Измерения проводили в платинородиевых тиглях со вставками из оксида алюминия при скорости нагревания 20 °С/мин. В ходе измерений поддерживалась динамическая инертная атмосфера (аргон, скорость продувки 50 мл/мин).

Композиты с неагломерированными наноалмазными частицами имеют свои особенности. Если реакция между алюминием и углеродным макро-материалом с образованием карбида алюминия начинается при нагреве до температур выше 1000 °С (именно поэтому в алюминиевой промышленности применяются графитовые тигли), то реакция с наноалмазными начинается при значительно более низких температурах. Осуществили исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов композитов с

алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами при их содержании 10%(об). Полученные ДСК кривые представлены на Рисунке 4.22.

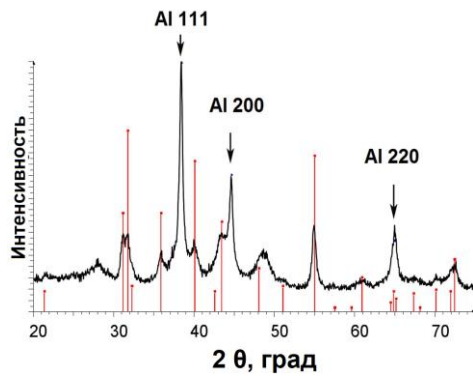


а) первый нагрев и охлаждение и б) повторный нагрев

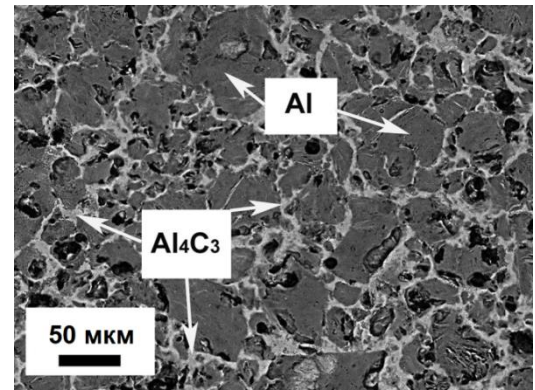
Рисунок 4.22 – Результаты ДСК исследований композита "Al+10vol% ND":

На Рисунке 4.22а отчетливо выделяется два пика при нагреве. Первый пик (экзо) характеризует образование карбида алюминия. Второй пик (эндо) характеризует расплавление оставшегося алюминия. Образец был охлажден. При охлаждении обнаруживается только пик, характеризующий кристаллизацию. При повторном нагреве (Рисунок 4.22б) появляется только пик, характеризующий расплавление алюминия. Это означает, что реакция образования карбида алюминия больше не протекает, весь углеродный материал израсходован. Для подтверждения образования карбида алюминия был осуществлен нагрев образца композита «алюминий + наноалмазы» в вакууме до 600 °С. Рентгеновский фазовый анализ и изучение структуры подтвердили образование карбида алюминия (Рисунок 4.23).

Увеличение содержания упрочняющих частиц приводит к изменению вида ДСК кривых. При нагреве образцов с содержанием наноалмазов 25 % значительная часть алюминиевой матрицы расходуется на образование карбида алюминия (Рисунок 4.24). Ярко выраженные пики, характеризующие расплавление и кристаллизацию алюминиевой матрицы отсутствуют.



а

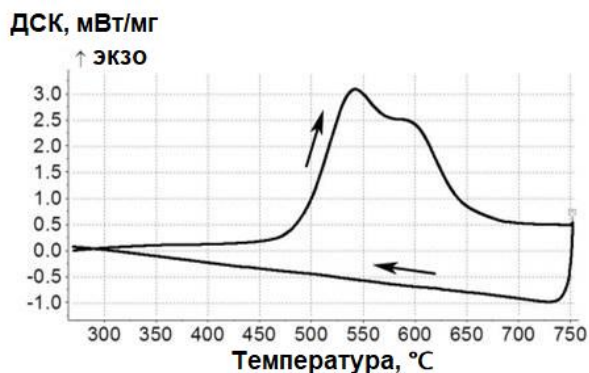


Б

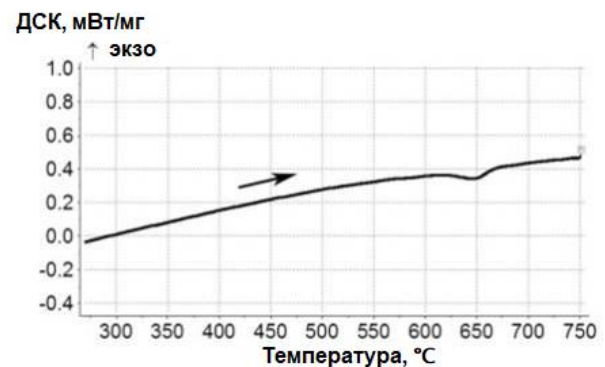
а) дифрактограмма (вертикальные линии индексируют Al_4C_3);

б) структура поперечного сечения

Рисунок 4.23 – Образование карбида алюминия при нагреве композита с алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами до 600 °С



а



Б

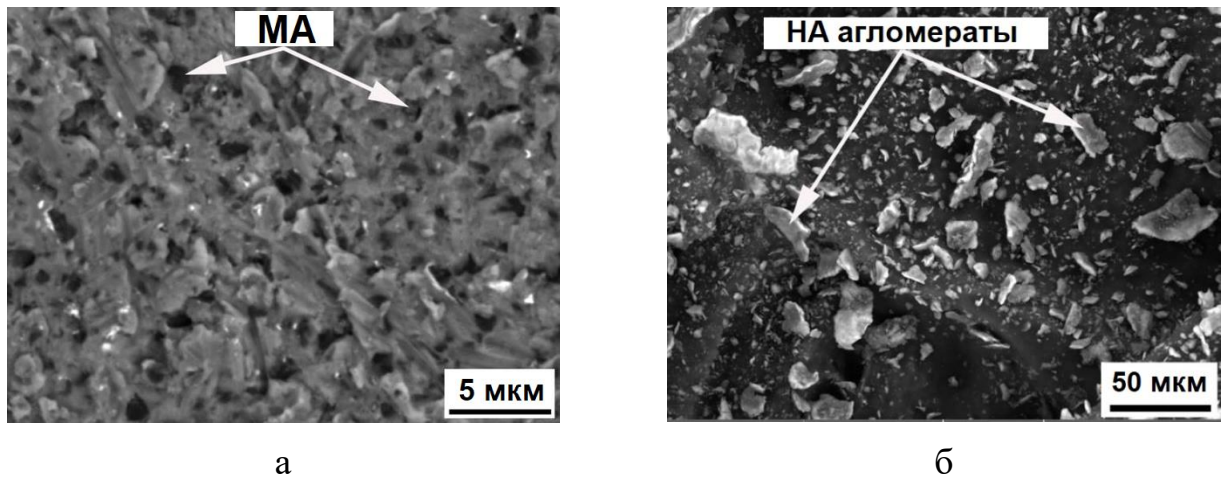
а) первый нагрев и охлаждение; б) повторный нагрев

Рисунок 4.24 – Результаты ДСК исследований композита "Al + 25vol% ND"

Полученные результаты показывают, что реакция образования карбида алюминия при контакте алюминия с наноалмазами начинается при нагреве до 450 °С и выше. До этой температуры композит можно применять без ограничений.

Для того, чтобы показать, что именно размер частиц влияет на температуру образования карбида алюминия, был проведен следующий эксперимент. Изготовили композиты с алюминиевой матрицей и следующими упрочняющими частицами при их объемной доле 20 %: 1) неагломерированные наноалмазы детонационного синтеза; 2) агломераты наноалмазов размером до 10-100 мкм; 3) алмазные микрочастицы с размером 1-4 мкм; 4) алмазные микрочастицы с

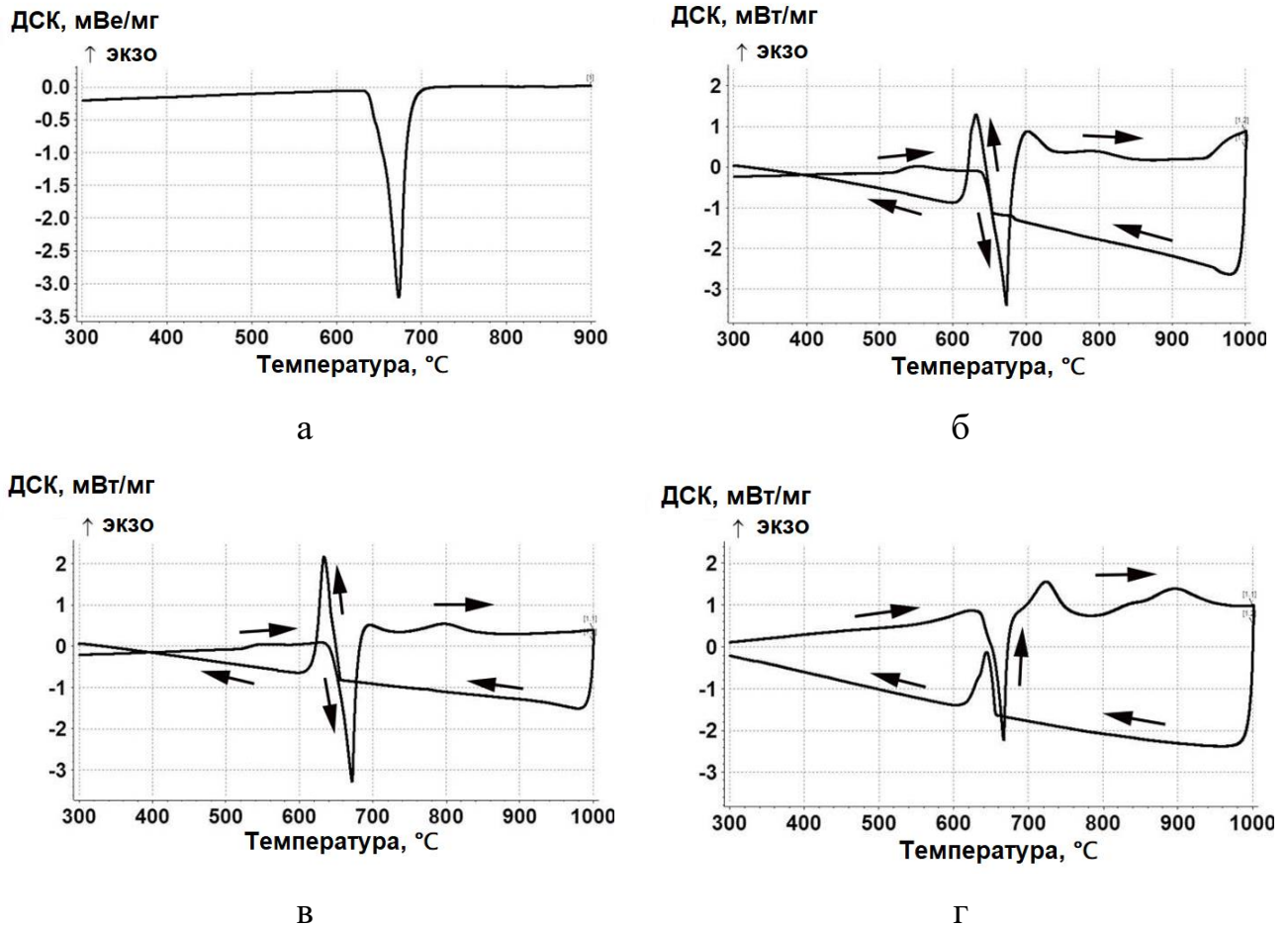
размером 40-60 мкм. Простое смешивание и компактирование алюминиевых и крупных алмазных порошков не обеспечило плотного контакта между компонентами, реакция не наступала при нагреве до 900 °С. Поэтому композиты изготовили с применением механического легирования при времени обработки 15-30 мин. На Рисунках 4.25 а и б представлен вид поверхности гранул композитов с упрочняющими частицами больших размеров.



а) микроалмазов (МА) размером 1-2 мкм; б) агломератов наноалмазов (НА)

Рисунок 4.25 – Поверхность гранул композитов с алюминиевой матрицей и упрочняющими частицами

Рисунок 4.26 демонстрирует вид ДСК кривых, полученных при исследовании композитов с упрочняющими частицами повышенных размеров. Простое смешивание порошков алюминия и микроалмазов размером 40-60 мкм не привело к образованию карбида алюминия при нагреве. Исследование образцов после механического легирования показало, что увеличение размера алмазных частиц в композите приводит к увеличению температуры начала реакции образования карбида алюминия. Это заметно на всех ДСК кривых, полученных как от композитов с агломератами наноалмазов, так и от композитов с алмазными упрочняющими микрочастицами (Рисунок 4.26 б-г). Следует заметить, что на ДСК кривых отмечается несколько экзотерических пиков. Объяснить это можно следующим образом. В случае применения наноалмазных агломератов даже незначительное время обработки, которое требуется для создания плотного



- а) простое смешивание и подпрессовка смеси с микроалмазами размером 40-60 мкм; б) механическое легирование смеси с частицами микроалмазов размером 40-60 мкм; в) механическое легирование смеси с частицами размером 1-2 мкм; г) механическое легирование смеси с агломератами НА размером до 100 мкм

Рисунок 4.26 – Результаты ДСК исследований композитов с алюминиевой матрицей и с упрочняющими частицами повышенного размера

контакта между компонентами, приводит к некоторому раздроблению агломератов и появлению мелких фракций наноалмазных агломератов. Эта мелкая фракция вступает в реакцию при более низких температурах, чем основная масса крупных агломератов. В случае применения микропорошков также при механическом легировании происходит раздробление некоторой части микрочастиц с образованием мелких фракций. Эти мелкие фракции также вступают в реакцию при более низких температурах. Основная часть крупных частиц вступает в реакцию при 900-1000 °С. То, что при нагреве композитов с

алмазными упрочняющими частицами происходит образование карбида алюминия, подтверждается рентгенофазовым анализом.

Таким образом, исследования показали, что размер упрочняющих алмазных частиц, расположенных в алюминиевой матрице композита, влияет на начало протекания химической реакции образования карбида алюминия. В композитах, содержащих неагломерированные наноалмазные упрочняющие частицы, при нагреве реакция образования карбида алюминия начинается уже при 450 °С. До этой температуры никаких взаимодействий отмечено не было. Увеличение размера упрочняющих алмазных частиц приводит к увеличению температуры начала образования карбида алюминия.

4.4 Разработка идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице

Идентификация неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице затруднена. Подготовили два типа образцов: смеси исходных порошков алюминия и наноалмазов (25 %) до механического легирования и композиционные гранулы, полученные из этих порошков после механического легирования. В первом случае в окружении алюминия находились агломераты наноалмазов, во втором случае в алюминиевой матрице находились неагломерированные первичные наноалмазные частицы. На Рисунке 4.27 показаны дифрактограммы, полученные от этих образцов при помощи традиционного рентгеновского дифрактометра. Как видно из этого рисунка, интенсивность дифракционных пиков от алмазной фазы значительно снижается, появляется уширение алюминиевых пиков, то есть идентификация наноалмазов становится весьма затруднительной. В данных образцах объемные доли алмазных частиц одинаковые, области когерентного рассеяния у алмазных наночастиц также одинаковые. Отличаются данные образцы только размером частиц с алмазной структурой (в исходном материале размер наноалмазных агломератов равен 50-100 мкм, а в композите размер первичной наноалмазной частицы равен

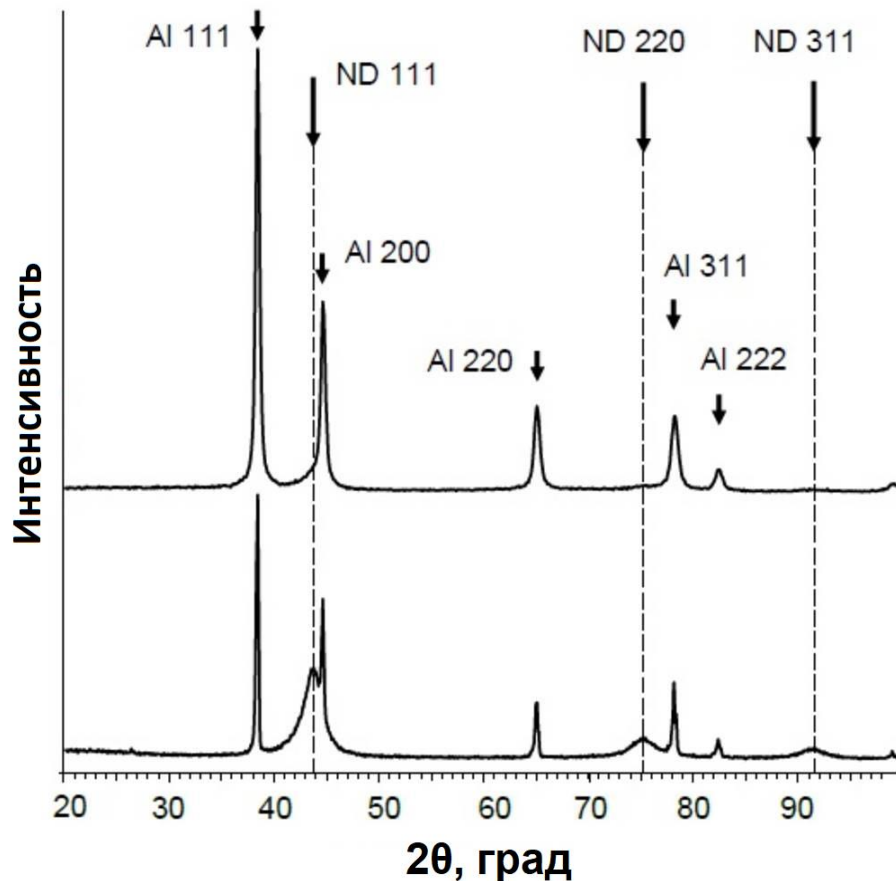


Рисунок 4.27 - Дифрактограммы, полученные от смеси исходных алюминиевых и наноалмазных порошков (нижняя кривая) и от композита после 5 часов обработки

4-6 нм, то есть меньше в 10-20 тысяч раз) и размером областей когерентного рассеяния алюминиевой матрицы. Изменение вида дифрактограмм в зависимости от размера частиц (то есть «исчезновение» пика) наблюдается в композитах только в случае значительной разности у компонентов коэффициентов ослабления рентгеновского излучения (коэффициент ослабления μ для алюминия составляет $131,4 \text{ см}^{-1}$, а для алмаза – $19,3 \text{ см}^{-1}$).

Учитывая вышесказанное, для исследования было предложено применить синхротронное излучение, а именно, станцию КМС-2 на синхротроне BESSY-II (Берлин-Адлерсхоф); применили излучение с длиной волны 1,5406 ангстрем (8048 эВ). При этой длине волны станция КМС-2 испускает 10^8 фотонов на мм^2 в секунду, поэтому достигается хорошая статистика для определения наноалмазного пика.

Образцы были приготовлены следующим образом. Коммерчески доступный алюминиевый порошок и нанодмазы были применены как исходные материалы. Механическим легированием в планетарной мельнице Retch PM-400 были получены композиты с алюминиевой матрицей и 3 или 10 % нанодмазов. Для исследований применили пучок диаметром 0,2 мм и детектор ВАНТЕК-2000, отстоящий от образца на 544 мм. Дифрактограмма, полученная от исходного нанодмазного порошка, позволила определить область когерентного рассеяния, равную 2,9(9) нм (Рисунок 4.28).

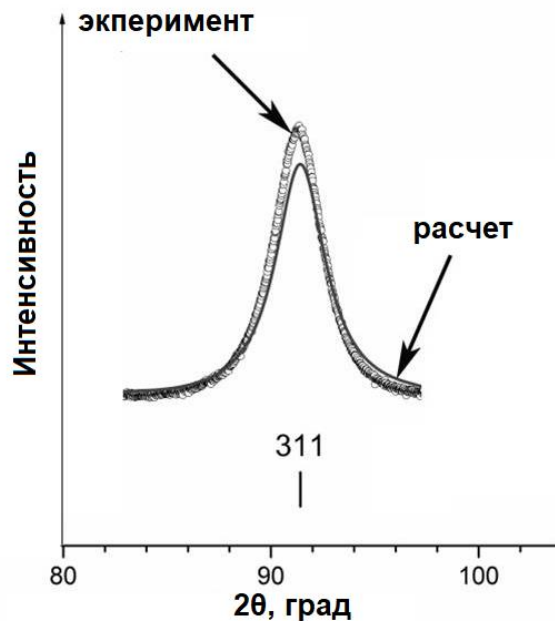
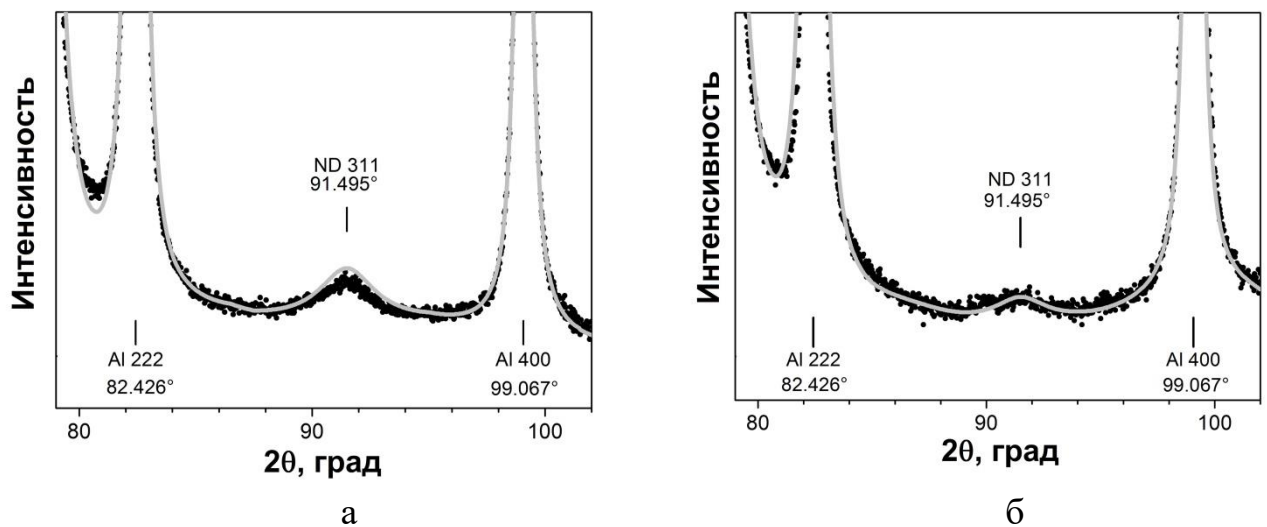


Рисунок 4.28 – Дифрактограмма, полученная от исходного нанодмазного порошка

Рисунок 4.29 представляет дифрактограммы от композитов с содержанием нанодмазов 3 и 10 % после механического легирования. Синхротронное излучение позволило идентифицировать алмазный пик 311, то есть выявить наличие нанодмазов в композите. Таким образом, разработана методика идентификации неагломерированных нанодмазных частиц в алюминиевой матрице в применении синхротронного излучения. Эта методика позволяет регистрировать даже слабые сигналы от неагломерированных нанодмазных частиц (дифракционный алмазный пик 311, который не заслоняется дифракционными алюминиевыми пиками 222 и 400).

Для прояснения физической сущности осложнения идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице была разработана следующая модель. Рассмотрим два композита, состоящих из алюминиевой матрицы и алмазных упрочняющих частиц. В одном случае размер крупных алмазных (агломератов наночастиц) частиц равен B (например, 100 мкм), а другом случае размер неагломерированных наноалмазных частиц равен b (например, 5 нм).



а) 10 %ND, б) 3 %ND, полученные при использовании синхротронного излучения (представлены в виде точек) и теоретической оценки (представлены линиями)

Рисунок 4.29 - Дифрактограммы от образцов композитов с алюминиевой матрицей и неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами

В обоих случаях алмазные частицы распределены равномерно. Ослабление интенсивности прямого рентгеновского излучения вычисляется по формуле

$$I_D = I_0 \exp(-\mu D),$$

где I_D - интенсивность излучения после прохождения материала толщиной D ,

I_0 – интенсивность исходного излучения,

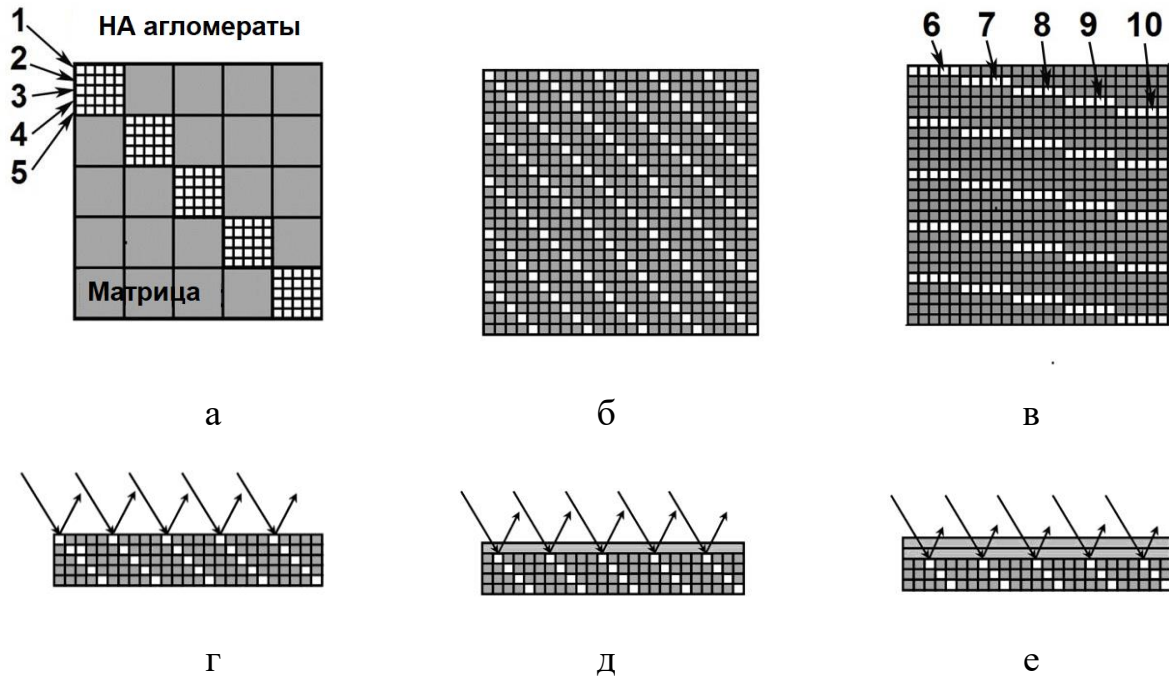
μ - коэффициент ослабления,

а интенсивность отраженного рентгеновского излучения – по формуле

$$I_{DR} = I_0 \exp(-2\mu D).$$

Так как разница между коэффициентами ослабления большая, то, для простоты расчетов, можно предположить, что ослабления интенсивности при прохождении через алмазную фазу не происходит, то есть коэффициент ослабления μ алмаза приравнять 0. Интенсивность отраженного излучения пропорциональна (с коэффициентом пропорциональности k) объему фазы, от которого произошло отражение. Для плоской модели – от площади фазы. Можно предложить следующую схему распределения упрочняющих частиц в металлической матрице. На Рисунке 4.30а представлена модель равномерного распределения агломератов наночастиц в алюминиевой матрице при содержании упрочняющих частиц 20 % (объемных). Можно представить агломерат как послойное расположение наночастиц, то есть в нашем случае первый агломерат будет состоять из слоев 1, 2, 3, 4 и 5. Рисунок 4.30б демонстрирует модель равномерного распределения неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице, которую можно представить также и так, как показано на Рисунке 4.30в, для более легкого сравнения с моделью распределения агломератов. Для упрощения расчетов предположим, что композит состоит из слоев, равных размеру упрочняющих частиц, и на каждый новый слой попадает равномерно распределенное рентгеновское излучение, ослабленное, исходя из усредненных расчетов по слою (Рисунки 4.30г-е). Влияние формы частицы на интенсивность отражения учитывать не будем.

Уже из сравнения Рисунков 4.30а и 4.30в видно, что интенсивность рентгеновского излучения, отраженного от неагломерированных наночастиц, будет меньше, чем от крупных частиц: отражение от слоев 1, 2, 3, 4 и 5 (Рисунок 4.30а) будет одинаковым, так как коэффициент ослабления равен нулю, а отражение от алмазных слоев 7, 8, 9 и 10 (Рисунок 4.30в) будет меньше, так как они «заслоняются» слоем алюминия, причем, чем глубже в алюминиевой матрице находится алмазный слой, тем меньше будет интенсивность отраженного от него рентгеновского излучения.



а) для агломератов наноалмазов в металлической матрице; б - в) для неагломерированных наноалмазных частиц; г-д) схема для проведения расчетов в каждом отдельном слое композита

Рисунок 4.30 - Схема равномерного распределения упрочняющих частиц в металлической матрице

Интенсивность излучения, отраженного от агломерата частиц, расположенного в первом слое: $I_{B0R} = I_0 \cdot V \cdot V \cdot k$,

где I_0 – интенсивность исходного рентгеновского излучения,

V – размер агломерата,

K – коэффициент пропорциональности.

Интенсивность излучения, отраженного от агломерата частиц, расположенного во втором слое: $I_{B2R} = I_0 \cdot V \cdot V \cdot k \exp(-2\mu V)$, в третьем слое: $I_{B3R} = I_0 \cdot V \cdot V \cdot k \exp(-4\mu V)$ и аналогично для последующих слоев.

Интенсивность излучения, отраженного от неагломерированных частиц, расположенных в первом слое (слой 6 на Рисунке 4.30в): от одной частицы - $I_{b1R} = I_0 \cdot b \cdot b \cdot k$, от частиц, эквивалентных одному агломерату в этом слое, - $I_{\Sigma b1R} = I_0 \cdot b \cdot b \cdot k \cdot (V/b)$.

По аналогии вычисляются интенсивности для последующих слоев:

для второго слоя: $I_{b2R}=I_0 \cdot b \cdot b \cdot k \cdot \exp(-2\mu b)$; $I_{\Sigma b2R}= I_0 \cdot b \cdot b \cdot k \cdot \exp(-2\mu b) \cdot (B/b)$;
 для третьего слоя: $I_{b3R}=I_0 \cdot b \cdot b \cdot k \cdot \exp(-4\mu b)$; $I_{\Sigma b3}= I_{0R} \cdot b \cdot b \cdot k \cdot \exp(-4\mu b) \cdot (B/b)$;
 для четвертого слоя: $I_{b4R}= I_0 \cdot b \cdot b \cdot k \cdot \exp(-6\mu b)$; $I_{\Sigma b4R}= I_0 \cdot b \cdot b \cdot k \cdot \exp(-6\mu b) \cdot (B/b)$;
 и так далее.

Суммарное отражение от неагломерированных частиц в слое, равном размеру агломерата, будет равно

$$\Sigma I_{bR} = I_0 \cdot B \cdot b \cdot k + I_0 \cdot B \cdot b \cdot k \cdot \exp(-2\mu b) + I_0 \cdot B \cdot b \cdot k \cdot \exp(-4\mu b) + \dots + \\ + I_0 \cdot B \cdot b \cdot k \cdot \exp(-2(B/b)\mu b) = I_0 \cdot B \cdot b \cdot k \cdot (1 - \exp(-2\mu b)^{(B/b)}) / (1 - \exp(-2\mu b))$$

Следовательно, отношение интенсивности излучения, отраженного от агломерированных частиц к интенсивности излучения, отраженного от неагломерированных частиц, равно

$$A = \Sigma I_{BR} / \Sigma I_{bR} = (B/b)(1 - \exp(-2\mu b)) / (1 - \exp(-2\mu b)^{(B/b)})$$

$A=2,825$ для первого слоя толщиной 100 мкм при $B=100$ мкм и $b=5$ нм при $\mu=131 \text{ см}^{-1}$.

Аналогичные расчеты показывают, что это отношение интенсивности излучения, отраженного от агломерированных частиц к интенсивности излучения, отраженного от неагломерированных частиц и для второго слоя агломератов, и для всех последующих также равно 2,825. Следовательно, отношение интенсивностей рентгеновского отражения для этих двух случаев в целом составит 2,825. Это отношение зависит от размеров неагломерированных частиц и агломератов. Так, для агломератов размером 50 мкм и наноалмазов размером 5 нм, ослабление интенсивности произойдет в 1,7 раз.

Для композиций «медь (медесодержащий материал) – наноалмаз» такие исследования дополнительно затруднены вследствие того, что параметры кристаллических решеток меди и алмаза очень близки ($\alpha_{\text{Cu}} = 3,615 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{алмаз}} = 3,567 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{наноалмаз}} = 3,575 \text{ \AA}$). Определение наличия наноалмазных частиц в медной матрице осуществляли по дифракционным картинам (электронограммам), получаемым методами просвечивающей электронной микроскопии. На Рисунке 4.31 представлена электронограмма, полученная при исследовании

наноалмазных порошков, а на Рисунке 4.32 – электронограмма, полученная при исследовании композита «медь + наноалмазы». На электронограмме отражения от меди и от наноалмазов можно различить по следующим признакам: 1) у алмазной фазы отсутствуют отражения 200, 222 и 420, которые есть у меди; 2) сплошные дифракционные кольца возникают только от дисперсной фазы (наноалмазные порошки – ультрадисперсная фаза); отдельные рефлексy возникают от более крупных кристаллов.

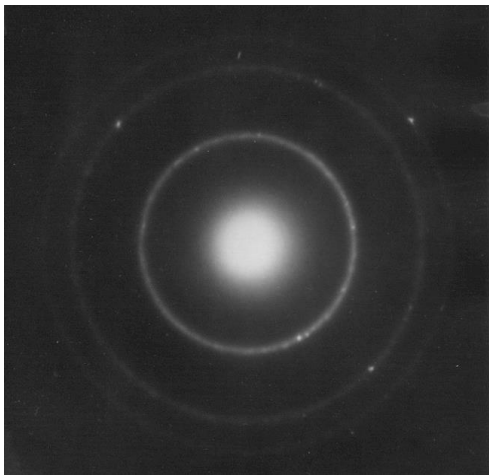


Рисунок 4.31 –

Электронограмма, полученная при исследовании наноалмазных порошков

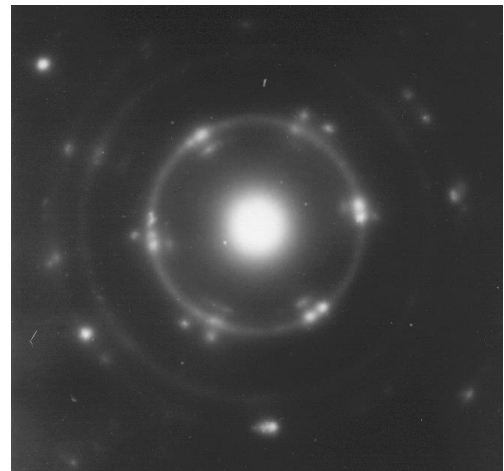


Рисунок 4.32 –

Электронограмма, полученная при исследовании композита «Cu + НА»

Расчет (Рисунок 4.33) электронограмм, полученных при исследовании гранул композиции «медь-наноалмазы» показал, что на всех электронограммах данной композиции присутствуют сплошные кольца, а также кольца, состоящие из отдельных рефлексов, причем можно видеть, что ряд ярких рефлексов располагаются на сплошных кольцах или чуть смещены относительно них; положение сплошных колец на электронограммах точно совпадает с отражениями алмаза типа 111, 220 и 311, сплошное дифракционное кольцо для отражения типа 200 (соответствующее меди) отсутствует. Именно отсутствие сплошного дифракционного кольца для отражения 200 говорит о том, что сплошные

дифракционные кольца для отражений типа 111, 220 и 311 принадлежат алмазной фазе.

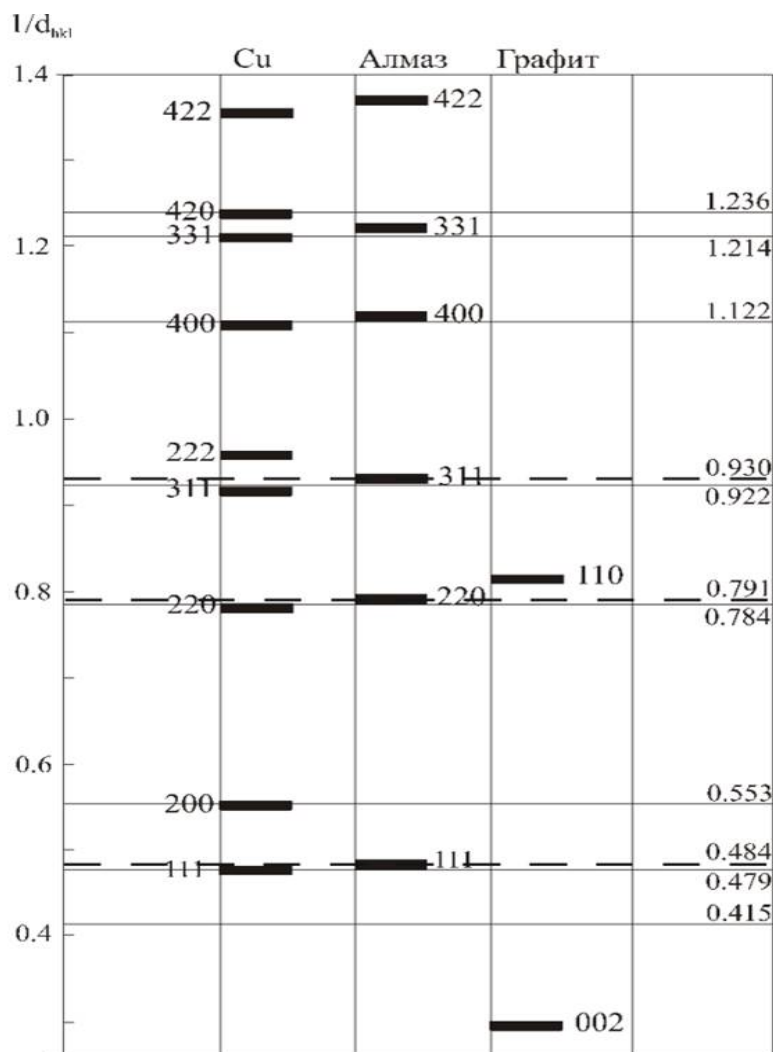


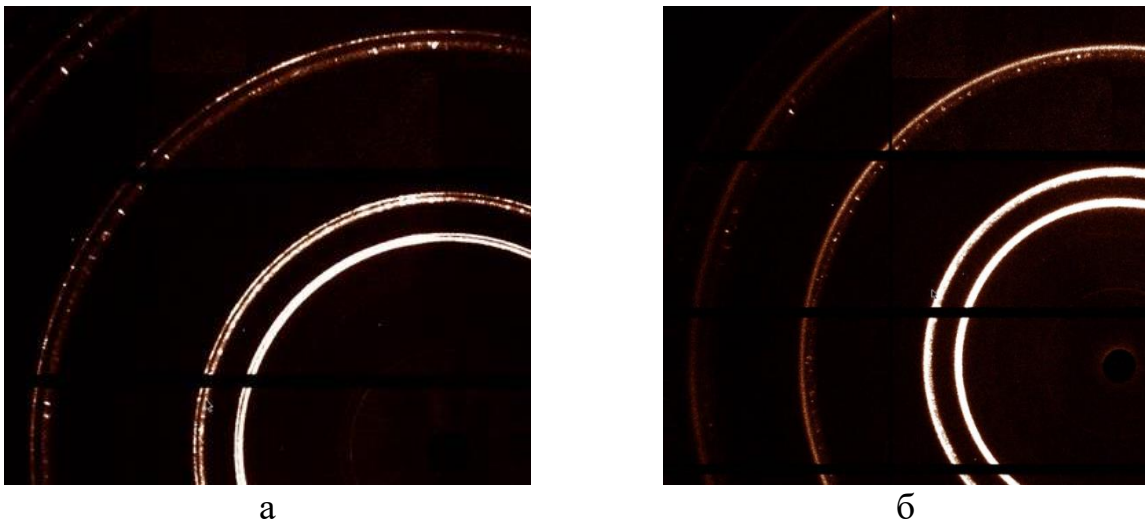
Рисунок 4.33 - «Сравнительные диаграммы» расчета электронограмм для веществ, обозначенных вверху диаграммы (короткие толстые горизонтальные метки), и измеренных экспериментально для гранул композиционного материала «медь-наноалмазы» (тонкие горизонтальные линии)

На Рисунке 4.33 справа приведены значения межплоскостных расстояний, рассчитанные на основе полученных электронограмм.

Отражений, соответствующих графиту обнаружено не было, что указывает на отсутствие графитизации при разработанных режимах получения покрытий.

4.5 Характерные особенности гранул металломатричных композитов с наноалмазными упрочняющими частицами

Присутствие неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице (что достигается при помощи механического легирования) приводит к значительному снижению размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). На Рисунке 4.34 представлен вид дифракционных колец, полученных на станции ID 13 Европейского синхротрона при исследовании образцов композитов с медной и никелевой матрицами после механического легирования: а) Cu + Ni; б) “Cu + НА” + Ni. Видно, что кольца от композита, содержащего наноалмазы, сплошные, что говорит о значительно меньшем размере ОКР в этом случае. Следует учесть, что дифракционные кольца получены от количества материала, размещенного в объем цилиндра диаметром 2,5 мкм и высотой не более 100 мкм.



а) Cu + Ni; б) “Cu + НА” + Ni

Рисунок 4.34 - Вид дифракционных колец, полученных на станции ID 13 Европейского синхротрона при исследовании образцов композитов с медной и никелевой матрицами

Образцы, полученные по разработанным режимам, были подвергнуты термической обработке. Осуществили отжиги разработанных композитов «Al + 20 % НА» при 250 и 400 °С в течение 1 и 8 часов. Области когерентного рассеяния были рассчитаны на базе полученных дифрактограмм. Время отжига практически не повлияло на изменение размера ОКР. Увеличение температуры

отжига до 400 °С приводит к незначительному увеличению размера ОКР: 425 Å при 250 °С и 462 Å при 400 °С.

Следовательно, наличие в структуре композита наночастиц приводит к повышению температуры рекристаллизации, то есть стабилизации структуры при повышенных температурах.

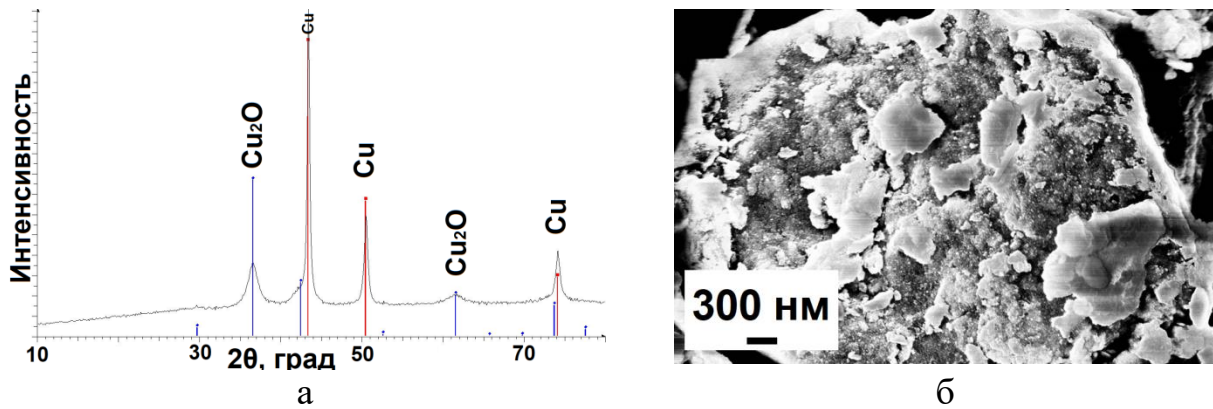
В процессе проведения исследований было выявлено две характерные особенности применения nanoалмазных порошков в качестве упрочняющих частиц:

1) Резкое снижение или практическое отсутствие явления налипания обрабатываемого материала на технологический инструмент и комкования обрабатываемого материала.

2) Повышенное окисление композиционных материалов с повышенным содержанием nanoалмазных упрочняющих частиц.

Эффект снижения налипания было предложено использовать и при получении композитов с другими упрочняющими частицами. Так добавление 3-10 % nanoалмазных порошков при обработке алюминиевых, медных и никелевых матричных частиц с основными упрочняющими частицами оксида алюминия, оксида кремния, карбида вольфрама, карбида кремния резко снизило или практически устранило явление налипания.

Эффект повышенного окисления композиционного материала с повышенным содержанием nanoалмазов был обнаружен для всех исследованных материалов матрицы, то есть и для алюминия, и для никеля, и для меди. Появление закиси меди в гранулах, содержание nanoламазов в которых превышает 20 %, было подтверждено методом рентгеновской дифракции (Рисунок 4.35а). Однако такое повышенное окисление наблюдается только в случаях наличия на поверхности гранул скоплений раздробленных, отдельно лежащих nanoалмазных частиц (Рисунок 4.35б).



а) дифрактограмма образца композита «Cu+30HA» после 2 ч обработки; б) вид поверхности гранул композита «Ni+10%HA» после 3 ч обработки

Рисунок 4.35 – Образование оксидов на поверхности гранул после обработки в планетарной мельнице

В случаях применения длительной обработки в планетарной мельнице, то есть для случаев достижения равномерного распределения наночастиц в матрице и отсутствия свободных частиц на поверхности гранул, этот эффект значительно снижается или практически отсутствует (Рисунок 4.36).

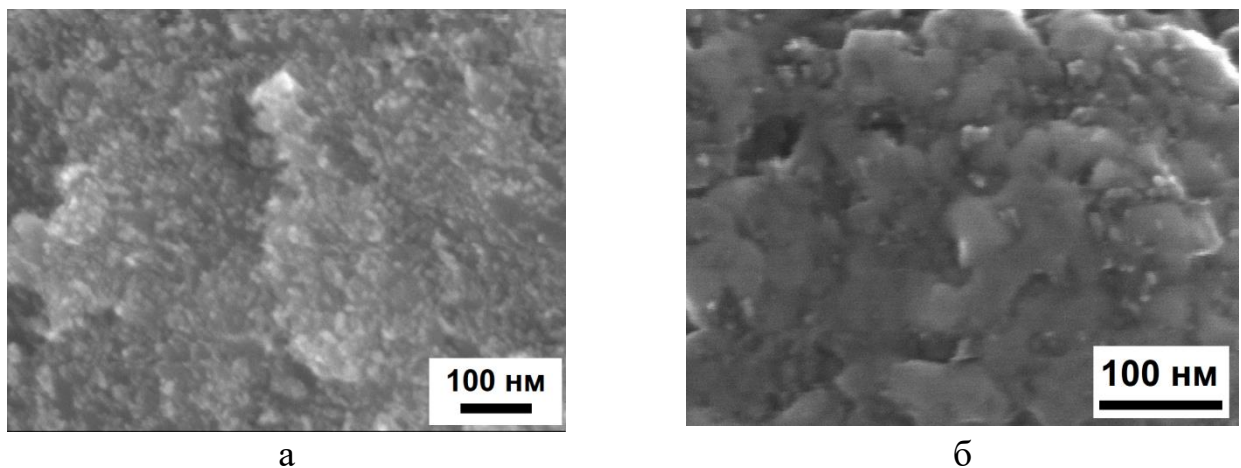
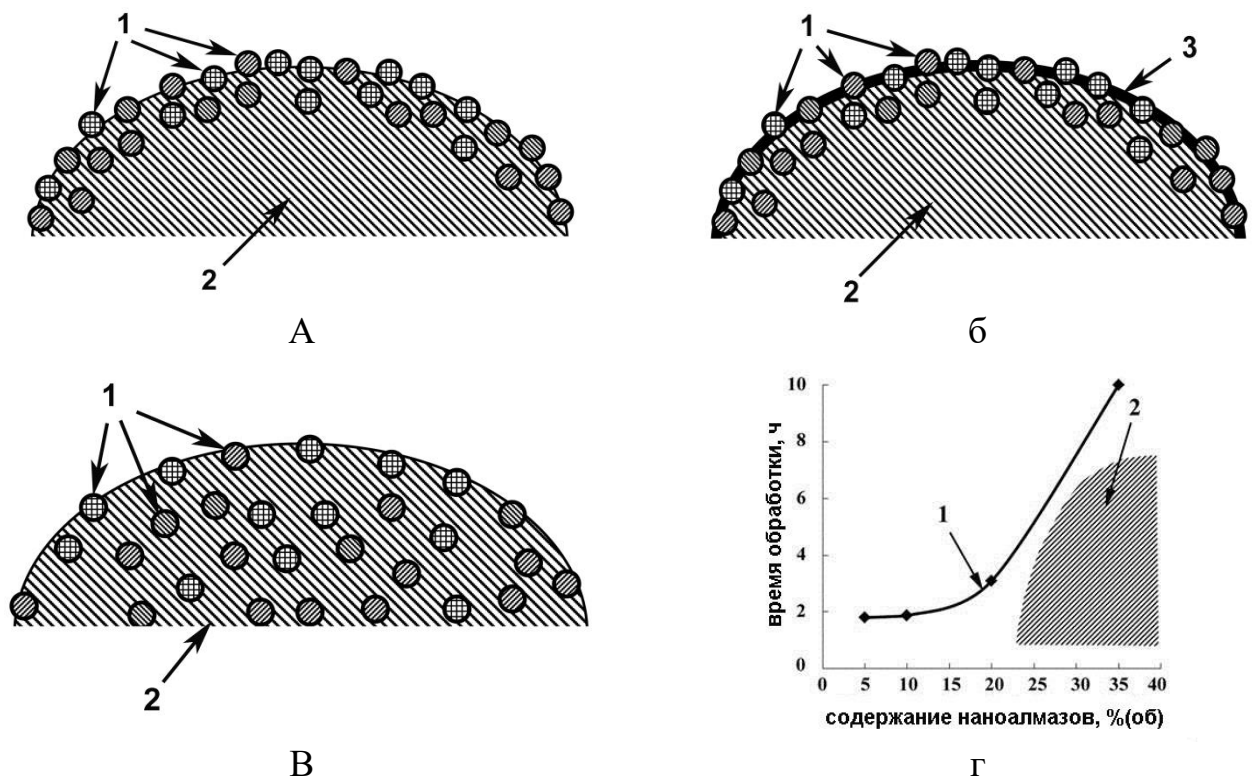


Рисунок 4.36 – Поверхность гранул композита «Cu+30HA» после 8 ч обработки

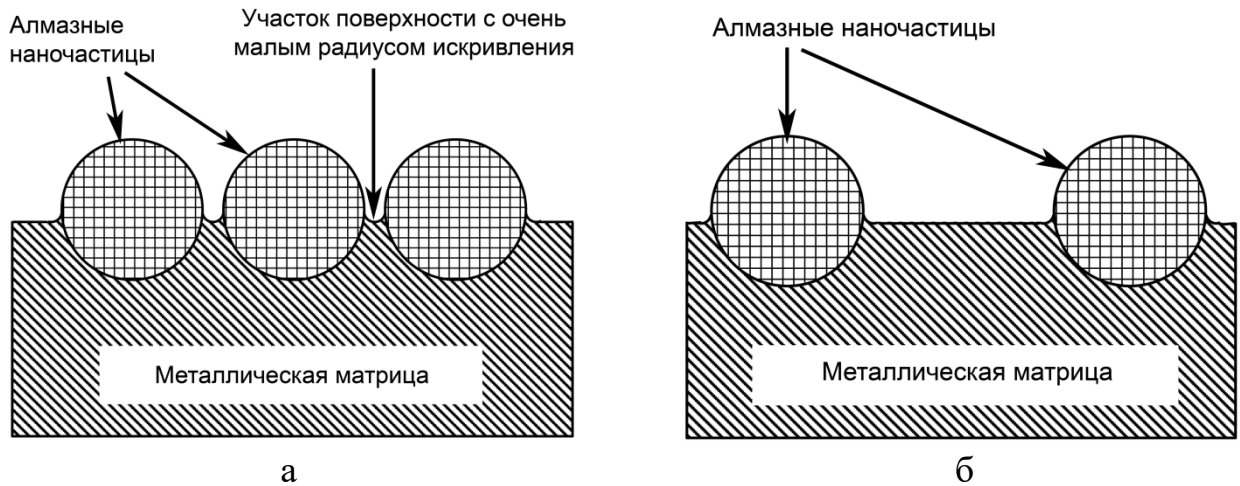
Для объяснения эффекта повышенного окисления можно выдвинуть следующую гипотезу: повышенное окисление происходит в результате появления избыточной поверхностной энергии, которая зависит от радиуса кривизны. Рисунки 4.37 и 4.38 схематически показывают расположение наночастиц на поверхности гранулы на начальном и финальном этапах обработки в планетарной мельнице. Схемы

показывают наличие на поверхности гранул матричных зон с малым радиусом искривления. Наличие малого радиуса искривления приводит к повышенной поверхностной энергии в этом месте. Именно значительное количество таких участков может и вызвать повышенное окисление. Увеличение времени обработки приводит к распределению наночастиц в объеме и снижению их количества на поверхности. При этом окисление снижается или полностью исчезает. Рисунок 4.37 г демонстрирует диаграмму, из которой видно, какие режимы приводят к окислению, а при обработке по каким режимам повышенного окисления не наблюдается.



а) начальный этап обработки; б) возможное появление оксидного слоя; в) финальный этап обработки, для а-б: (1 –наноалмазные частицы; 2 – матрица; 3 – оксидный слой); г) влияние режимов обработки на распределение nanoалмазов в матрице: 1 – кривая, выше которой достигается равномерное распределение nanoалмазов в матрице; 2 – зона образования оксидов

Рисунок 4.37 – Схема распределения nanoалмазов в матрице в зависимости от времени обработки



а) на начальном этапе обработки; б) на финальном этапе обработки

Рисунок 4.38 – Расположение наночастиц на поверхности гранулы

Наличие оксидов в композите может влиять на его свойства, в том числе работоспособность при повышенных температурах. Были проведены исследования ДСК композитов «медь + наноалмазы» при содержании наноалмазов 25 и 40 об. %. Результаты представлены на Рисунке 4.39. Нагрев осуществляли дважды: первый нагрев и охлаждение, а затем повторный нагрев того же самого образца.

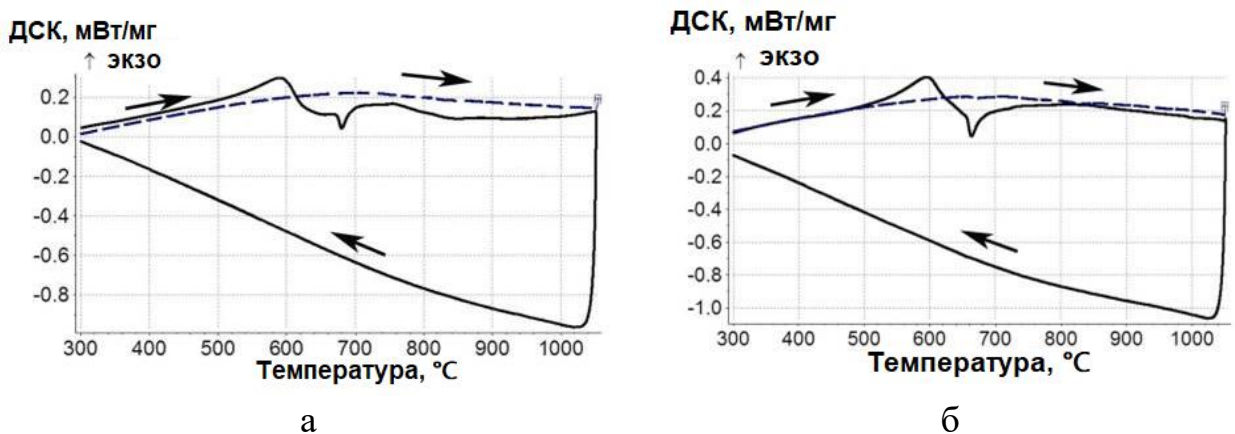


Рисунок 4.39 – Результаты ДСК исследований композитов "Cu + 25vol% ND" (а) и "Cu + 40vol% ND" (б): сплошные линии – первый нагрев; пунктирные линии – повторный нагрев

Реакции между медью и наноалмазами не обнаружено. Рентгенофазовый анализ не обнаружил никаких соединений меди, кроме оксидов CuO и Cu₂O (Рисунок 4.40).

Во время первого нагрева (Рисунок 4.39а – сплошная линия) оксиды меди взаимодействуют с наноалмазами (углеродный материал). В результате этого взаимодействия оксиды восстанавливаются до меди, с одной стороны; в то же время происходит окисление углерода как до CO, так и до CO₂:

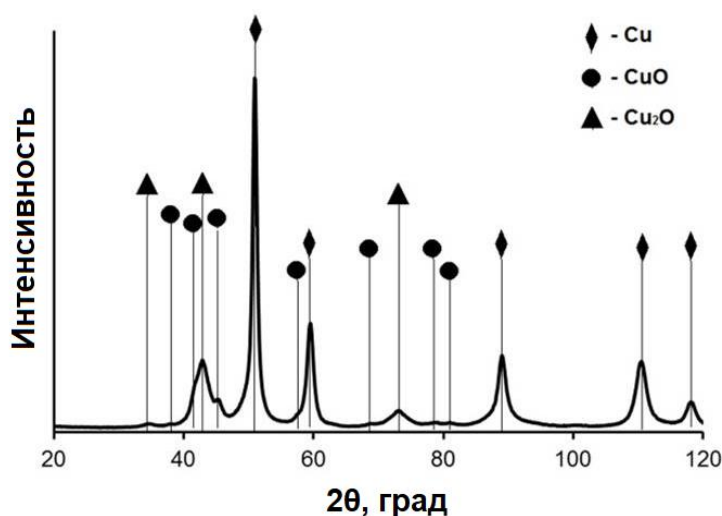


Рисунок 4.40 – Дифрактограмма, полученная при исследовании композита
"Cu + 25об% ND"



Расчет энтальпии реакций (4.1)-(4.4), например, при температуре 630 °С (это примерно середина между экзотермическими и эндотермическими пиками) дает, соответственно, значения: минус 81,0 кДж/моль, 44,6 кДж/моль, минус 49,0 кДж/моль и 58,1 кДж/моль. Логично предположить, что при температуре около 590 °С преобладают экзотермические процессы (4.1) и (4.3), сопровождающиеся образованием диоксида углерода, а при температуре около 680 °С - эндотермические процессы (4.2) и (4.4), сопровождающиеся

образованием монооксида углерода. Переход от первых ко вторым можно объяснить нарастанием недостатка кислорода по мере израсходования исходных оксидов меди.

При повторной нагреве химических реакций не обнаруживается, так как присутствуют только медь и нанодиазмы, которые остались после реакции с оксидами. Композит остается стабильным вплоть до температуры плавления меди.

Проведенные исследования показали, что необходимо удалять оксиды с поверхности гранул. Отсутствие оксидов можно обеспечить безокислительными условиями обработки или при электролитическом переносе композиционного материала с анода на катод.

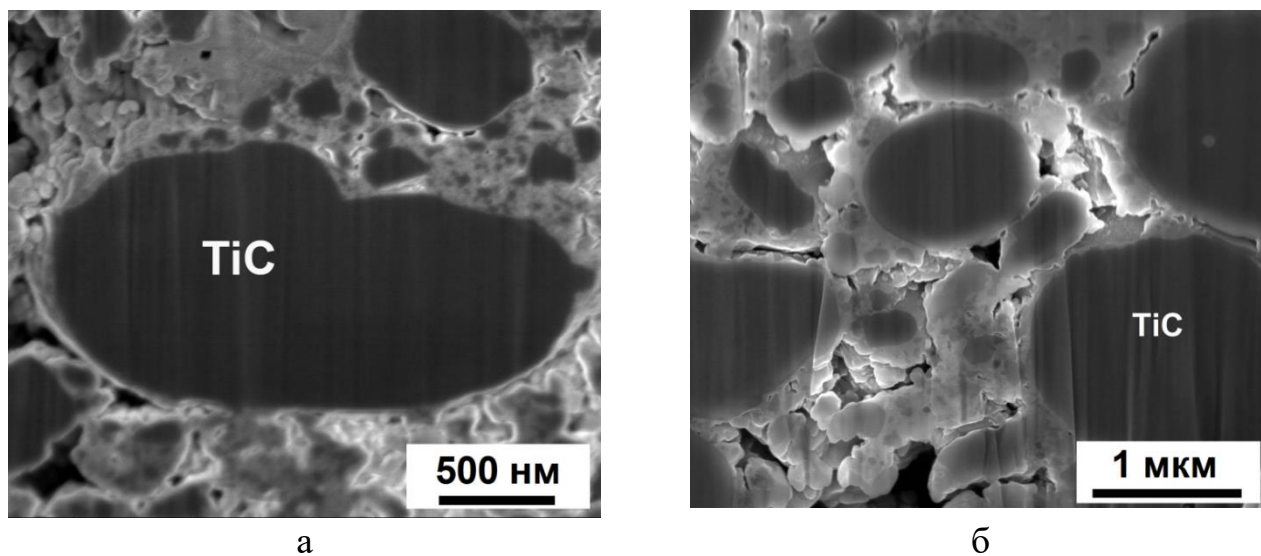
4.6 Разработка способа получения металломатричных композитов с применением нанодиазмов для “in situ” синтеза упрочняющих наночастиц карбида титана при механическом легировании

Наличие загрязнений (оксидов и др.) на границе «упрочняющая частица – металлическая матрица» и является одной из основных проблем, сдерживающих широкое внедрение нанокompозитов в промышленность, так как, не смотря на малое количество, эти загрязнения и инородные включения значительно снижают прочность сцепления между компонентами композита. Для снижения загрязнений в случае применения нанопорошков разрабатываются различные технологии. Перспективным можно признать “in-situ” синтез наночастиц в матрице. В этом случае синтезируемые частицы не имеют контакта с воздухом и загрязнения на границе раздела «упрочняющая частица - металлическая матрица» образоваться не могут.

Вначале исследований были проведены эксперименты по “in-situ” синтезу частиц карбида титана при использовании в качестве прекурсоров графита и сажи, имеющие размер порядка 50 мкм. Рисунок 4.41 демонстрирует частицы карбида титана, полученные в этом случае: наноразмерных частиц получить не

удалось. Это объясняется тем, что в реакцию вступают микрочастицы повышенных размеров, то есть синтез частиц малых размеров из частиц больших размеров чрезвычайно сложно осуществим.

В данной работе проведено исследование возможности “in-situ” синтеза наночастиц карбида титана в процессе механического легирования при применении в качестве прекурсоров наноалмазных порошков и титановых частиц. Чрезвычайно малый размер наноалмазных частиц и их высокая твердость – это те характеристики наноалмазов, которые привели к выбору их для экспериментов. Естественнo предположить, что высокая твердость алмазных наночастиц и их большое количество приведут к интенсификации процесса механического легирования, а малый размер положительно скажется на снижении размера синтезируемых TiC частиц.



а) графит, б) сажа

Рисунок 4.41 – Микрочастицы карбида титана (TiC), полученные при применении в качестве прекурсоров

Исследование показало, что применение наноалмазов приводит к интенсификации процессов механического легирования, что позволяет осуществить синтез карбида титана с образованием наночастиц в алюминиевой матрице. Наноалмазы оказывают благоприятное влияние на процессы синтеза наночастиц карбида титана, во-первых, потому, что размер самой первичной

наноалмазной частицы равен всего лишь 5 нм. Синтез более крупных TiC частиц возможен только на начальном этапе обработки, когда наноалмазные агломераты еще не раздроблены. После раздробления агломератов возможен только синтез наночастиц TiC, так как размер исходных частиц определяет размер полученных. Во-вторых, наноалмазы ввиду своей высокой твердости способствуют быстрому раздроблению металлических частиц при механическом легировании (в том числе и титановых), что также способствует снижению размера синтезируемых TiC частиц. Рисунок 4.42 демонстрирует вид гранул полученных композитов.

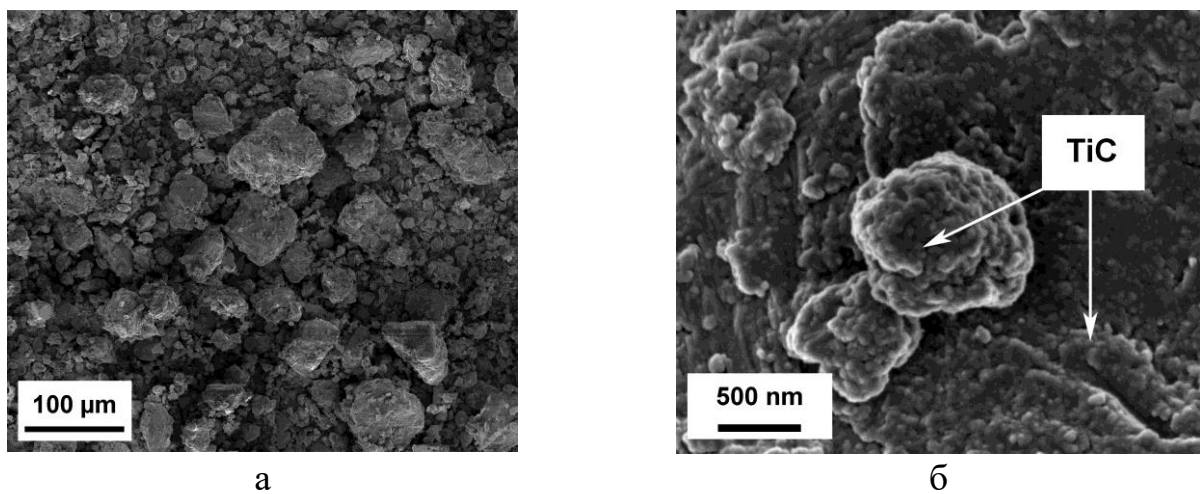
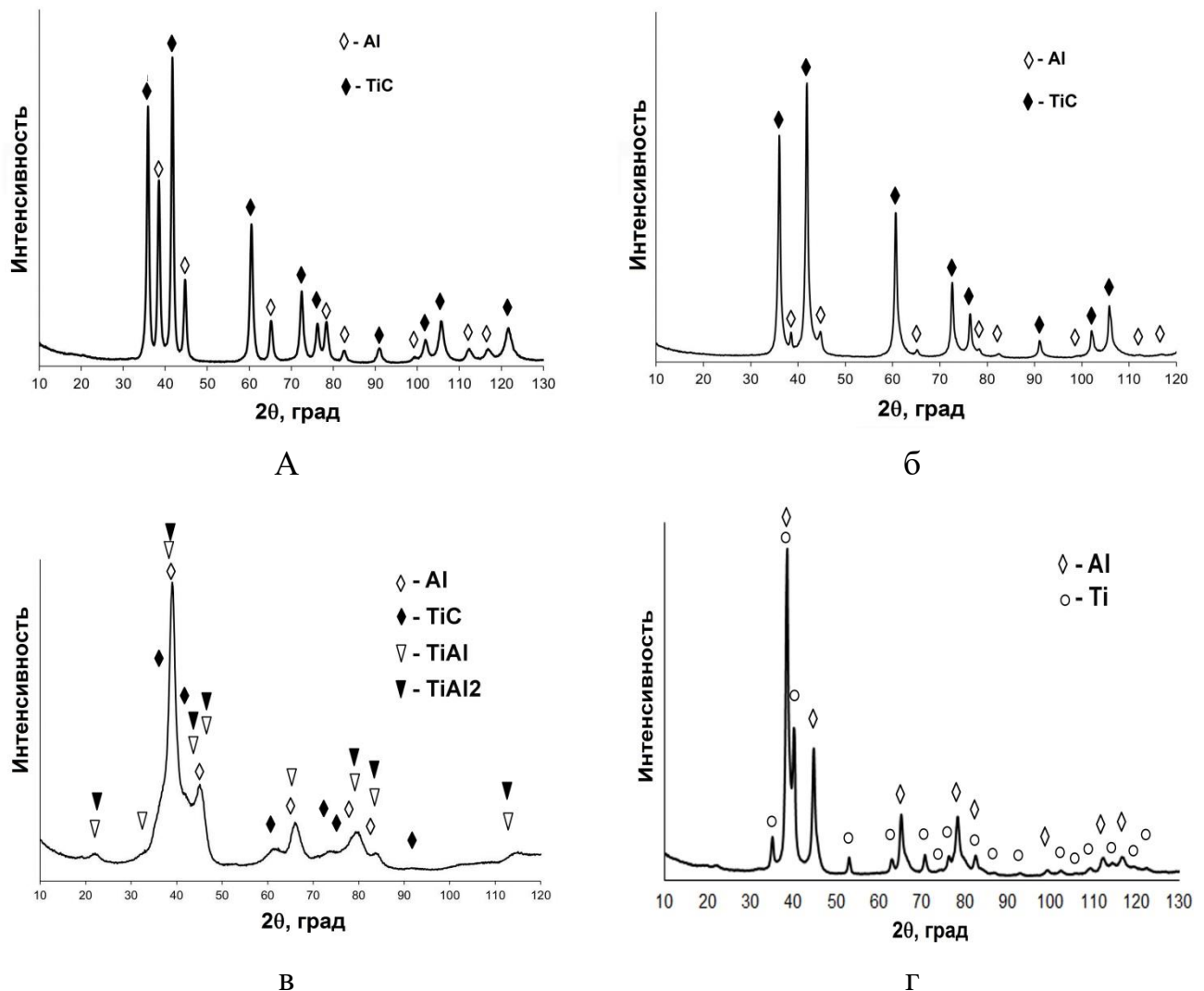


Рисунок 4.42 – Гранулы композиционного материала с алюминиевой матрицей и упрочняющими наночастицами карбида титана, полученного “in situ” синтезом

Оптимальный состав для синтеза карбида титана в алюминиевой матрице при механическом легировании, определенный экспериментально, является следующий: Al – 30 г, Ti - 31,98 г; наноалмазы - 8,02 г (при этом получается композит примерно следующего состава: 43%массAl + 57%массTiC). Дифрактограмма такого материала показана на Рисунке 4.43 а. Снижение количества алюминия ниже оптимального приводит к чрезмерной интенсификации процесса синтеза, увеличению количества синтезируемого карбида титана (Рисунок 4.43 б). С одной стороны, это приводит к снижению необходимого времени для обработки в планетарной мельнице. Но с другой стороны, вследствие того, что реакция синтеза начинается почти сразу после

начала обработки, агломераты не успевают полностью раздробиться; это приводит к тому, что значительная часть синтезируемых частиц имеют повышенный размер (Рисунок 4.44а). Кроме этого, при чрезмерной интенсификации процесса выделяется большое количество теплоты, что приводит к значительному разогреву барабанов, зачастую приводит к расплавлению герметизирующих прокладок и другим нарушениям технологического процесса. При этом в полученных композиционных гранулах из-за малого количества алюминия значительное количество наночастиц карбида титана находится на поверхности, а это неизбежно приводит к загрязнению материала.

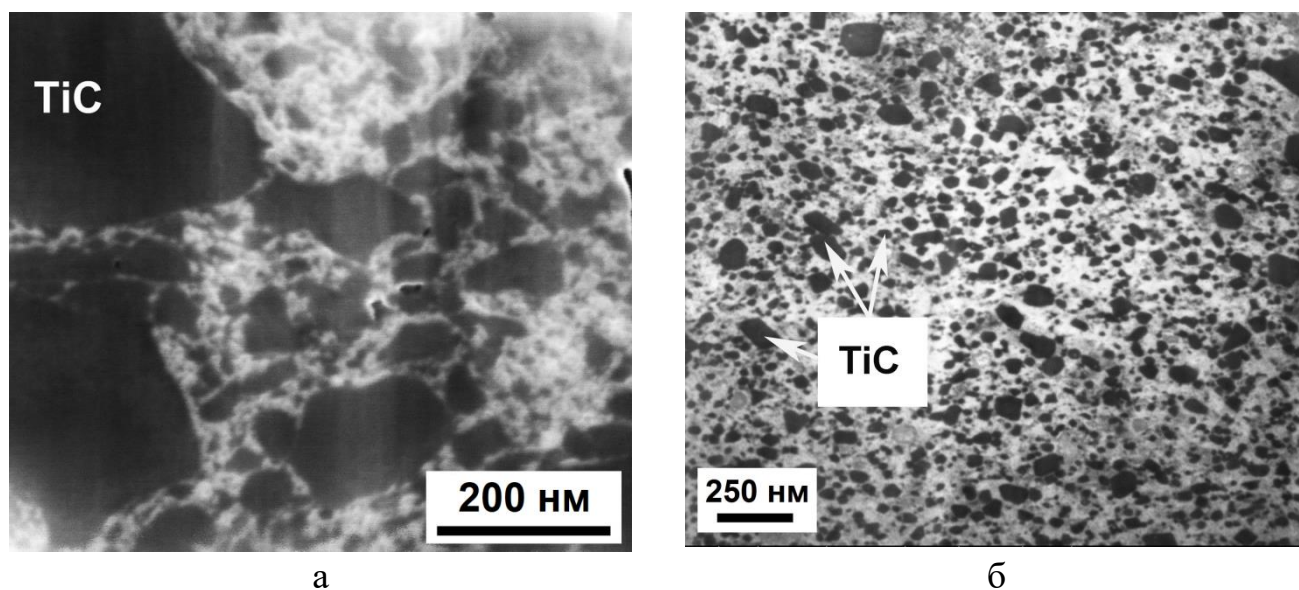


а) 30:40; б) 10:60; в) 40:30; г) 50:20

Рисунок 4.43 - Дифрактограммы, полученные при исследовании композитов с соотношением масс исходных компонентов Al:(Ti+C)

Увеличение количества алюминия в смеси выше оптимального приводит к замедлению процесса синтеза. Так, при соотношении массы алюминия к сумме масс титана и наноалмазов, равному 35 к 35, после 6 часов обработки сформировавшихся кристаллических фаз карбида титана не наблюдается. Увеличение обработки до 8 часов при этом соотношении и при соотношении 40:30 приводит к синтезу карбид титана, но начинают также формироваться еще и алюминиды титана, то есть часть титана удаляется из синтеза TiC , что нежелательно (Рисунок 4.43 в). При отношении $\text{Al} : (\text{Ti}+\text{C})$, равном 50:20, синтез карбида титана не наблюдается, происходит только формирование алюминидов титана (Рисунок 4.43 г).

На Рисунке 4.44б показаны структуры выполненного ионным пучком поперечного сечения гранул композита “43%массAl + 57%массTiC”, полученного при соотношении исходных компонентов $\text{Al}:(\text{Ti}+\text{C})$, равном 30:40



а) 10:60; б) 30: 40 (“43%массAl + 57%массTiC”)

Рисунок 4.44 - Структура гранул композита Al + TiC при соотношении масс исходных компонентов $\text{Al}:(\text{Ti}+\text{C})$

Видно, что синтезированные частицы карбида титана являются наноразмерными и они равномерно распределены в матрице, отсутствуют какие-

либо дефекты на границе раздела фаз. Обсчет дифрактограмм показал, что размер кристаллитов карбида титана равен 18 нм. Определение среднего размера зерна и построение гистограммы распределения частиц по размерам (Рисунок 4.45) показало, что средний размер упрочняющей частицы равен 31 нм. Это означает, что не все наночастицы карбида титана являются монокристаллическими, часть их должна быть разбита на более мелкие кристаллиты. Исследование композита при помощи просвечивающей электронной микроскопии подтвердило данное предположение (Рисунок 4.46).

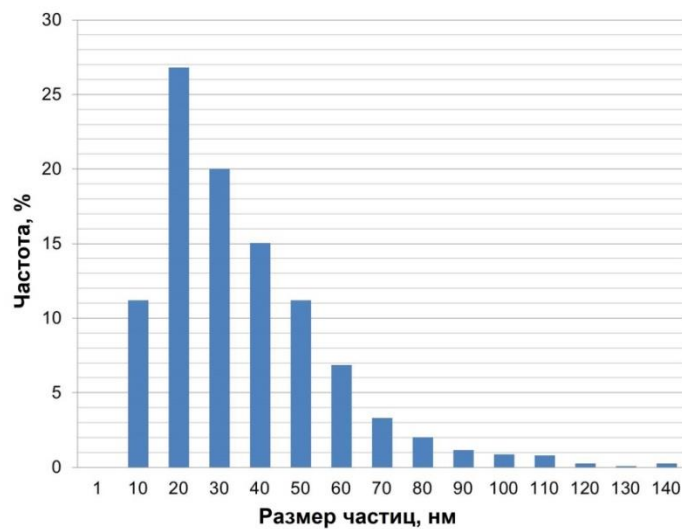
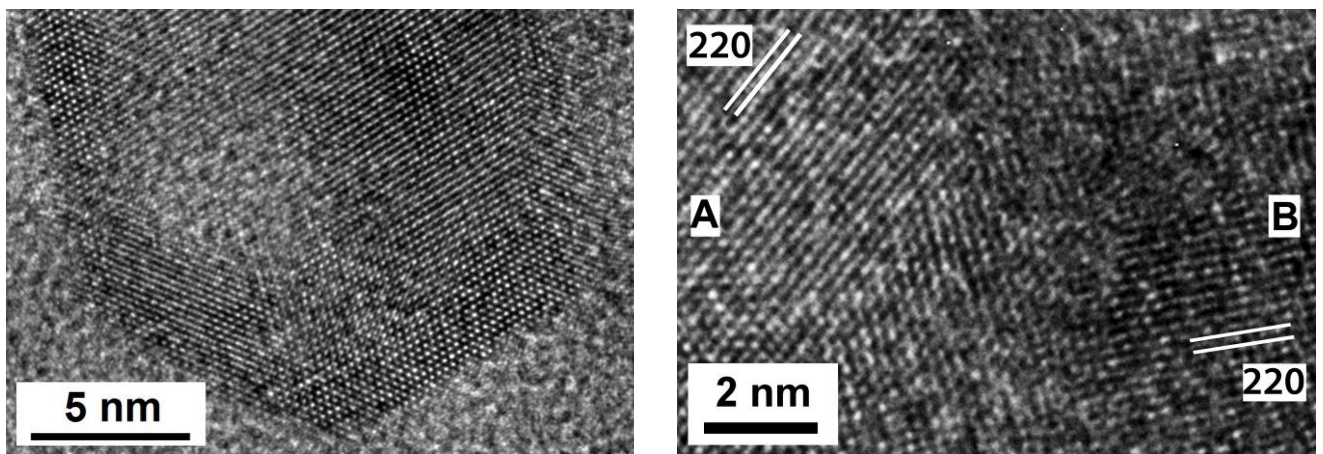


Рисунок 4.45 – Распределение частиц по размерам в композите “43%массAl + 57%массTiC”



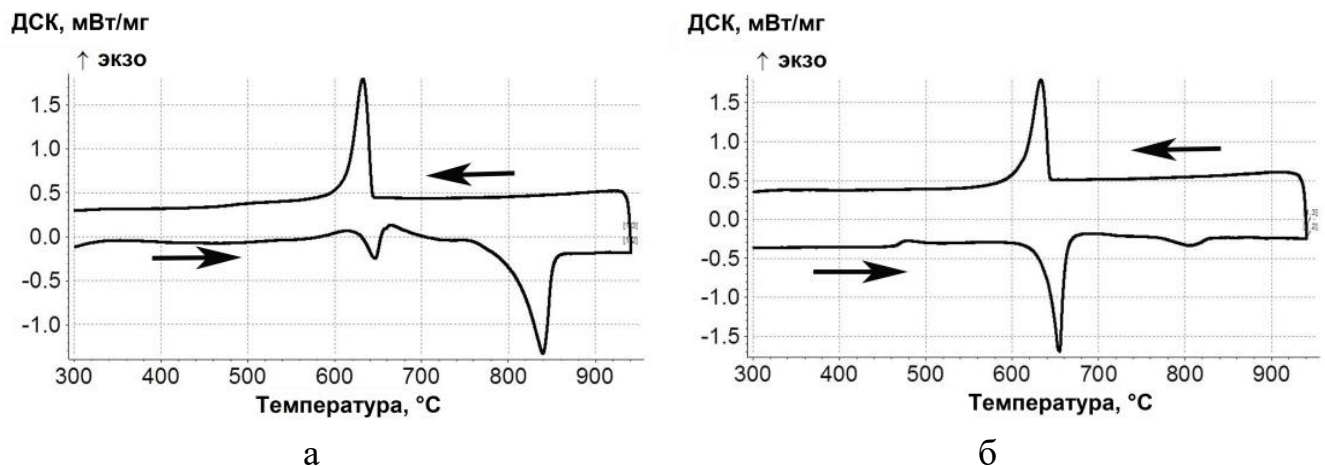
а) монокристаллическая частица; б) частица, разбитая на блоки

Рисунок 4.46 – ПЭМ изображения упрочняющей наночастицы карбида титана

Синтез карбида титана полностью прошел во время механического легирования. РФА показал наличие только алюминия и карбида титана. Исходных прекурсоров не обнаружено. В основном композиционный материал состоит из алюминиевой матрицы и упрочняющих наночастиц карбида титана. Важной частью исследований было определение температурной стабильности разработанного композита. Для этого провели изучение композита методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На Рисунке 4.47 представлены полученные ДСК кривые. Исследования образцов проводили при двух нагревах (первый и повторный нагрев того же образца), температурные эффекты фиксировали как при нагреве, так и при охлаждении. Исследованию подвергали гранулы “as milling”. На ДСК кривой, полученной при первом нагреве, выявляется 3 основных пика: два при нагреве и один при охлаждении. Во время нагрева первый пик (эндотермический) при 630-670 °С вызван расплавлением алюминиевой матрицы. Для объяснения возникновения второго пика (тоже эндотермического) возможно предложить несколько гипотез. Наиболее вероятной является следующая. Так как рентгенофазовый анализ показал наличие только двух кристаллических фаз, то можно предположить, что в процессе механического легирования в системе Al-Ti-C появляется нестабильная аморфная фаза, предвестник формирования двойных карбидов и алюминидов титана. И эта фаза распадается при нагреве на алюминий (высвобождающийся алюминий расплавляется, что вызывает появление второго эндотермического пика), карбид титана, алюминид титана Al_3Ti и двойные карбиды Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC . Рентгенофазовый анализ образца с большей выдержкой после ДСК исследований позволил выявить наличие незначительного количества алюминида титана Al_3Ti и двойных карбидов.

При охлаждении имеет место только один пик (экзотермический), соответствующий кристаллизации алюминиевого расплава. При повторном нагреве пик, вызванный расплавлением алюминиевой матрицы при температуре 630-670 °С, значительно увеличен по сравнению с результатом первого нагрева, что подтверждает предположение о высвобождении алюминия при первом

нагреве (в температурном интервале второго пика). Химического взаимодействия между алюминиевой матрицей и карбидом титана не обнаружено. Основными компонентами композита остаются алюминий и карбид титана. Это означает, что данный композит можно применять в литейных технологиях без опасения протекания нежелательных химических реакций. Причем это применение возможно и в качестве “master alloy”, и как самостоятельного материала.



(а) первый нагрев и охлаждение; (б) повторный нагрев того же образца и охлаждение

Рисунок 4.47 - Результаты ДСК исследований образца композита
“43%Al + 57%TiC”

Измерения микротвердости показало, что разработанный композит обладает повышенными механическими характеристиками: полученные значения микротвердости варьировались от 400 до 474 HV_{0,025}. Вид сечения гранулы после измерения представлен на Рисунке 4.48. Показатели высокой микротвердости говорят о высокой прочности сцепления между компонентами композита.

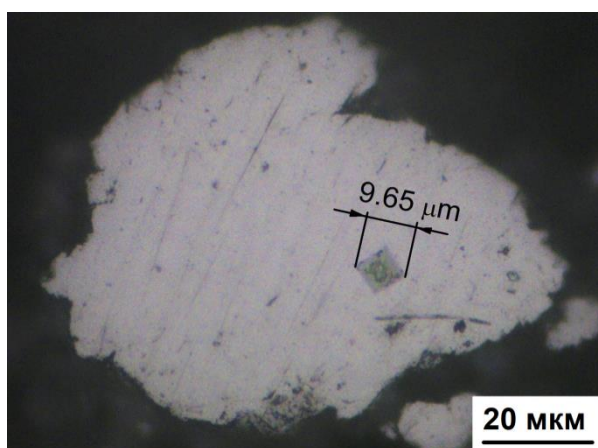


Рисунок 4.48 – Вид сечения гранулы после измерения микротвердости

Глава 5 Разработка способов получения композитов с наноразмерными структурными элементами

5.1 Разработка способа компактирования композитных гранул в объемный материал

В данной работе компактные образцы получали: 1)прессованием: горячим прессованием и холодным прессованием с последующей термической обработкой, а также 2)динамической обработкой: магнитно-импульсным прессованием и обработкой взрывом.

5.1.1 Применение прессования для получения объемного композиционного материала

Прессование образцов с алюминиевой матрицей проводили в две стадии. На первой стадии проводили холодное двухстороннее прессование обработанной в планетарном активаторе порошковой смеси в предварительно смазанной графитовой смазкой матрице с получением компактного образца-заготовки до плотности не менее 80 %. Прессование образцов диаметром 15 мм и высотой 10 мм проводили по следующему режиму: давление прессования 200 МПа, выдержка под давлением 3 мин, скорость перемещения пуансона при нагружении 10 мм/мин, скорость перемещения пуансона при выпрессовывании - 10 мм/мин. На второй стадии проводили горячее двухстороннее прессование полученной на первой стадии заготовки по следующему режиму: давление прессования 200 МПа, температура компактирования 400 °С (консолидация при повышенных температурах, но ниже температуры начала рекристаллизации алюминиевого твердого раствора – основы композиционных материалов), выдержка под давлением 15 мин, скорость перемещения пуансона при нагружении 1 мм/мин, скорость перемещения пуансона при выпрессовывании - 10 мм/мин.

При прессовании образцов с медной матрицей образцы композиционных материалов изготавливали в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 10 мм и

в виде колец диаметром 50 мм, высотой 20 мм, диаметр отверстия составлял 20 мм (Рисунки 5.1 и 5.2). Образцы компактировали по двум схемам: 1) прессовали усилием 1,7 МН, затем проводили отжиг при 500 °С в течение 5 часов, 2) подпрессовывали смесь гранул в холодном состоянии и затем выдерживали определенное время в нагретом состоянии под нагрузкой.

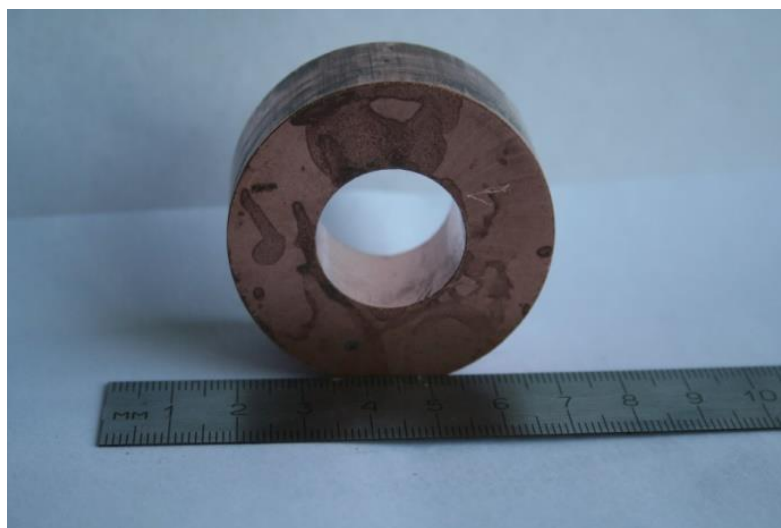


Рисунок 5.1 - Образец разработанного композиционного материала с медной матрицей



Рисунок 5.2 - Образцы разработанных композиционных материалов

5.1.2 Применение динамических способов компактирования для получения объемного композиционного материала

Магнитно-импульсное прессование проводили по методике, описанной в разделе 3.3. Обработку взрывом проводили по двум схемам: 1) метанием пластины (см. Главу 1); при этой схеме обработки осуществляется контакт метаемой пластины и пресс-формы, и 2) метанием специального ударника (см. схему порохового копра в главе 1); при этой схеме контакт метаемого ударника с пресс-формой отсутствует (Рисунок 5.3). При первой схеме получить удовлетворительного качества материал не удалось. В материале присутствовали многочисленные мелкие трещины. Объяснить это можно воздействием на материал многочисленных отражений взрывной волны и воздействием дополнительной волны от удара метаемой пластины о пресс-форму. Вторая схема позволяет добиваться высокого качества уплотнения без каких либо дефектов. Поэтому основной схемой динамического компактирования был выбран второй вариант.

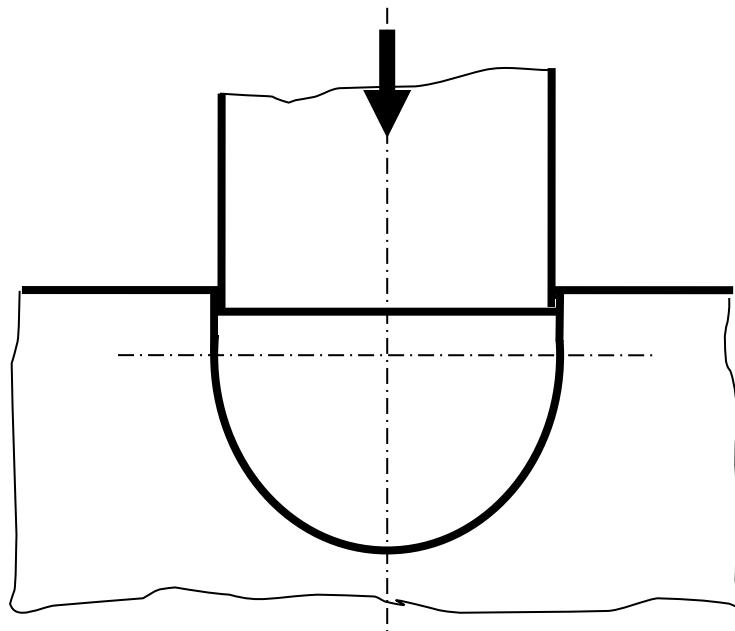


Рисунок 5.3 - Схема технологического инструмента, применяемого при обработке взрывом по второй схеме

5.2. Исследование структуры и свойств объемного композиционного материала

Для исследования структуры консолидированных образцов из них изготавливали шлифы механической полировкой на алмазной пасте, а затем на полировальном станке. Предварительные исследования структуры проводили на микроскопе NEOPHOT 30. Фиксацию изображений при этом производили на цифровой фотокамере высокого разрешения DC120 фирмы Kodac.

Кроме того, структуру композиционных материалов изучали во вторичных и отраженных электронах, а состав раствора на основе алюминия оценивали с помощью микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-35CF с четырехкристальным спектрометром. Фазовый состав, размер областей когерентного рассеяния ($D_{\text{окр}}$) и величину относительных микронапряжений ($\varepsilon = \Delta d/d$) композиционных материалов оценивали дифрактометрически в монохроматизированном (с использованием графитового монохроматора) Fe K_{α} -излучении. Поверхность образцов для рентгеновских исследований предварительно протравливали для устранения наклепанного слоя. Трансмиссионную микроскопию проводили на электронном микроскопе JEM 2000 EX при ускоряющем напряжении 160 кВ. Образцы для электронной микроскопии готовили методом ионной полировки на установке GATAN 100 C.

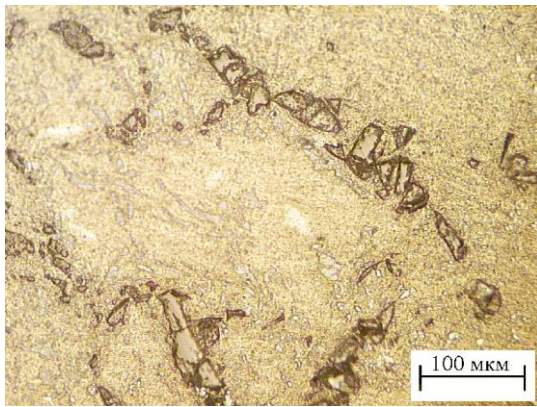
Определение твердости проводили по методу Виккерса на твердомере ИТ 5010 в соответствие с ГОСТ 23677-79 как среднее из десяти замеров. Нагрузка составила 5 кг, а продолжительность выдержки - 30 с. Оценку микротвердости проводили с помощью прибора ПМТ-3 по ГОСТ 9450-76 как среднее из шестидесяти замеров. Нагрузка составила 200 Н, а продолжительность выдержки 5 с. Испытание проводили на специальной установке, смонтированной на базе прибора - твердомера ТШ-2 с размещенной на нем печи электросопротивления. Испытываемый образец для обеспечения равномерного нагрева находился в селитровой ванне при температуре 350 °С. Диаметр индентора составил 10 мм, нагрузка 2000 Н, а время выдержки образца под нагрузкой - 1 ч.

В данном исследовании компактировали металломатричные композиты следующего состава:

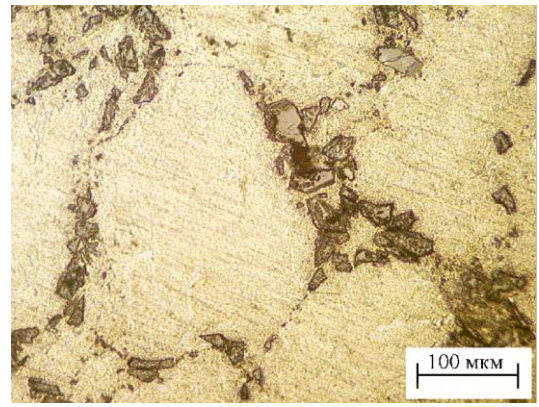
- 1) для алюминиевой матрицы (сплавы АК7, АК12 и Д16, технически чистый алюминий) применили в качестве упрочняющих частиц порошки карбида кремния и нанолмазные порошки;
- 2) для медной матрицы (марка М0 и М1) были применены в качестве упрочняющих частиц наноалмазные порошки, порошки оксида кремния, частицы бороводородных соединений;
- 3) для никелевой матрицы были применены в качестве упрочняющих частиц наноалмазные порошки, порошки оксида алюминия и карбида вольфрама.

5.2.1 Композиционные материалы с алюминиевой матрицей и упрочняющими частицами карбида кремния

Структура образцов, консолидированных после разного времени обработки порошка в планетарной мельнице, в целом аналогична структуре отдельных гранул. Так, для ранних стадий обработки в мельнице (30 мин) для композиционных материалов с исходными 40 мкм частицами характерна грубая неоднородная структура (Рисунок 5.4). Для такой структуры характерно присутствие большого количества матричных гранул совершенно свободных от частиц карбида кремния, которые в свою очередь группируются на границах бывших гранул. Однако на фоне грубых включений SiC наблюдаются участки со слоистой и даже гомогенной структурой с дисперсными частицами. Этот факт говорит о том, что после 30 мин обработки в некоторых участках порошковых смесей процесс механического легирования гораздо более продвинуто. Как уже отмечалось на примере гранул, структура композиционных материалов с исходными 5 мкм частицами после 30 мин обработки в мельнице тоже не однородна, но гораздо дисперснее, чем в материалах с крупными исходными частицами (Рисунок 5.5).



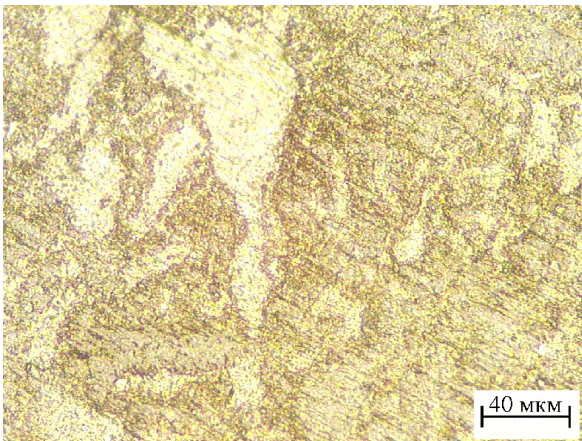
а



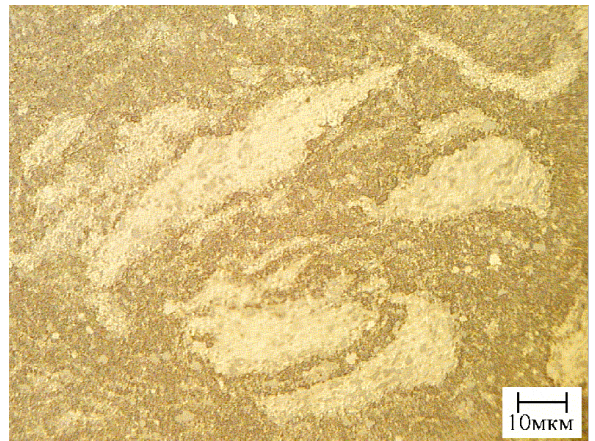
б

а) АК12М2+18% SiC; б) Д16+18% SiC

Рисунок 5.4 - Структура консолидированных образцов композиционных материалов (исходный размер частицы 40 мкм) после 30 мин обработки в планетарной мельнице



а



б

а) Д16+18% SiC; б) АК12М2+18% SiC

Рисунок 5.5 - Структура консолидированных образцов композиционных материалов (исходный размер частицы 5 мкм) после 30 мин обработки в планетарной мельнице

Однородность структуры, в том числе равномерность распределения частиц карбида кремния, зависит от времени обработки в мельнице. С увеличением времени обработки в мельнице постепенно достигается однородность структуры консолидированных образцов, т.е. равномерность распределения дисперсных частиц в матрице. Причем время достижения однородности структуры, как уже

отмечалось, зависит от состава матричных сплавов (см. Таблицу 4.1). Так, если у композиционного материала Д16 -18 об. % SiC^{40} равномерное распределение частиц достигается уже после 60 мин обработки в мельнице (Рисунки 5.6, 5.7), то у материала АК12М2-18 об. % SiC^{40} аналогичный результат достигается только после 120 мин (см. для сравнения Рисунки 5.6 и 5.7 с Рисунками. 5.8 и 5.9). То есть образование однородной структуры происходит быстрее в композиционном материале на основе сплава №2.

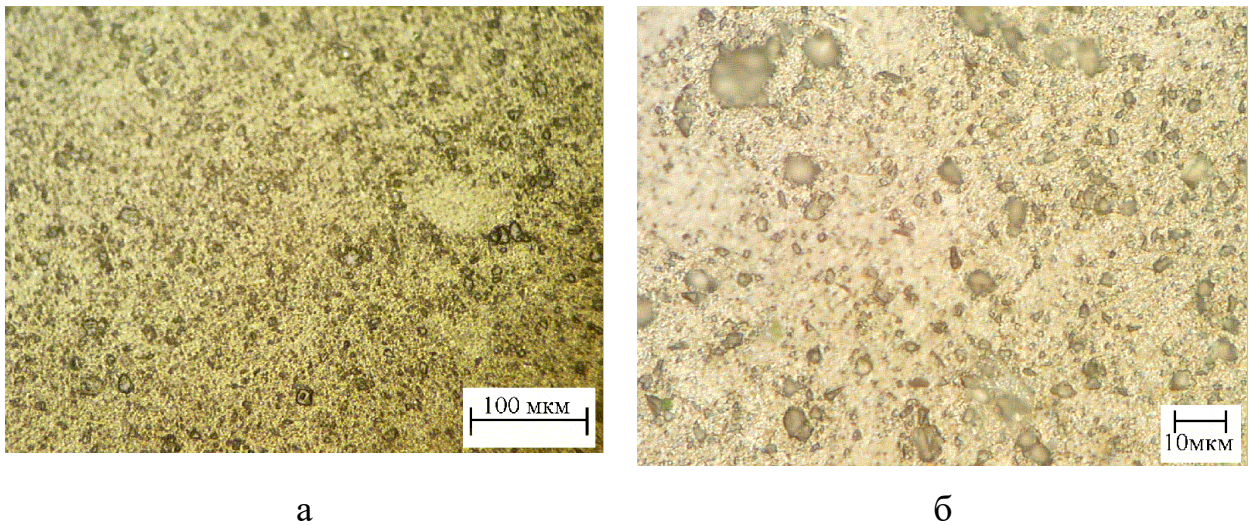


Рисунок 5.6 - Структура консолидированного образца композиционного материала Д16+18% SiC (исходный размер частицы 40 мкм) после 60 мин обработки в планетарной мельнице

В целом, скомпактированные после обработки в планетарной мельнице образцы всех композиционных материалов содержат три структурные составляющие: алюминиевый твердый раствор; частицы карбида кремния, которые при электронномикроскопических исследованиях на фоне твердого раствора в отраженных электронах выглядят темными округлыми включениями; светлые и темные частицы разной дисперсности, которые предположительно являются выделениями фаз Al_2Cu (композиционный материал №2), Si , $\text{Al}_{15}\text{Si}_2(\text{FeMn})_3$, $\text{Al}_8\text{Si}_6\text{FeMg}_3$, Al_2Cu , Mg_2Si , Al_5FeSi (сплав №1)

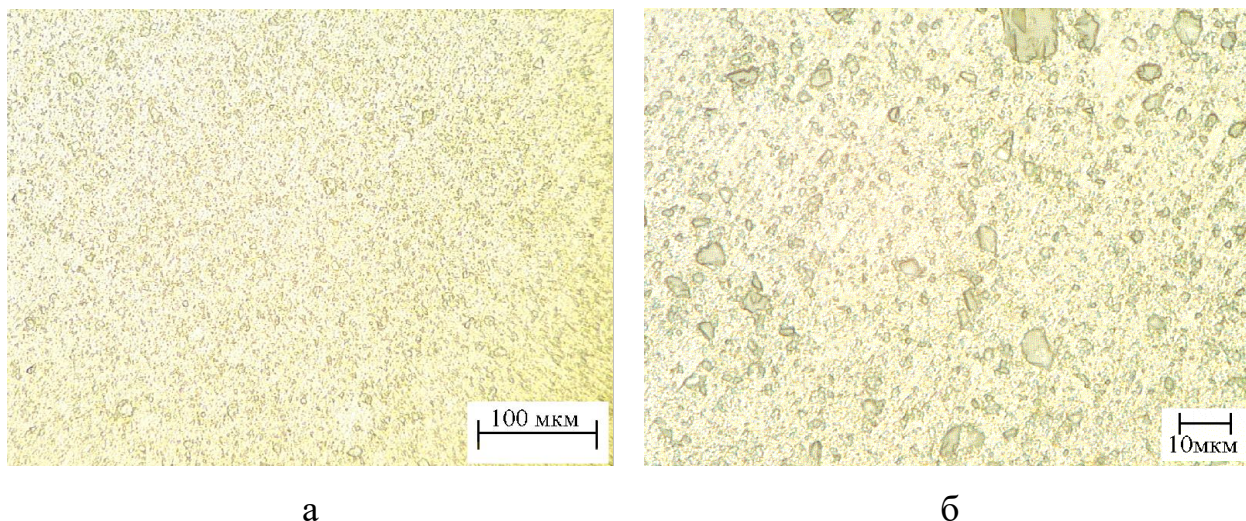


Рисунок 5.7 - Структура консолидированного образца композиционного материала Д16+18% SiC (исходный размер частицы 40 мкм) после 120 мин обработки в планетарной мельнице

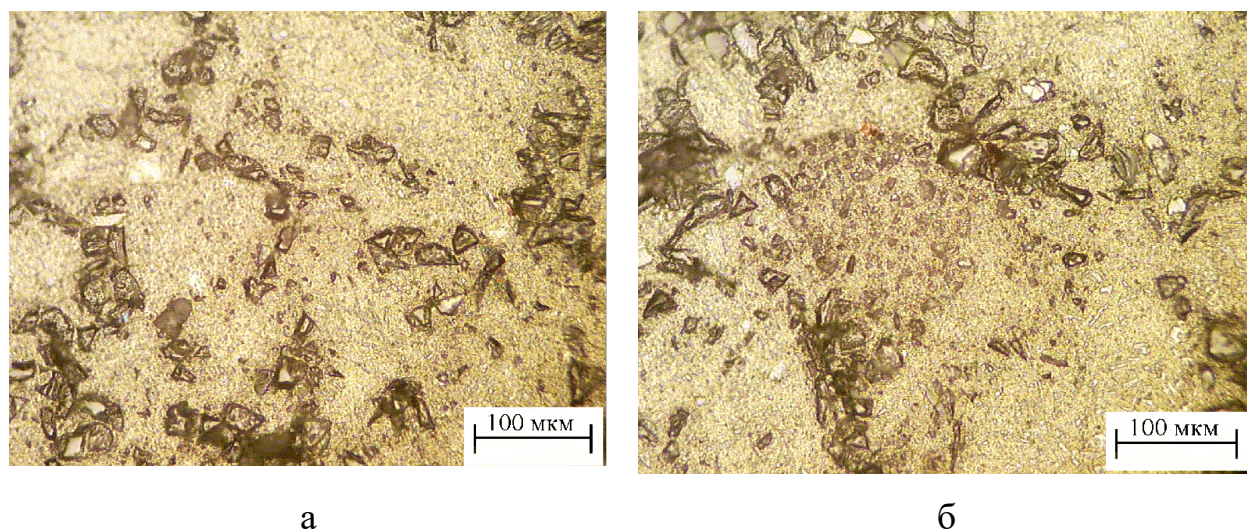


Рисунок 5.8 - Структура консолидированного образца композиционного материала АК12М2+18% SiC (исходный размер частицы 40 мкм) после 60 мин обработки в планетарной мельнице

Структурное состояние алюминиевого твердого раствора оценивали дифрактометрическими методами. Из результатов рентгеновского анализа следует, что для композиционных материалов характерна высокая степень дефектности структуры алюминиевого твердого раствора, что в сочетании с

дисперсными частицами карбида кремния должно обеспечить высокий уровень прочностных свойств материалов.

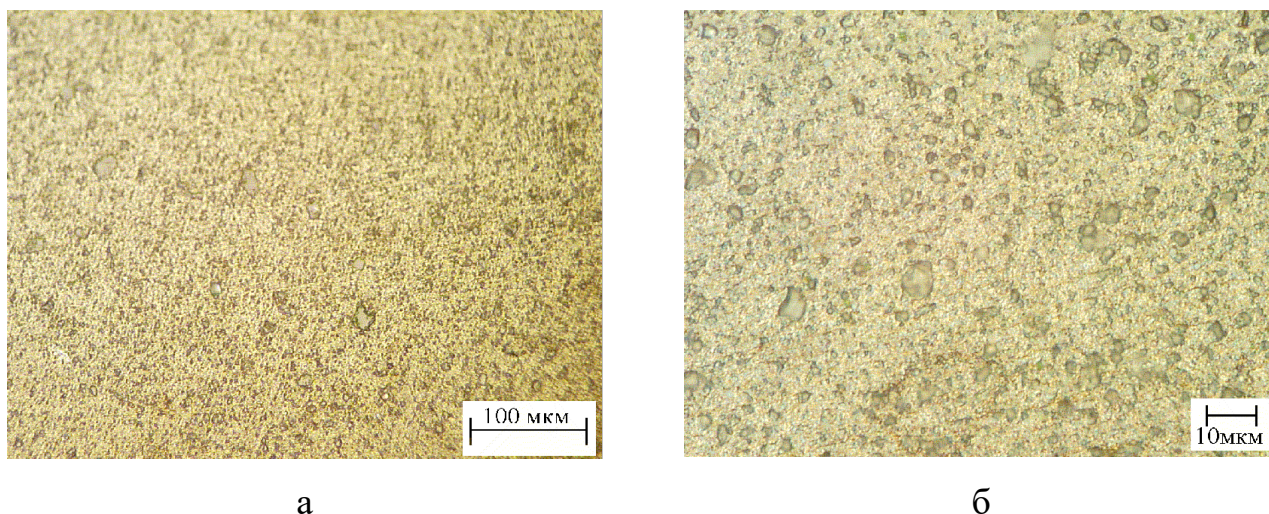


Рисунок 5.11 - Структура консолидированного образца композиционного материала АК12М2+18% SiC (исходный размер частицы 40 мкм) после 120 мин обработки в планетарной мельнице

Кроме алюминиевого твердого раствора и частиц оксида алюминия в структуре компактных образцов композиционных материалов на основе сплава № 2 с помощью микрорентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов было установлено присутствие фазы Al_2Cu . Включения этой фазы могли присутствовать в исходных матричных частицах, а также образоваться в результате распада алюминиевого твердого раствора как при обработке порошковой смеси в мельнице, так и при нагреве во время консолидирования.

Фазовый состав консолидированных образцов из композиционных материалов на основе сплава АК12М2 можно проиллюстрировать на примере материала с 18 об. % SiC^{40} . После обработки в мельнице в течение 120 мин кроме алюминиевого твердого раствора и частиц оксида алюминия он содержит, по данным микрорентгеноспектрального рентгеноструктурного анализов, только кремний. Остальные фазы, которые присутствовали в исходных слитках матричных сплавов, не были обнаружены рентгеноструктурным анализом.

Можно предположить, что это связано со значительным их диспергированием во время обработки порошковых смесей до рентгеноаморфного состояния.

Из проведенных исследований следует, что последовательность формирования структуры композиционных материалов при одинаковом содержании частиц карбида кремния практически одинакова и не зависит от типа матричного сплава.

Зависимости твердости по Виккерсу (HV) гранул и консолидированных образцов композиционных материалов от времени обработки в планетарной мельнице представлены на Рисунке 5.12. Видно, что происходит снижение твердости после консолидации гранул композиционных материалов. С 300-330 МПа твердость снижается до значений 180-200 МПа. Это снижение обусловлено коагуляцией частиц таких фаз в матрице, как CuAl_2 , Si, Mg_2Si , а также полигонизационными процессами, успевающими пройти в алюминиевом твердом растворе.

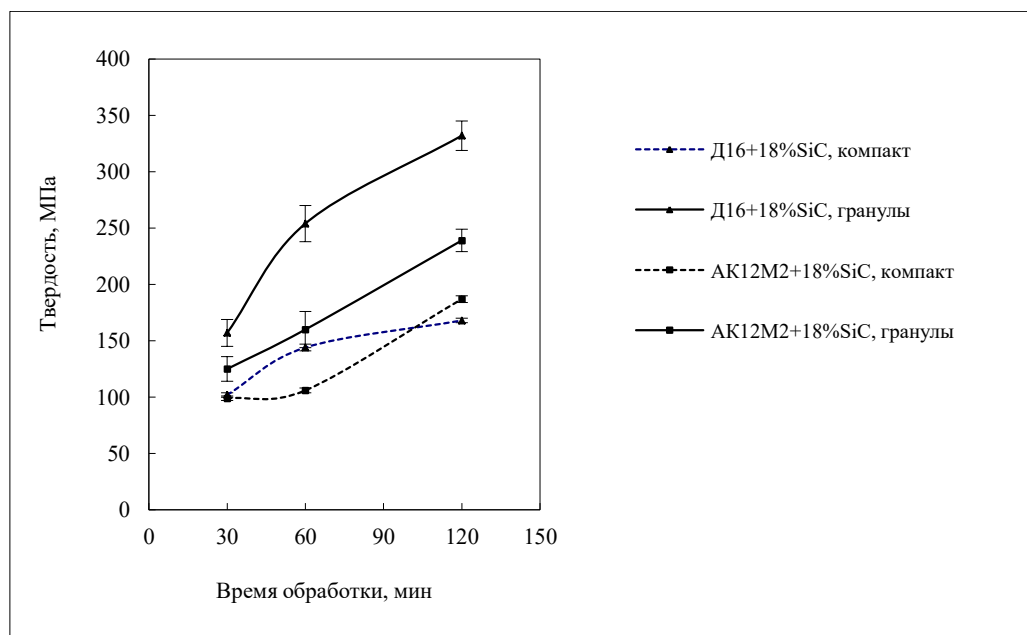


Рисунок 5.12 - Зависимость твердости по Виккерсу гранул и консолидированных образцов композиционных материалов на основе сплавов Д16 и АК12М2 от времени обработки в планетарной мельнице

В Таблице 5.1 и на Рисунке 5.13 представлены результаты испытаний материалов на длительную твердость консолидированных образцов композиционных материалов на основе сплавов Д16 и АК12М2 при различном времени обработки в планетарной мельнице.

Из Рисунка 5.13 видно, что с увеличением времени обработки в мельнице наблюдается рост твердости, связанный с диспергированием частиц карбида кремния. Несколько более высокий уровень твердости, наблюдаемый в композиционном материале на основе сплава АК12М2, на наш взгляд, связан с присутствием в нем также постепенно измельчающихся частиц жаропрочных фаз с участием железа, кремния и меди.

Исследование структуры образцов, полученных динамическими способами компактирования, проводили с применением электронной просвечивающей микроскопии. Важно отметить, что магнитно-импульсное прессование осуществляли при предварительном нагреве образцов до 200-300 °С. При обработке температура кратковременно поднималась до 500-700 °С.

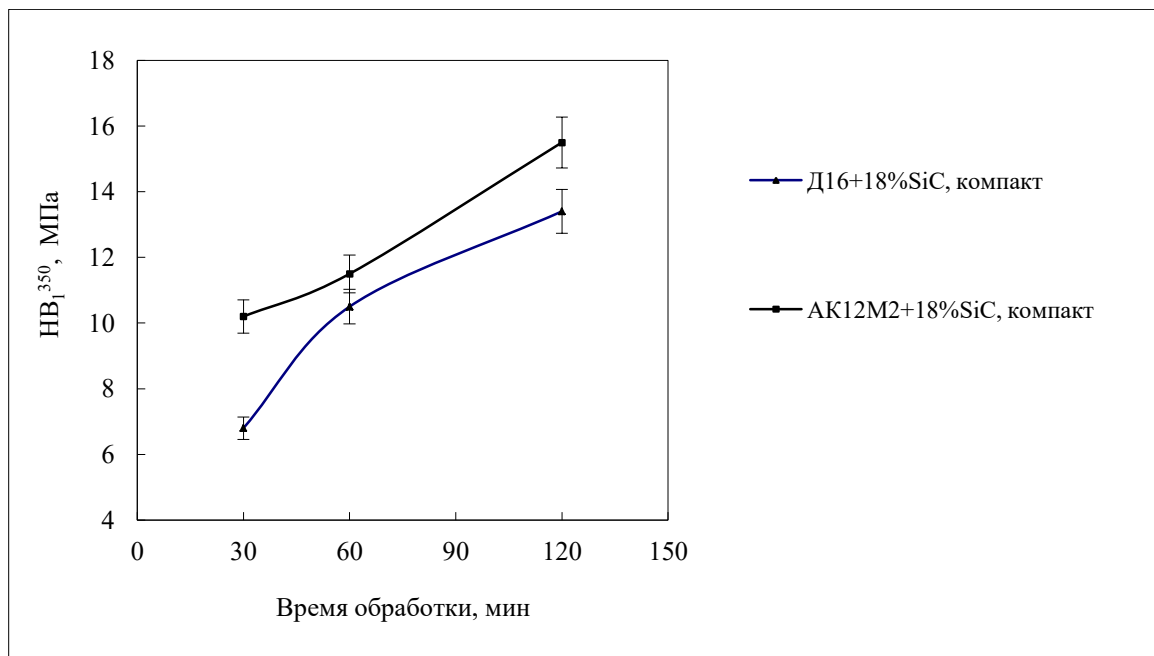
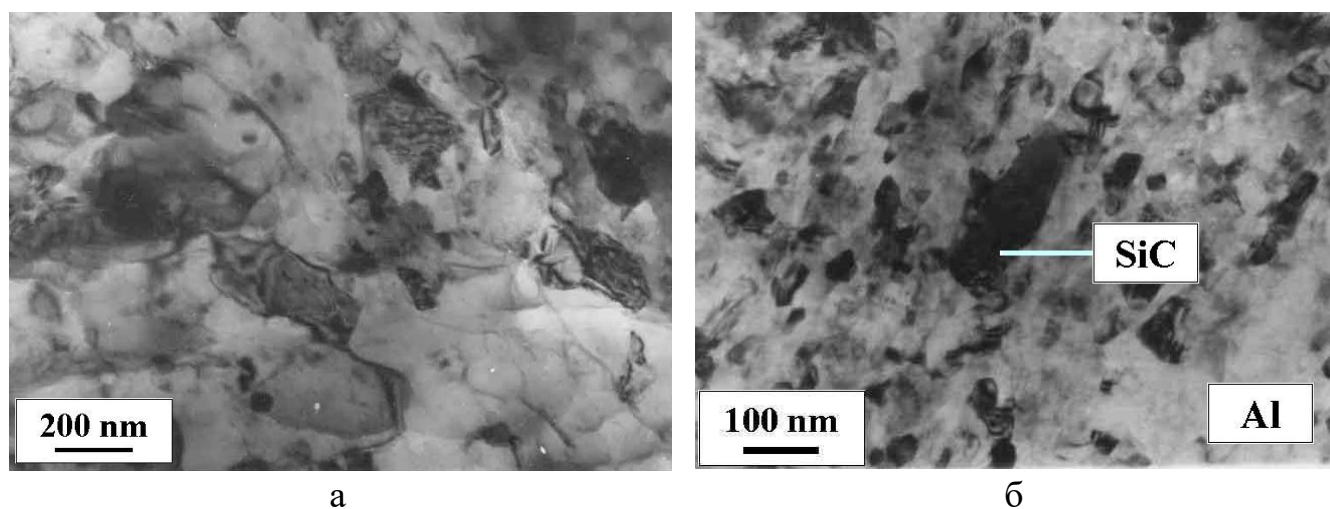


Рисунок 5.13 - Зависимость длительной твердости консолидированных образцов композиционных материалов на основе сплавов Д16 и АК12М2 от времени обработки в планетарной мельнице.

Таблица 5.1 - Значения твердости и длительной твердости композиционных материалов на основе сплавов АК12М2 и Д16

Состав композита и время обработки	HV, МПа	HB ₁ ³⁵⁰ , МПа
АК12М2+18%SiC ⁴⁰ – 30 мин	99±2	10,2
АК12М2+18%SiC ⁴⁰ – 60 мин	106±2	11,5
АК12М2+18%SiC ⁴⁰ – 120 мин	187±3	15,5
АК12М2+18%SiC ¹ – 30 мин	150±5	21
АК12М2+18%SiC ¹ – 60 мин	229±5	33
Д16+18%SiC ⁴⁰ – 30 мин	102±2	6,8
Д16+18%SiC ⁴⁰ – 60 мин	144±3	10,5
Д16+18%SiC ⁴⁰ – 120 мин	168±2	13,4
Д16+18%SiC ¹ – 30 мин	147±4	16,7

Для осуществления обработки взрывом гранулы вначале подпрессовывали при комнатной температуре и обработку проводили без подогрева. Кратковременный разогрев не превышал 300-400 °С. Это сказывается на структуре материала. С одной стороны, магнитно-импульсное прессование позволяет достичь давлений не более 1,5 ГПа, то есть менее, чем при обработке взрывом, при которой давления могут достигать 30-40 ГПа. В нашем случае оценка уровня давления показала 10-12 ГПа. Такая разница в уровне давления приводит к разной степени проработки структуры. С другой стороны, повышенные температуры при магнитно-импульсной обработке приводят к процессам укрупнения размера зерна. Это подтвердили исследования при помощи электронной микроскопии. На Рисунке 5.14а представлена структура матрицы после магнитно-импульсного прессования, а на Рисунке 5.14б – структура ММК после обработки взрывом. Средний размер зерна в первом случае составляет 200 нм, а во втором – 25 нм.



а) после магнитно-импульсного прессования; б) после обработки взрывом

Рисунок 5.14 - Структура ММК после динамического компактирования

Рисунок 5.15 демонстрирует плотное прилегание алюминиевой матрицы к частицам карбида кремния даже в случае малых размеров упрочняющих частиц. Уже отмечалось, что при механическом легировании происходит значительное измельчение частиц. Исследование размол порошка карбида кремния различных фракций в планетарной мельнице позволило предложить следующую схему измельчения частиц (Рисунок 5.16). При исходных размерах до 5 мкм измельчение в основном происходит за счет откалывания «выступающих» участков частицы и откалыванию приповерхностных слоев большой частицы (истирание). В этом случае образующаяся фракция имеет размеры наноуровня. Количество крупных частиц в количественном выражении примерно такое же, как в исходном материале, но по объему крупные частицы составляют менее 50 % всего объема частиц карбида кремния, так как их размер в своей массе не превышает 0,7-0,8 мкм. При исходных размерах более 10 мкм в процессе механического легирования происходит разрушение крупных частиц на меньшие, но достаточно крупные. Разрушение имеет хрупкий характер, трещины, как правило, разветвленные, то есть в процессе разрушения крупных частиц образуются первые наночастицы. В дальнейшем процесс измельчения проходит по первой схеме. Исследования с применением просвечивающей электронной

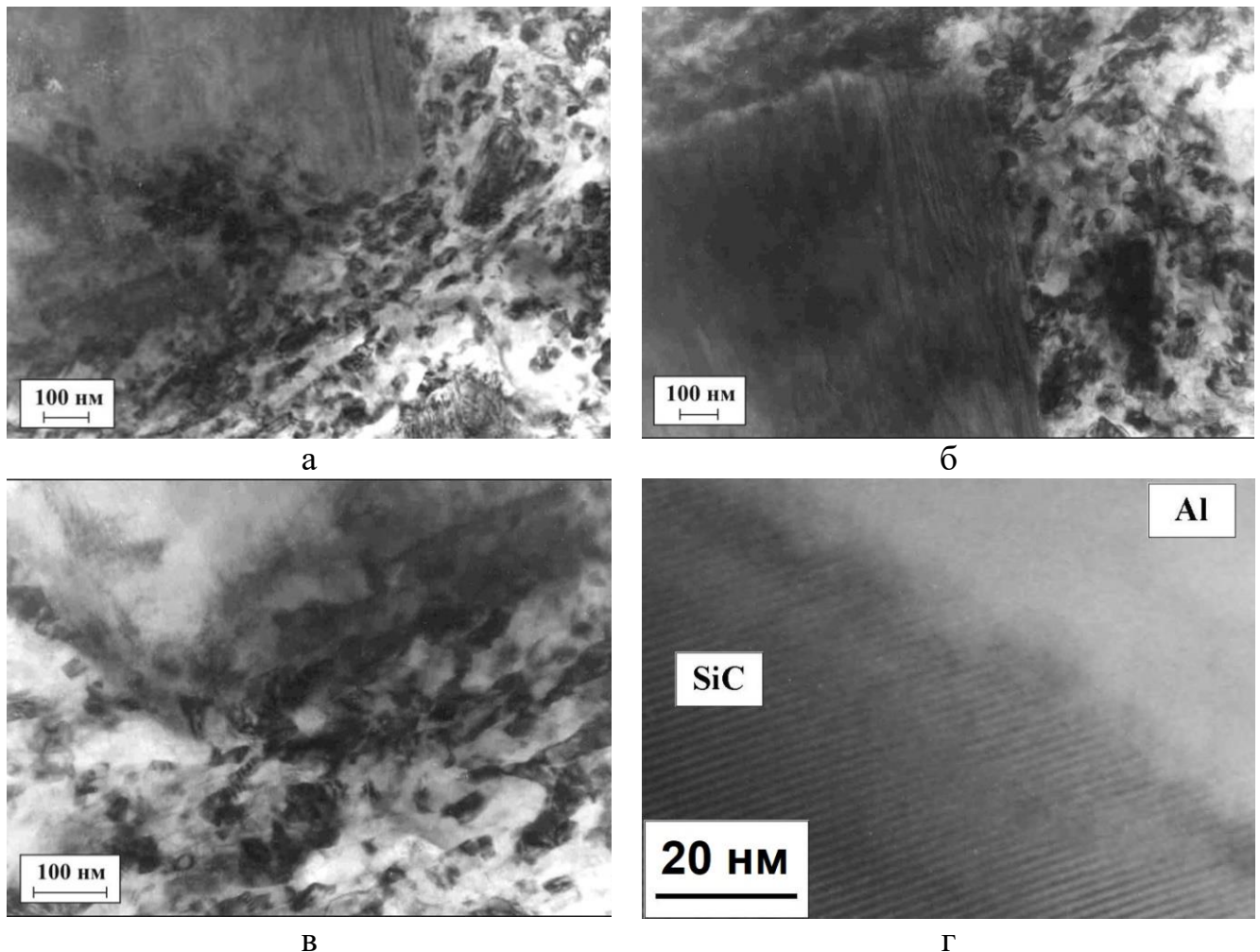


Рисунок 5.15 - Граница раздела частицы карбида кремния и алюминиевой матрицы

микроскопии подтвердили наличие многочисленных наночастиц карбида кремния в матрице (Рисунок 5.17).

Из вышесказанного вытекает, что разработанный металломатричный композит содержит в своей структуре упрочняющие частицы с различными размерами, как наночастицы, так и микрочастицы. Интерес вызывает и влияние исходного размера частиц на свойства композита «Al+SiC». Были проведены исследования, при которых применили в качестве исходных частиц для механического легирования частицы карбида кремния различных размеров: 8 мкм, 40 мкм и 200 мкм. После компактирования провели измерение твердости, результаты представлены в Таблице 5.2.

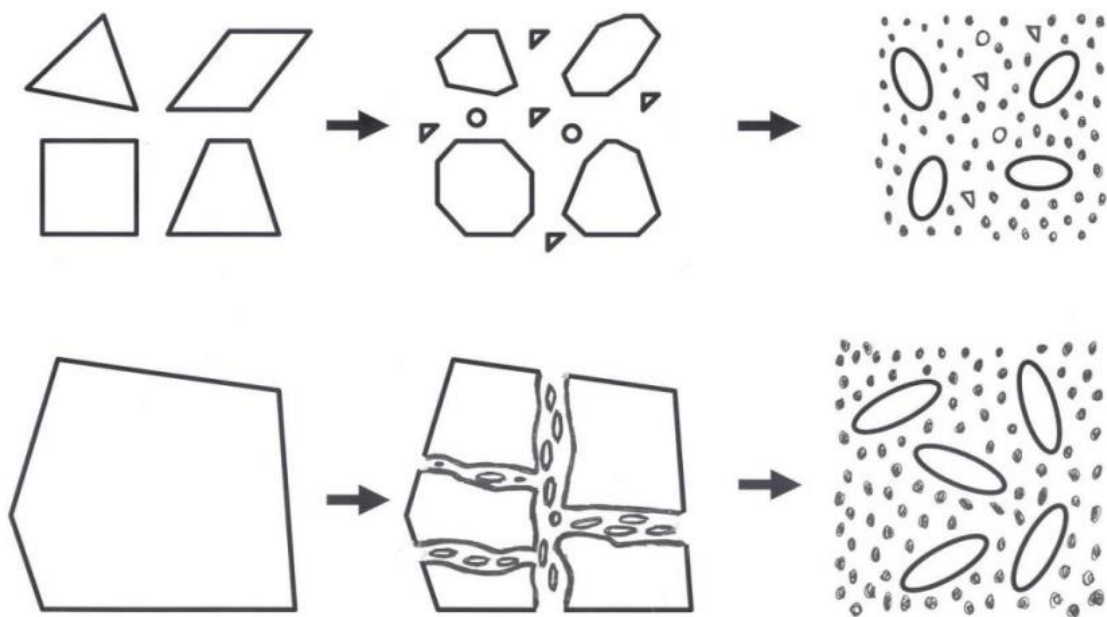
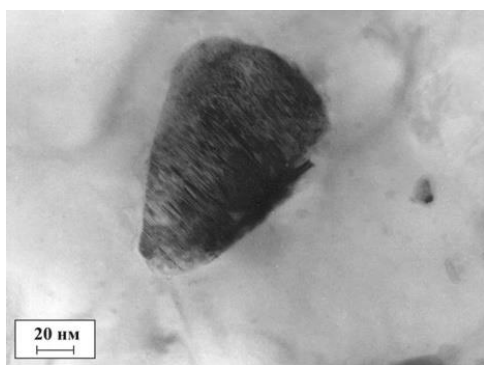
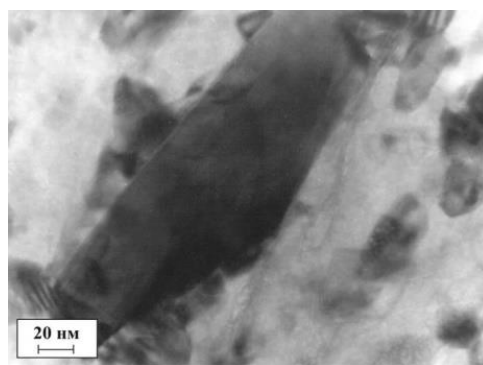


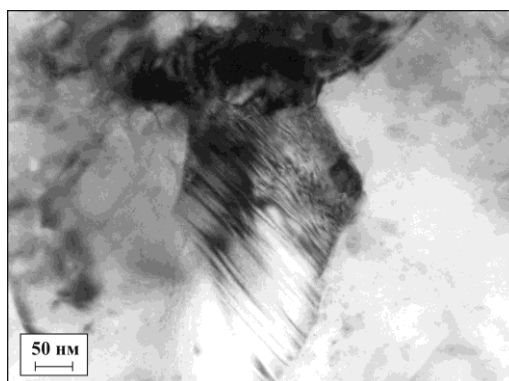
Рисунок 5.16 - Схема измельчения упрочняющих частиц в процессе механического легирования



а



б



в

Рисунок 5.17 - Частицы карбида кремния малых размеров в алюминиевой матрице (ПЭМ)

Таким образом, установлено, что снижение размера упрочняющих частиц приводит к увеличению механических характеристик материала (Рисунок 5.18). Кроме этого, эксперимент подтвердил, что наиболее рациональное содержание упрочняющих частиц карбида кремния в алюминиевой матрице равняется 20 %.

Таблица 5.2 - Значения твердости ММК с алюминиевой матрицей и упрочняющими частицами карбида кремния различного размера

Материал	Твердость, HV 5/10
Д16 – 20 SiC ₈ – 5 н/а	376 ± 19
Д16 – 30 SiC ₈ – 5 н/а	161 ± 8
Д16 – 10 SiC ₄₀ – 5 н/а	233 ± 8
Д16 – 20 SiC ₄₀ – 5 н/а	239 ± 8
Д16 – 30 SiC ₄₀ – 5 н/а	293 ± 17
Д16 – 20 SiC ₂₀₀ – 5 н/а	133 ± 7

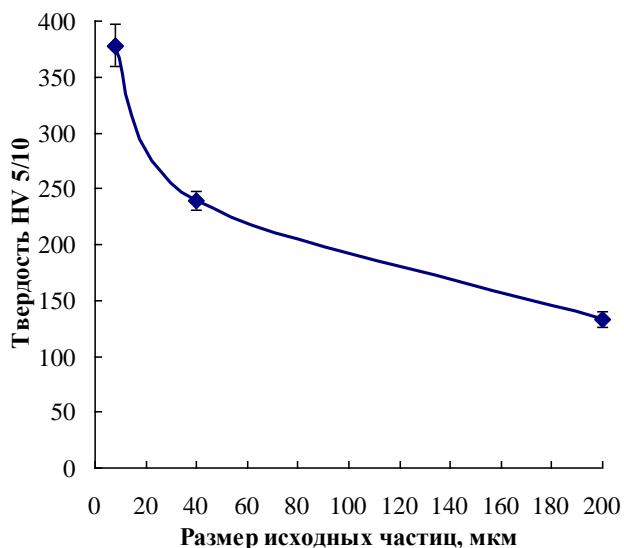
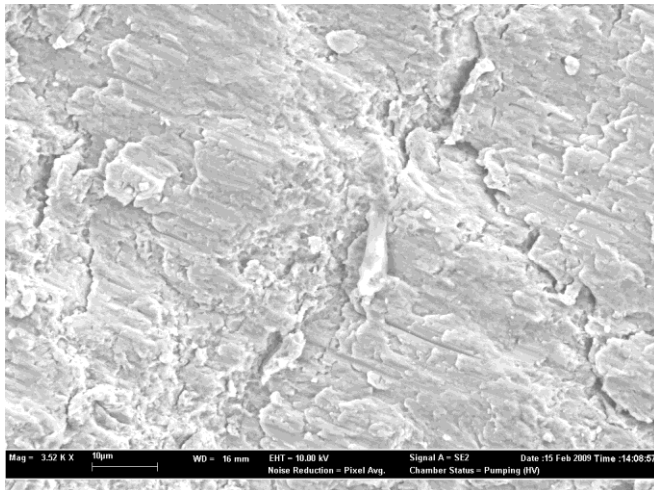


Рисунок 5.18 - Зависимость твердости композиционного материала с алюминиевой матрицей и упрочняющими частицами карбида кремния (20 %) различного исходного размера

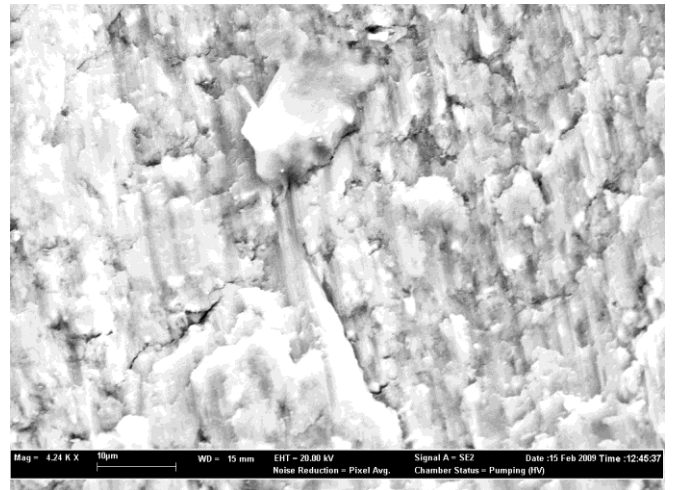
5.2.2 Компактирование композиционных материалов с алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами

Исследование структуры композитов с алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами проводили на изломах методами сканирующей электронной микроскопии при помощи полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F. Исследования подтвердили ту закономерность, что структура образцов, консолидированных после разного времени обработки порошка в планетарной мельнице, в целом аналогична структуре отдельных гранул. Однако, применения наноразмерных порошков вносит свои особенности в формирование структуры. Исследование изломов образцов показало, что имеется два характерных типа поверхности разрушения: матовый и блестящий. То есть, вначале трещина зарождается в направлении примерно 45° к оси в результате пластического сдвига, а после достижения этой трещины критической величины, происходит быстрое разрушение образца. На Рисунке 5.19 представлен вид «блестящих» участков изломов образцов композитов после испытания на сжатие. Это участок пластического сдвига. Отчетливо видны полосы от сдвиговой деформации. Такая картина является характерной для обоих сплавов. Для случая применения 10 % упрочняющих наноалмазных частиц разрушение происходило по основному металлу (Рисунок 5.19а), а не по границам зерен (гранул). Частично разрушение по границам зерен наблюдается только в случае применения 20 % упрочняющих наноалмазных частиц (Рисунок 5.19б). В этом случае имеется неоднородность распределения упрочняющих частиц, концентрация частиц на поверхности гранул очень высока, что снижает сцепление гранул между собой. Это и приводит к межзеренному разрушению материала. Рисунок 5.20 демонстрирует такую повышенную концентрацию наноалмазных частиц в местах межзеренного разрушения. В тех местах, где разрушение проходило по основному металлу (Рисунок 5.21), на поверхности скола выявить наноалмазные частицы всегда трудно, не смотря на

то, что элементный анализ указывает на присутствие углерода примерно 10 % при 10 % нанодiamondных частиц и 20 % углерода при 20 % нанодiamondных частиц. Это указывает на то, что граница раздела «упрочняющая частица-матрица» не является ослабленным местом в композите «алюминиевый сплав-нанодiamondные упрочняющие частицы».



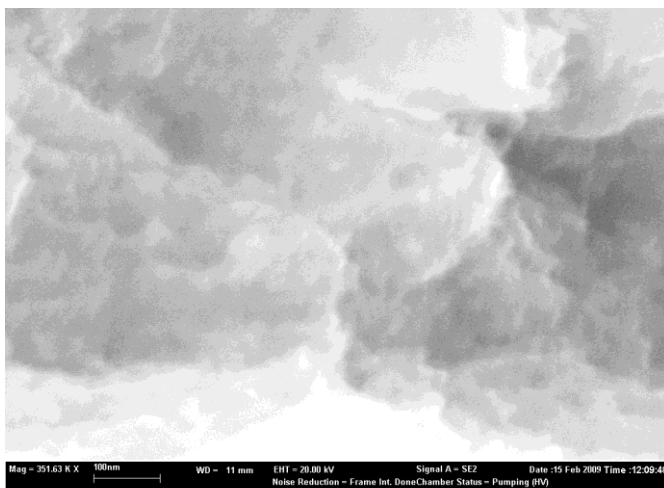
а



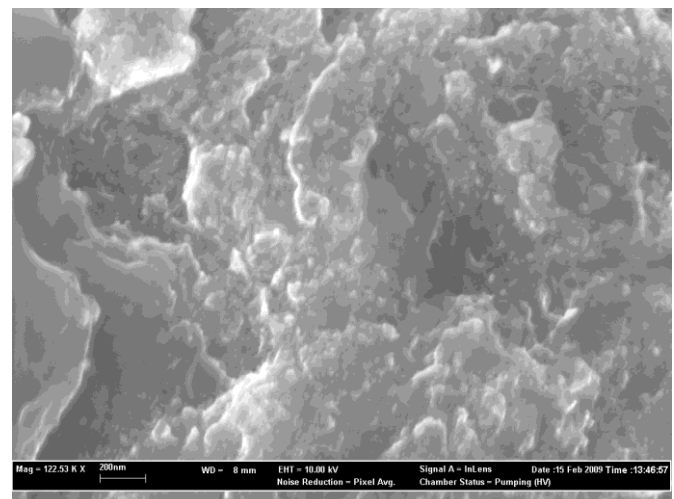
б

а) Al+10 % НА, б) Al+20 % НА

Рисунок 5.19 - Вид поверхности изломов образцов с различным содержанием упрочняющих нанодiamondных частиц



а



б

Рисунок 5.20 - Нанодiamondные частицы на поверхности межзеренного разрушения образцов

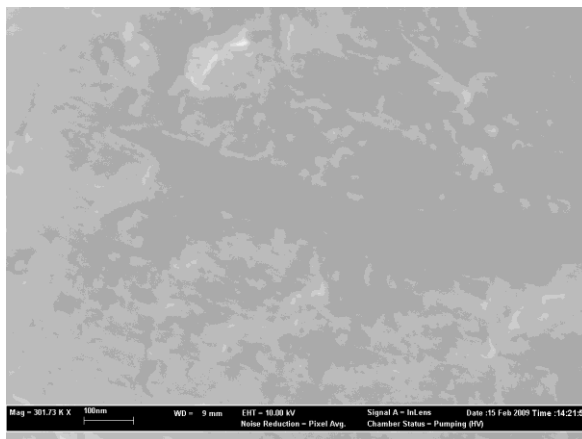


Рисунок 5.21 - Поверхность излома образцов по основному материалу

Равномерность распределения упрочняющих частиц, зависящая от времени обработки в планетарной мельнице, значительно влияет на свойства композитов (Таблица 5.3). Из данной таблицы видно, что малое время обработки не приводит к упрочнению материала, то есть упрочняющие частицы еще не распределились по всему объему матрицы. Время обработки 60 мин является достаточным для упрочнения матрицы при применении 10 % наноалмазных упрочняющих частиц.

Таблица 5.3 - Твердость по Виккерсу (HV 5/10) образцов в зависимости от времени t обработки

Материал	Время t , мин		
	$t=30$ мин	$t=60$ мин	$t=120$ мин
Д16 – 10 н/а	91 ± 3	251 ± 4	251 ± 8
Д16 – 20 н/а	73 ± 6	124 ± 4	195 ± 19
Д16 – 30 н/а	$\sim 90 \pm 10 \%$	-	-
АК7 – 10 н/а	89 ± 4	236 ± 8	240 ± 6
АК7 – 20 н/а	55 ± 2	123 ± 4	190 ± 7
АК7 – 30 н/а	65 ± 2	-	-

Однако в случае применения 20 % наноалмазных упрочняющих частиц этого времени недостаточно для достижения их равномерного распределения в матрице, о чем говорят пониженные значения твердости. Увеличение времени обработки до 2 часов приводит к увеличению твердости, но эти значения не

достигают величин для случая применения 10 % нанодiamondов в качестве упрочняющих частиц. То есть для достижения равномерного распределения требуется большая длительность обработки в планетарной мельнице. Отсюда было сделано заключение, что рациональным содержанием нанодiamondных частиц в алюминиевой матрице следует признать 10 %. Результаты испытаний на сжатие подтвердили это заключение (Таблица 5.4 и Рисунок 5.22).

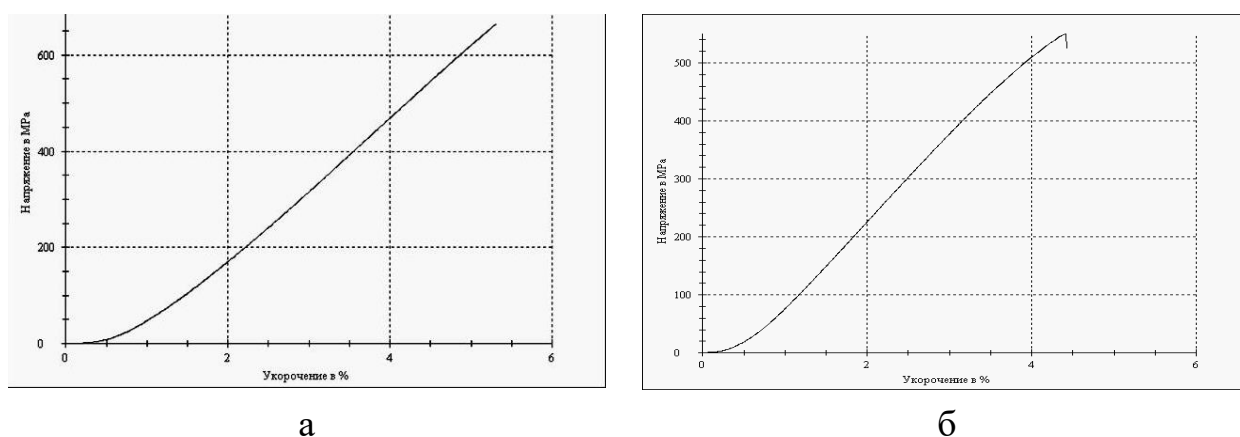


Рисунок 5.22 - Кривые сжатия образцов композиционных материалов Д16+10%НА (а) и Д16+20%НА (б)

Электропроводность композиционного материала падает с увеличением содержания упрочняющих частиц (Таблица 5.5).

Таблица 5.4 - Результаты испытания на сжатие

Материал	Rp 0.2, МПа	Rmax, МПа
Д16-10% н/а	-	665
Д16-20% н/а	536	551
АК7-10% н/а	-	772
АК7-20% н/а	-	614

Таблица 5.5 - Значения удельной электропроводности σ образцов ММК

Материал	σ , МСм/м
АК7+20%НА	< 9
Д16+10%НА	$10,4 \pm 0,1$
Д16+20%НА	< 9

Применение 10 % наноалмазных упрочняющих частиц несколько снижает коэффициент линейного термического расширения (Рисунок 5.23).

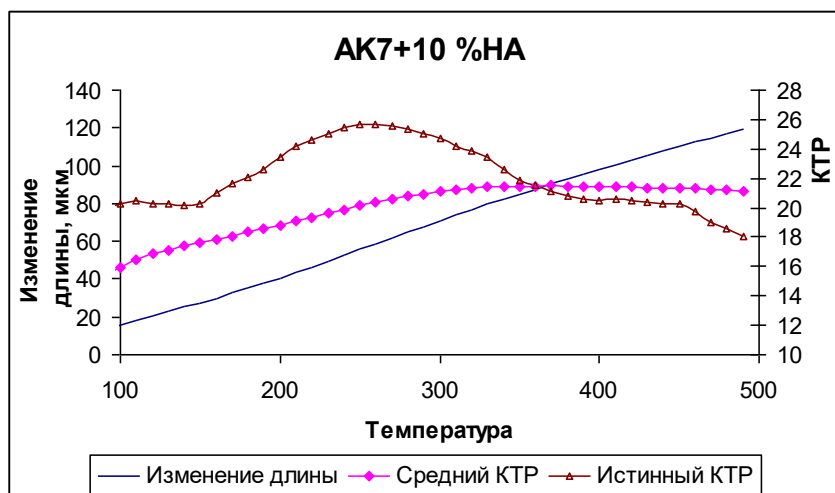
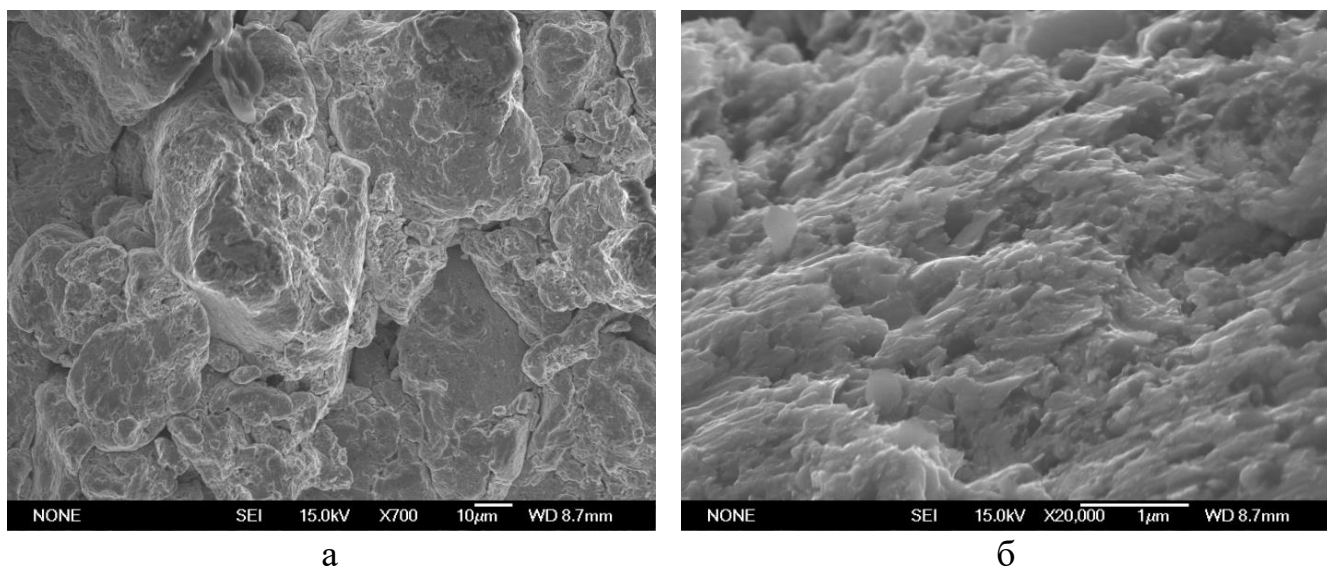


Рисунок 5.23 - Значения линейного коэффициента термического расширения для композита АК7+10%НА

5.2.3 Компактирование композиционных материалов с медной матрицей

Как уже отмечалось, для упрочнения медной матрицы были выбраны следующие материалы: наноалмазы, диатомит, нанооксид кремния, оксид кремния кристаллический, частицы бороводородных соединений, графит. Внешний вид гранул композиционных материалов представлен на Рисунках 4.8 - 4.15. Так же как и для случая с компактированием алюминиевых гранул, распределение упрочняющих частиц в медной матрице определяется режимами механического легирования в планетарной мельнице. Компактирование должно обеспечить образование монолитного материала. Однако, кроме неравномерного распределения упрочняющих частиц, недостаточная нагрузка, температура прессования или температура термической обработки приводят, к тому, что компактный материал разрушается по границам гранул (Рисунок 5.24а). Соблюдение всех необходимых условий приводит к образованию монолитной структуры. В этом случае различить границы гранул на изломе уже невозможно (Рисунок 5.24б). Исследование структуры и свойств медных композиционных материалов подтвердило основные закономерности образования композитов,

выявленные при исследовании композитов с алюминиевой матрицей. То есть структура консолидированного композита определяется структурой гранул. Недостаточное время обработки в планетарной мельнице приводит к неравномерному распределению упрочняющих частиц, что приводит к снижению свойств материала. Затруднения в равномерном распределении становятся заметными при содержании наноалмазных частиц 20 % и более.



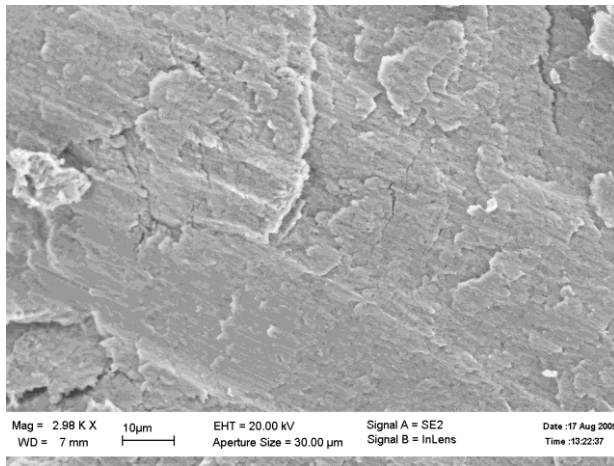
а) по границам зерен (гранул) и б) по основному материалу

Рисунок 5.24 - Разрушение медного композита

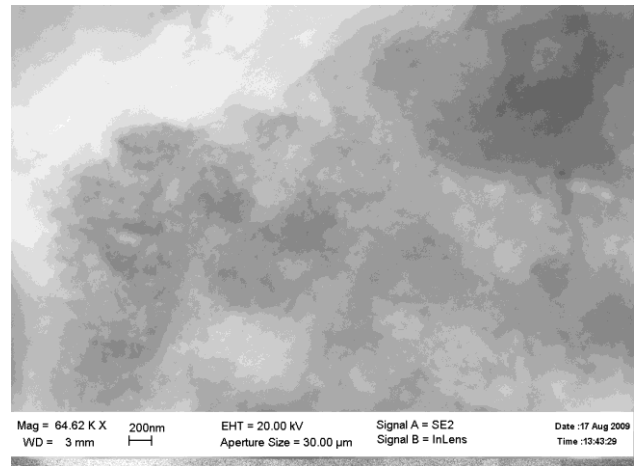
Изучение изломов образцов показало, что в случае полной проработки разрушение идет по основному материалу (Рисунок 5.25а), свойства материалов находятся на высоком уровне (Рисунок 5.26 и Таблица 5.6). Малое время обработки приводит к значительной неравномерности распределения упрочняющих частиц, а это приводит к снижению свойств материала, так как имеет место межзеренное разрушение (Рисунок 5.25б).

Следует заметить, что на достижение равномерного распределения упрочняющих частиц может влиять не только время обработки в планетарной мельнице. Фазовые переходы, вызывающие сильное формоизменение гранул, также эффективно влияют на перераспределение упрочняющих частиц в матрице. Это хорошо демонстрирует композит 50Cu-50Л62-20н/а. Ранее было показано,

что после 90 мин обработки в структуре хорошо просматривается две фазы: медь и латунь Л62. После 100 мин обработки происходит полное растворение компонентов, при котором происходит измельчение гранул и изменение их формы. После протекания этих процессов нанодiamondных частиц на поверхности гранул не наблюдается. Компактирование таких гранул позволяет получить композит с высокими прочностными показателями (Таблица 5.6).



а



б

а) разрушение по основному материалу; б) межкристаллитное разрушение

Рисунок 5.25 - Поверхность излома образцов композитов с медной матрицей

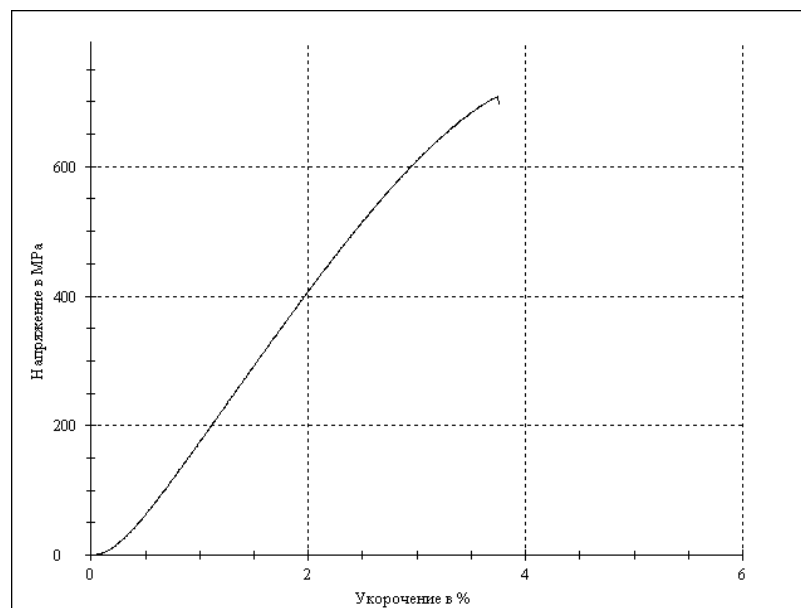


Рисунок. 5.26 - Кривая нагружения медного композиционного материала «Cu-30% SiO₂ - 10% НА»

Таблица 5.6 - Прочностные характеристики медных композиционных материалов, определенные при сжатии образцов (КТ – квазицилиндрическое тело)

Материал	Время обработки в планетарной мельнице	Технологический инструмент	Механическое свойство	
			$\sigma_{0.2}$ МПа	σ_B МПа
Cu-20% ND	60 мин	шары	-	114
Cu-20% ND	5 часов	шары	-	540
Л62-20% н/а	60 мин	шары	-	72
50Cu-50Л62-20н/а	100 мин	шары	-	576
Cu-35% ND	10 час	шары	-	520
Cu-35% ND	2 часа	КТ	-	510
Cu-30% SiO ₂ - 10% н/а	6 часов	шары	641	707

В Таблицах 5.7 и 5.8 представлены результаты измерения твердости и микротвердости. Измерения проводили на образцах, подготовленных для испытания на сжатие и на образцах, изготовленных для исследования структуры. Эти данные подтверждают полученные ранее закономерности. При одном и том же времени обработки увеличение содержания нанодиазных упрочняющих частиц более 10 % приводит к снижению твердости. Электропроводность композиционного материала падает с увеличением содержания упрочняющих частиц (Таблица 5.9).

Ранее говорилось о применении нанодиазов не только для упрочнения матрицы, а о возможности применения этих порошков для повышения технологичности процесса механического легирования. То есть нанодиазные порошки добавляли для снижения налипания и комкования обрабатываемого материала. Исследования не только не обнаружили отрицательного влияния добавления 5-10 % нанодиазных порошков в композиционный материал, но наоборот, добавление нанодиазных порошков несколько увеличивает механические характеристики. Объяснить это можно тем, что нанодиазные порошки позволяют увеличить равномерность распределения упрочняющих

частиц в матрице. Причем на изломах образцов в этих случаях определить наличие наноалмазных порошков чрезвычайно трудно. Наноалмазные частицы практически всегда находятся в матрице.

Таблица 5.7 - Значения твердости медных композиционных материалов

Материал	Время обработки	Твердость,
Л62+20% НА	60 мин	51 ± 2 HV 10/10
Л62+20% НА	3 часа	320 ± 6 HV 5/10
Cu+10% НА	60 мин	171 ± 6 HV 5/10
Cu+10% НА	90 мин	184 ± 13 HV 5/10
Cu – 20% НА	60 мин	87 ± 10 HV 10/10
Cu+30% НА	2 часа	161 ± 8 HV 5/10
Cu+20% APB(графит)	60 мин	120 ± 2 HV 5/10
Cu – 10 SiO ₂ – 5% НА	60 мин	118 ± 3 HV 5/10
Cu – 10 SiO ₂ – 5% НА	6 часов	237 ± 3 HV 5/10
Cu – 30% SiO ₂ – 10% НА	6 часов	218 ± 13 HV 10/10
50 Cu – 50 Л62 – 20% НА	100 мин	323 ± 8 HV 5/10

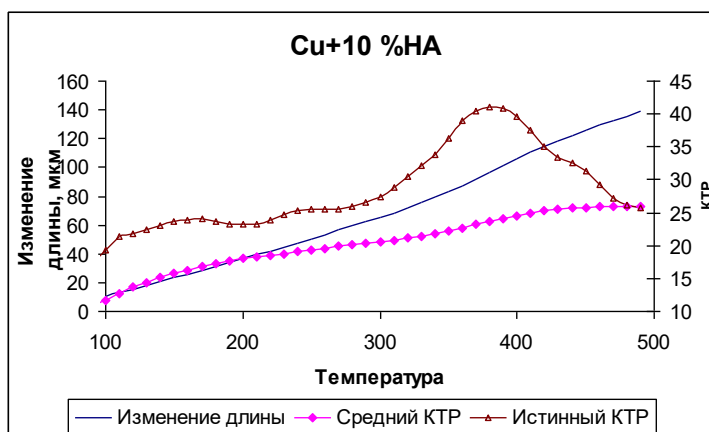
Таблица 5.8 - Значения микротвердости

Материал	Микротвердость, HV 0,05	Материал	Микротвердость, HV 0,05
Cu + 20% APB	159 ± 32	Cu + 20% SiO ₂	193 ± 55
Cu + 20% nA	148 ± 31	50 Cu – 50 Л62 – 20 н/а	314 ± 26
Cu + 10% nA	202 ± 17	Л62 + 20% nA	249 ± 25

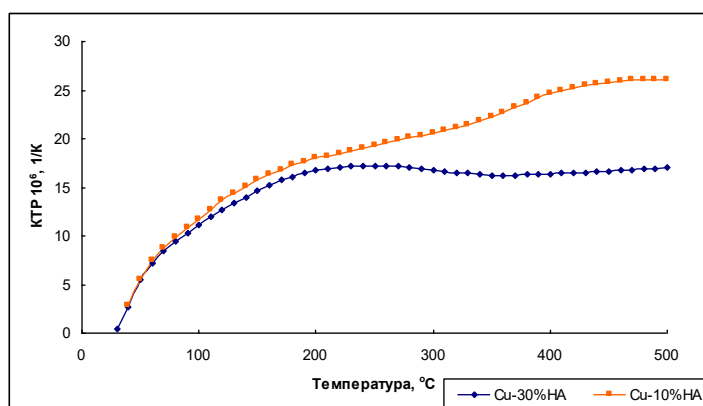
Таблица 5.9 - Значения удельной электропроводности σ образцов ММК с медной матрицей

Материал	σ , МСм/м
Л62+20% С	< 9
Cu+10% НА	$21,3 \pm 0,7$
Cu+30% НА	< 9
Cu+20% APB	$9,9 \pm 0,2$

Ранее говорилось о возможности применения разрабатываемых материалов для корпусов электронных приборов. Для этих целей необходимо получить материал с пониженными значениями линейного коэффициента термического расширения. Проведенные исследования показали, что КТР снижается с увеличением содержания упрочняющих частиц (Рисунки.5.27-5.29).



а



б

а) содержание упрочняющих наноалмазных частиц 10%; б) сравнение КТР для композитов, содержащих 10; и 30% НА

Рисунок 5.27 - Значения линейного коэффициента термического расширения для композитов с медной матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами

Значительное влияние на структуру композиционного материала с медной матрицей и упрочняющими наноалмазными частицами оказывают технологические режимы на всех этапах обработки. Это объясняется возможностью графитизации наноалмазных частиц при определенных условиях.

Исследование структуры композиции «медь-наноалмазные частицы» при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения выявило возможность протекания графитизации наноалмазных частиц в процессе обработки. При определенных технологических режимах такой графитизации не происходит (Рисунок 5.30), а некоторые технологические режимы могут приводить к графитизации (Рисунок 5.31)

Проведенные исследования позволили получить компактный материал, который возможно применить для различных целей, в том числе для последующего нанесения композиционных покрытий.

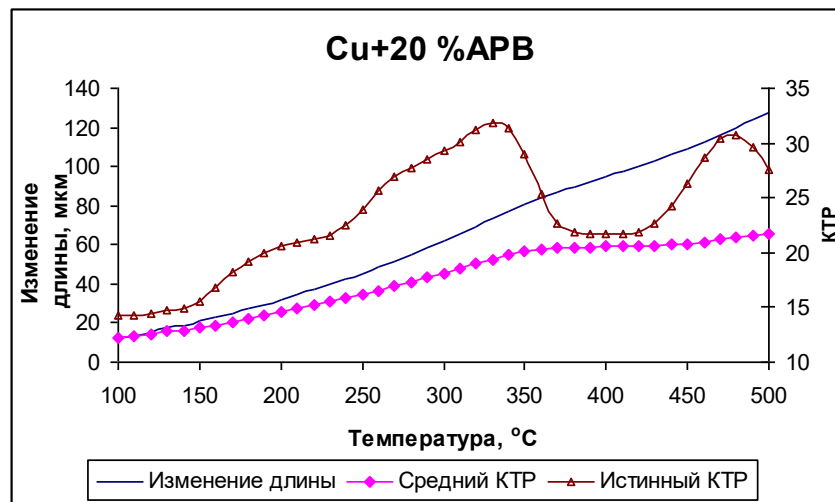


Рисунок 5.28 - Значения КТР для композита Cu+20% APB (графит)

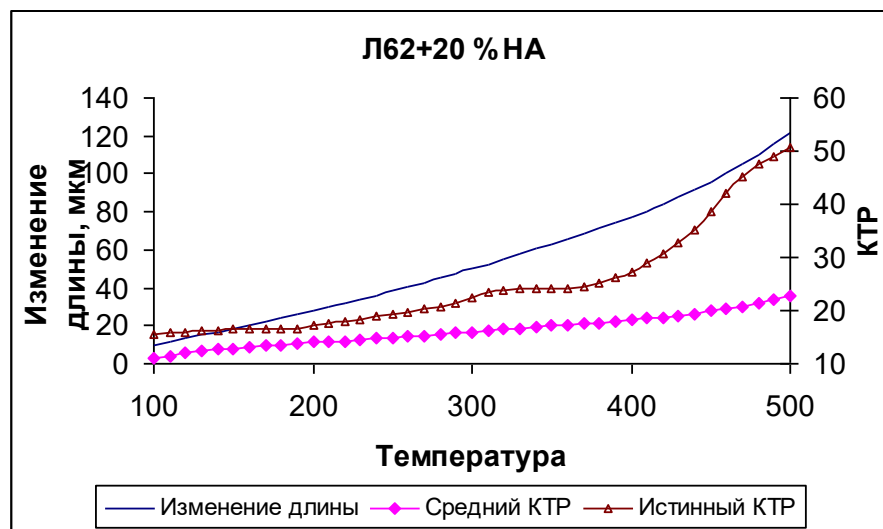


Рисунок 5.29 - Значения КТР для композита «латунь Л62+20% НА»

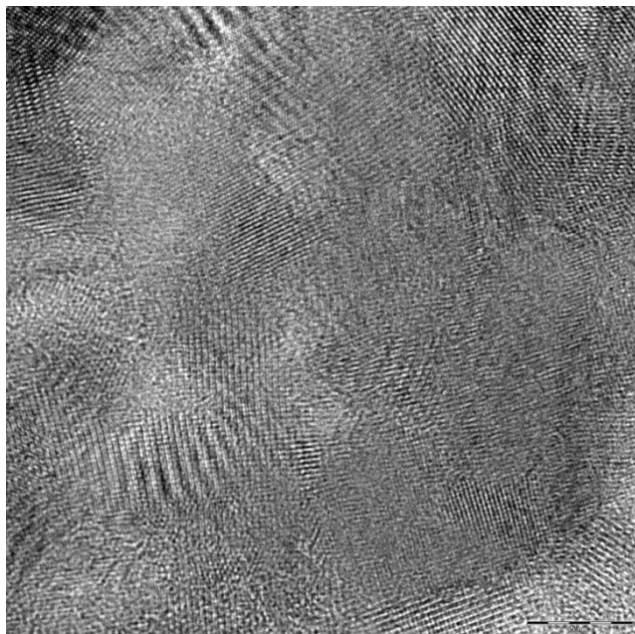


Рисунок 5.30 - Структура композита
Cu+10%НА (ПЭМ)

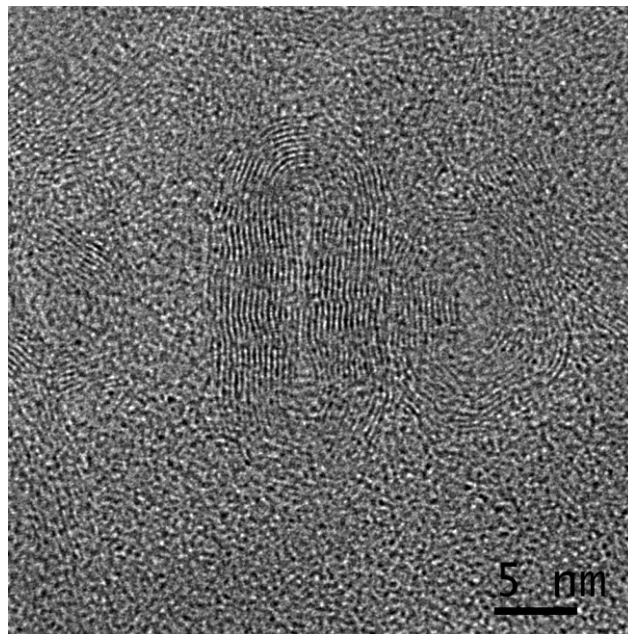


Рисунок 5.31 - Графитизация
наноалмазных частиц в медном
композите с наноалмазными
упрочняющими частицами

5.2.4 Компактирование композиционных материалов с никелевой матрицей

Для композиционных материалов с никелевой матрицей наноалмазные порошки применяли с разными целями (так же как и для композиционных материалов с медной матрицей): 1) как упрочняющие частицы; 2) для увеличения технологичности механического легирования для случаев, когда основные упрочняющие частицы были другие, такие как оксид алюминия, карбид вольфрама, карбид кремния и нитрид бора.

Исследования подтвердили основные закономерности протекания процессов формирования композиционного материала. Но для случая применения никелевой матрицы появились свои особенности. Основная особенность: время достижения равномерного распределения упрочняющих наноалмазных частиц значительно выше, чем у алюминия и меди.

На изломах образцов Ni+20%НА (обработка в течение 2 часов) наблюдается как межкристаллитное разрушение, так и разрушение по основному материалу (Рисунок 5.32). Совместная обработка в планетарной мельнице никелевых частиц и наноалмазных порошков показала, что агломераты полностью разрушаются, то есть применение наноалмазных порошков как дополнительного материала не вызовет осложнений. Так как основной целью была разработка ММК с упрочняющими частицами оксида алюминия и карбида вольфрама, то исследованию структуры этих материалов было уделено много внимания. На Рисунке 5.33 представлен вид излома образца из композита Ni + 20%Al₂O₃+5%НА. Из этого рисунка видно, что частицы оксида алюминия плотно прилегают к матрице на всех участках поверхности излома, в том числе и на участках с «матовой» поверхностью, где наблюдается межкристаллитное разрушение материала.

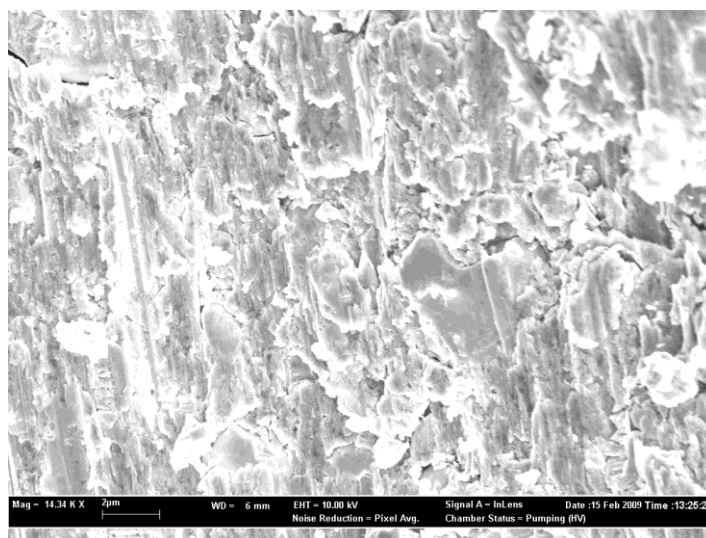
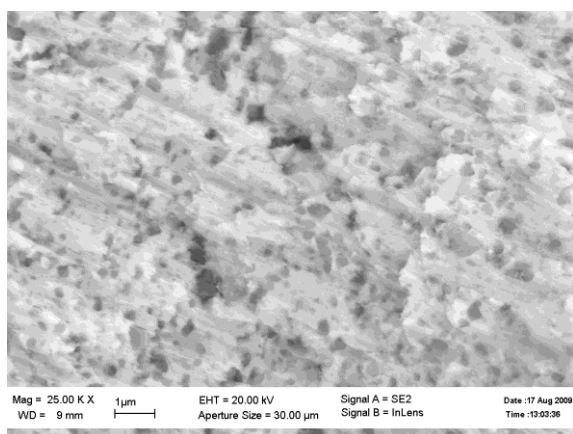
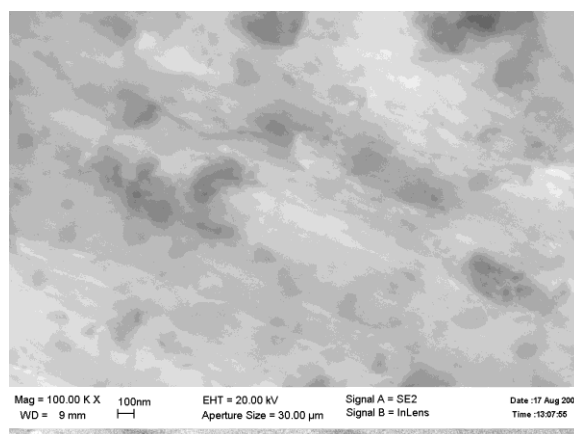


Рисунок 5.32 - Поверхность излома образца Ni+20%НА

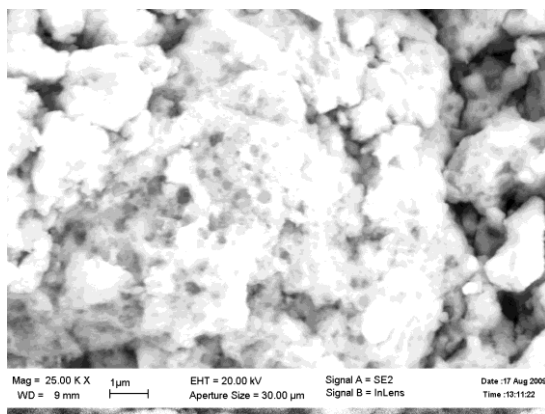
На Рисунке 5.34 представлен вид поверхности излома образца композита Ni+20%WC+5%НА. Из этого рисунка видно, что внедрение частиц карбида вольфрама в никелевую матрицу затруднено. На некоторых участках наблюдается наличие непрореагировавших с матрицей частиц, что должно отрицательно сказаться на механических характеристиках материала. Увеличение содержания



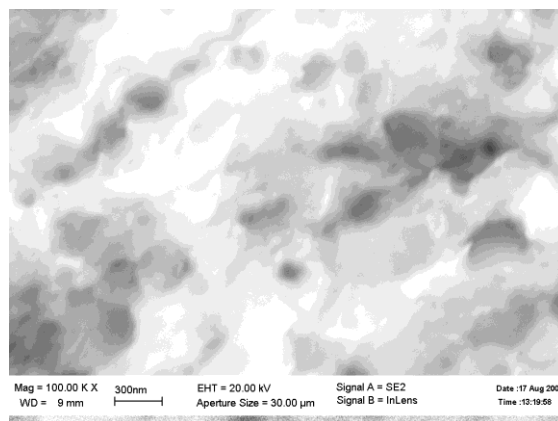
а



б



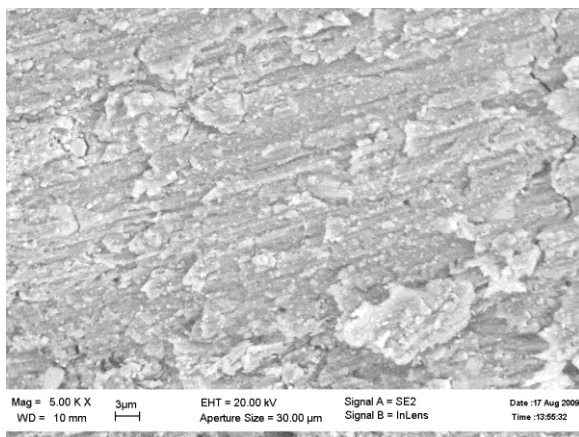
в



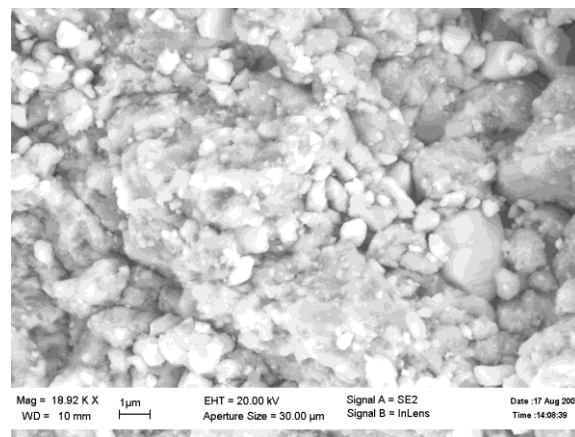
г

а) и б) – участки пластической деформации в месте зарождения трещины («блестящие» участки поверхности излома); в) и г) – участки «матовой» поверхности

Рисунок 5.33 - Вид поверхности излома образца из композита $\text{Ni}+20\%\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{HA}$



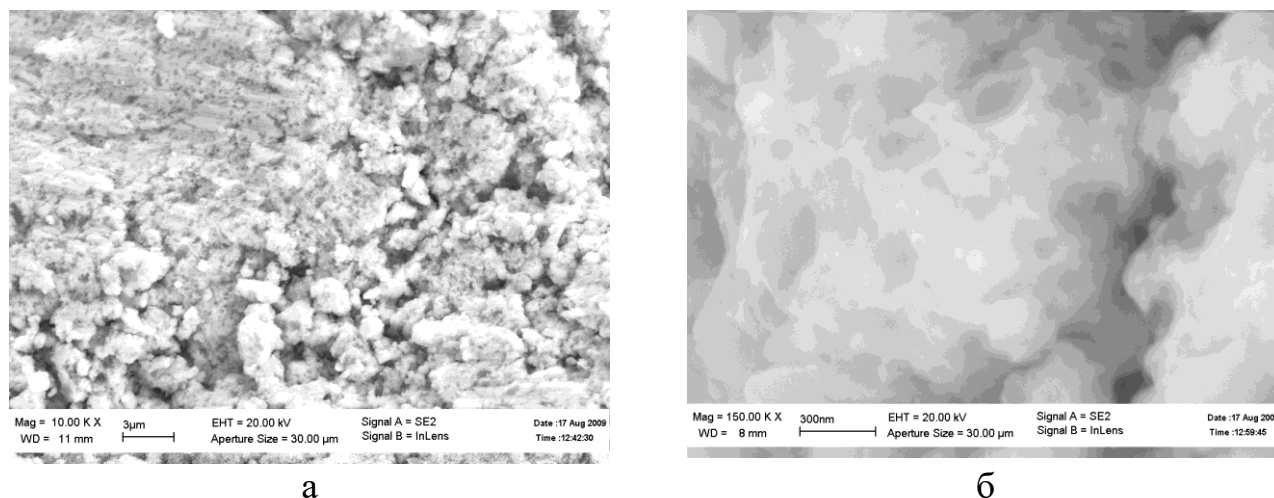
а



б

Рисунок 5.34 - Вид поверхности излома образца композита $\text{Ni}+20\%\text{WC}+5\%\text{HA}$

частиц оксида алюминия до 30 % также приводит к появлению на изломах в некоторых местах непровзаимодействовавших частиц (Рисунок 5.35).



а
б
Рисунок 5.35 - Вид поверхности излома образца из композита
 $\text{Ni}+30\%\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{HA}$

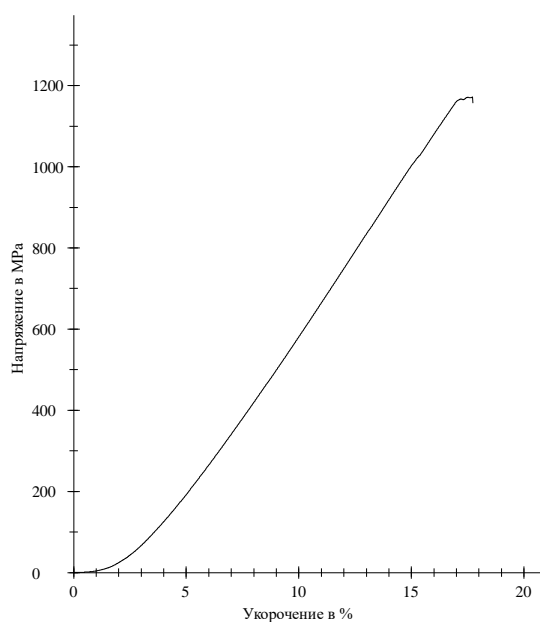
Изучение изломов образцов при высоких увеличениях не выявило наличие даже в местах межкристаллитного разрушения скоплений наноалмазных частиц, что могло бы отрицательно сказаться на свойствах материала. В Таблицах 5.10 и 5.11 и на Рисунках 5.36, 5.37 представлены данные о свойствах полученных композитов с никелевой матрицей.

Данные по свойствам композитов полностью согласуются с исследованием структуры. А именно, меньшее время обработки приводит к пониженным характеристикам. Увеличение содержания частиц карбида вольфрама с 20 % до 30 % приводит к снижению и прочностных характеристик и твердости (Таблицы 5.10 и 5.11, Рисунок 5.37), а исследование структуры изломов показало, что такое увеличение приводит к увеличению количества несвязанных упрочняющих частиц. Увеличение содержания частиц оксида алюминия приводит к снижению прочностных показателей (Таблица 5.10), а показатели твердости становятся нестабильными (могут снижаться, могут увеличиваться) (Таблица 5.11); а исследование структуры излома показало появление зон с наличием несвязанных упрочняющих частиц. Эти зоны и приводят к снижению

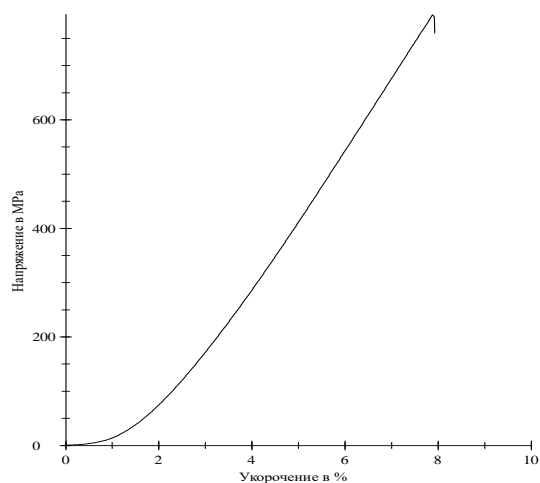
прочностных показателей, а показатели твердости могут сильно колебаться в зависимости от зоны, в которой происходит измерение.

Таблица 5.10 – Определенные при сжатии прочностные характеристики $\sigma_{0.2}$ (предел пластичности) и σ_B (предел прочности), а также значения твердости и микротвердости композитов с никелевой матрицей (время обработки 2 ч)

Материал	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B МПа	Твердость, HV 5/10	Микротвердость, HV 0,05
Ni – 20 WC – 5 HA	1166	1172	423 ± 16	404 ± 52
Ni – 30 WC – 5 HA	918	933	391 ± 7	390 ± 52
Ni – 20 Al ₂ O ₃ – 5 HA	771	793	374 ± 11	419 ± 41
Ni – 30 Al ₂ O ₃ – 5 HA	677	690	385 ± 14	396 ± 56



а



б

а) Ni+20%WC+5%HA, б) Ni+20%Al₂O₃+5%HA

Рисунок 5.36 - Графики нагружения образцов композиционных материалов

Таблица 5.11 - Зависимость твердости композита от содержания упрочняющих частиц WC (время обработки 1 час)

Материал	Твердость, HV 5/10
Ni – 10 WC – 5 HA	196 ± 13
Ni – 20 WC – 5 HA	243 ± 5
Ni – 30 WC – 5 HA	226 ± 8

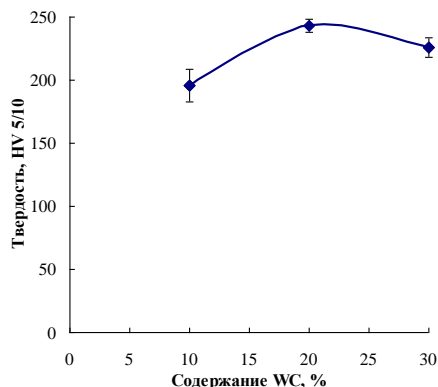


Рисунок 5.37 - Зависимость твердости композита с никелевой матрицей от содержания упрочняющих частиц WC (время обработки 1 час)

Разработка способов механического легирования и компактирования позволили получить композиционные материалы, которые можно применить, в том числе, и для нанесения покрытий.

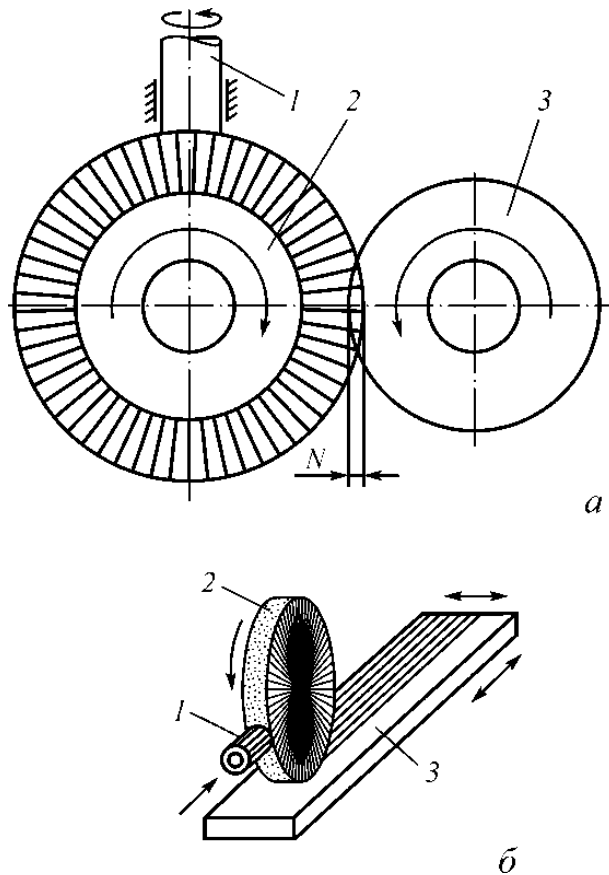
5.3 Разработка способов применения композиционных материалов с дискретными упрочняющими частицами в качестве покрытий

Многолетний опыт свидетельствует, что долговечность и надежность металлопродукции, оборудования, деталей машин, инструмента в значительной мере определяются состоянием поверхности и поверхностных слоев. Природа и состояние поверхности в сильной степени определяют адгезию и фрикционное взаимодействие, играющие исключительно важную роль в процессах трения и обработки металлов давлением. Традиционным путем повышения служебных свойств металлопродукции является нанесение покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью и др. свойствами.

5.3.1 Композиционные покрытия, полученные методом фрикционного плакирования

Как отмечалось выше, одним из эффективных комбинированных методов упрочнения и защиты поверхности металлов, совмещающий пластическое

деформирование поверхностного слоя гибким инструментом с нанесением покрытия, является фрикционное плакирование. Фрикционное плакирование (ФП) осуществляется следующим образом (Рисунок 5.38) [261-265].



а – для цилиндрических изделий; *б* – для плоских изделий: 1 – заготовка из материала покрытия (МП); 2 – инструмент с гибкими упругими элементами; 3 – обрабатываемое изделие

Рисунок 5.38 - Схема нанесения покрытий методом фрикционного плакирования вращающимися металлически-ми щетками

Материал покрытия должен быть первоначально представлен в виде прутка или аналогичного изделия. Основным технологическим инструментом является вращающаяся цилиндрическая металлическая щетка. Щетка вращается с высокой скоростью, ее прижимают к обрабатываемой поверхности. В другом месте к щетке прижимают прутки материала покрытия (Рисунок 5.38). Щетка кончиками своих проволочек соскребает частицы металла размером в доли

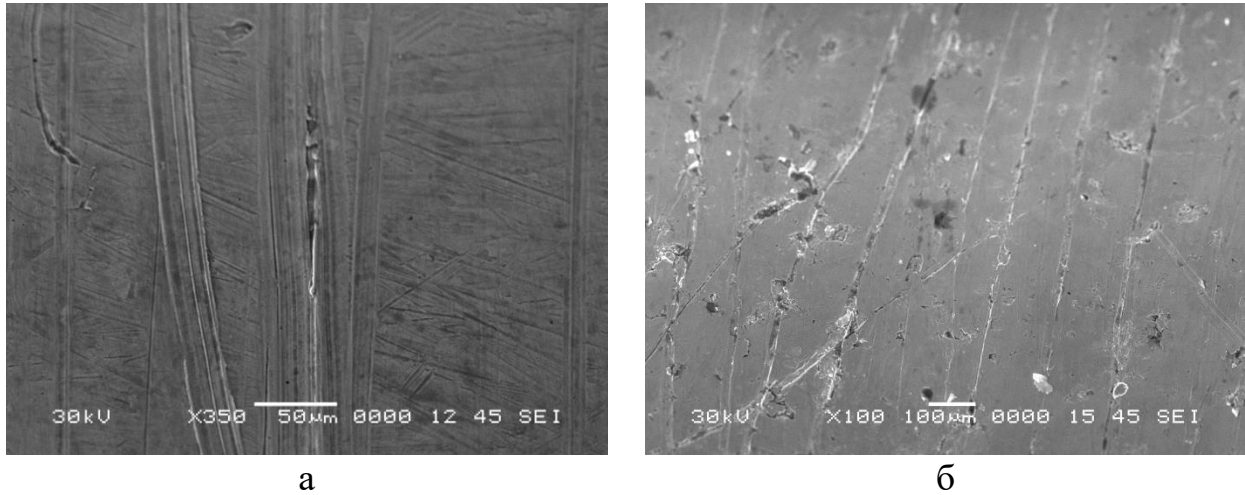
микрона с прутка и переносит их на обрабатываемую поверхность. Высокая скорость вращения щетки приводит к значительной силе удара частицы о поверхность; происходит приваривание частицы к обрабатываемой поверхности. Большое количество проволочек в щетке и высокая скорость вращения обеспечивает высокую производительность и равномерность переноса материала с прутка на обрабатываемую поверхность.

В работе для повышения прочности и твердости покрытий при фрикционном плакировании, а также для увеличения возможности варьирования параметрами покрытия предложили в качестве материала покрытия применять нанокompозиты. Для этого исследовали возможность применения медных и никелевых композиционных материалов с наноразмерными упрочняющими частицами для фрикционного плакирования различных деталей, получение которых описано в предыдущих разделах.

Композиционные материалы для нанесения покрытия методом фрикционного плакирования были скомпактированы в заготовки или в виде колец диаметром 50 мм (Рисунок 5.1), или в виде цилиндров диаметром 40 мм (Рисунок 5.2). Подготовленную заготовку устанавливали в специальный держатель, который вращался, что обеспечивало равномерный съем композиционного материала металлическими щетками и перенос его на обрабатываемую поверхность. Исследование поверхности колец из различных вариантов композиционных покрытий показывает, что щетки снимают незначительный слой материала, во много раз меньший размера гранулы (Рисунок 5.39). На рисунке видны следы от отдельных проволочек металлической щетки, а отдельные гранулы выделить невозможно. Это говорит о том, что при фрикционном плакировании происходит дополнительное перемешивание композиционного материала, а это гарантирует равномерное распределение упрочняющих частиц в материале покрытия.

Изменяя режимы фрикционного плакирования и состав композиционных материалов можно добиваться того, что композиционный материал будет подплавляться перед нанесением, что изменить условия нанесения покрытия и

может упростить условия объединения (сваривания) частиц в покрытии. Рисунок 5.40 демонстрирует заготовки, которые применялись для нанесения покрытий.



а) медь с бороводородными упрочняющими частицами, б) медь с нанодiamondными упрочняющими частицами

Рисунок 5.39 - Поверхность колец из композиционного материала после применения их для нанесения покрытий методом фрикционного плакирования

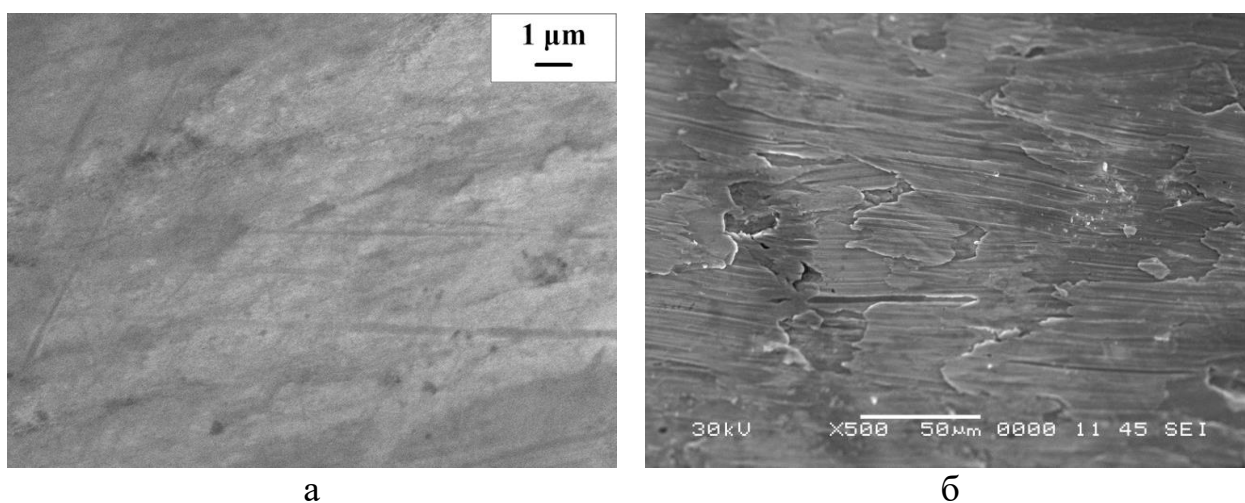


Слева - композит «медь+нанодiamondы», справа – композит «медь+бороводородное соединение»

Рисунок 5.40 - Заготовки композиционных материалов после применения для нанесения покрытий методом фрикционного плакирования

Исследование полученного покрытия показало, что качество покрытий зависит от условий фрикционного плакирования и от состава покрытия, причем каждый состав требует разработки своих технологических режимов нанесения. Оптимизация режимов позволяет добиваться высокого качества покрытия.

На Рисунке 5.41а показана поверхность покрытия на основе меди с добавлением наноалмазных упрочняющих частиц. Некоторое изменение режимов нанесения и жесткости металлической щетки может привести к появлению на поверхности покрытия некоторых несплошностей (Рисунок 5.41б), которые устраняются при повторном прохождении металлической щетки. Следует заметить, что для некоторых применений равномерно распределенные незначительные несплошности играет положительную роль, так как позволяет создавать условия для наклепа на поверхности изделий повышенного содержания смазочных веществ. Для этих целей при хромировании, например, специально создается сетка трещин.



а) бездефектная поверхность; б) незначительные несплошности на поверхности

Рисунок 5.41 - Поверхность покрытия из композита «медь+наноалмазы»

Разработанные покрытия исследовали как на поперечных шлифах, так и на поперечных изломах (Рисунки 5.42-5.44). По толщине покрытия сплошные, без каких-либо дефектов. Адгезия к основному металлу высокая.

Данные по микротвердости покрытий представлены в Таблице 5.12.

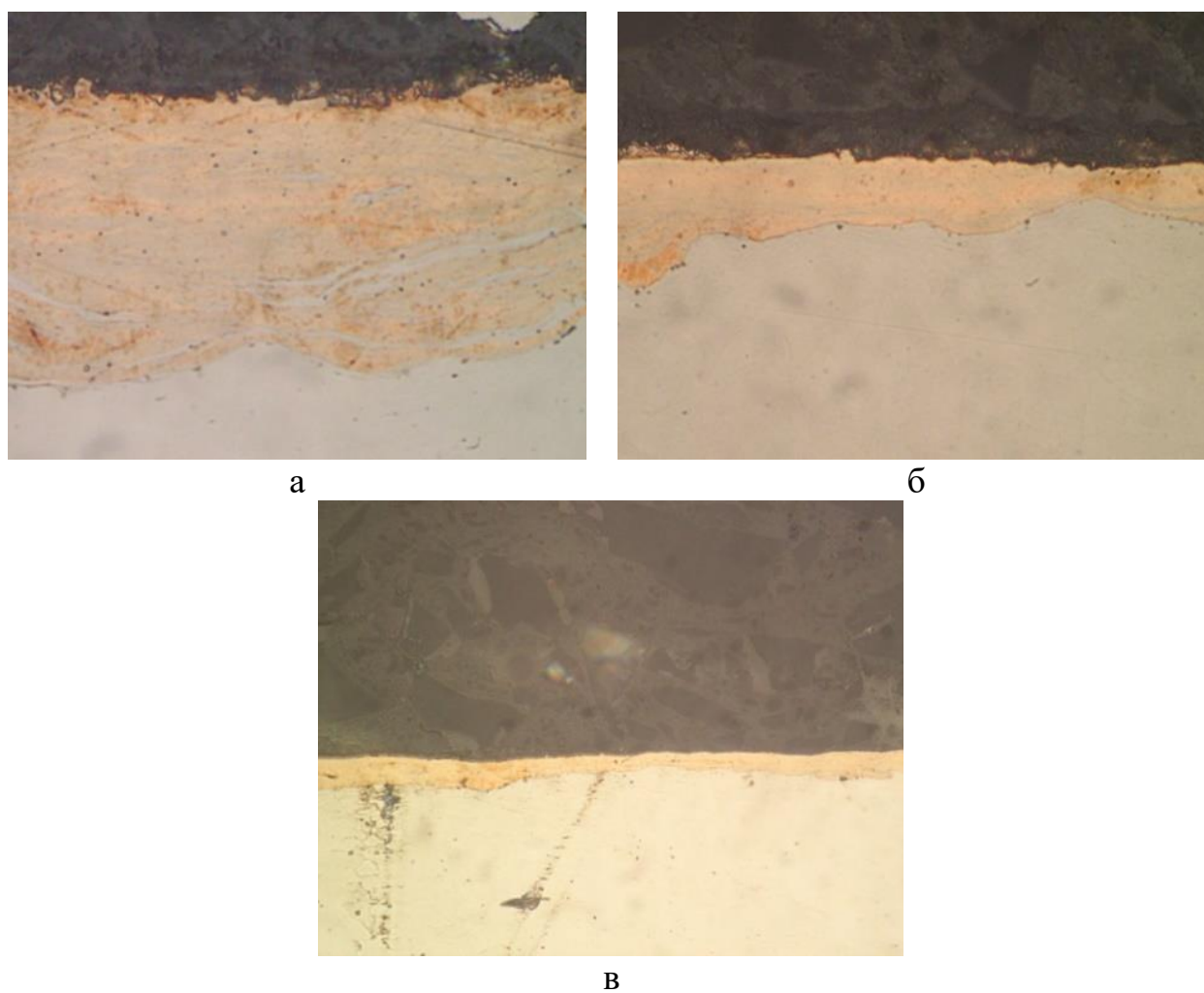
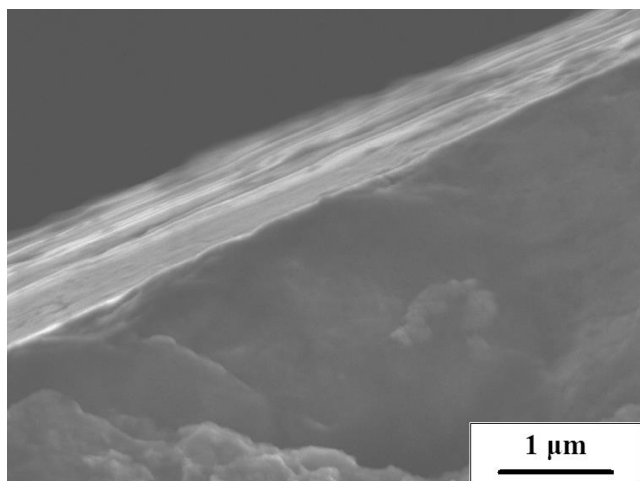


Рисунок 5.42 - Поперечные сечения покрытий (оптическая микроскопия)

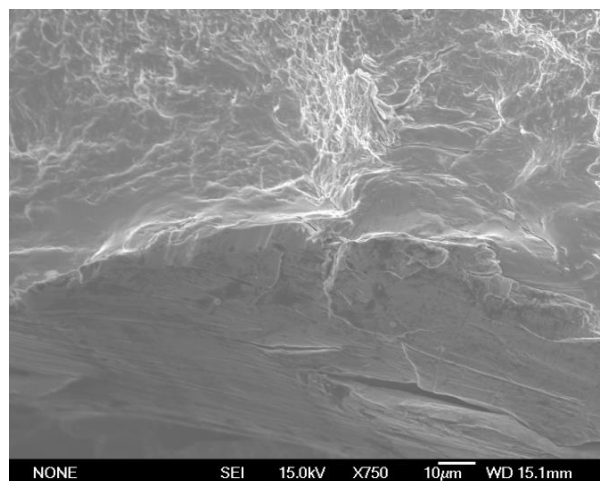
Таблица 5.12. Микротвердость медных композиционных покрытий, нанесенных на стальную поверхность методом фрикционного плакирования

Материал	Микротвердость, HV 0,1
Cu – 20% НА	610 ± 100
Cu – 30% SiO ₂ + 10% НА	405 ± 60
Латунь Л62 + 10% НА	540 ± 65

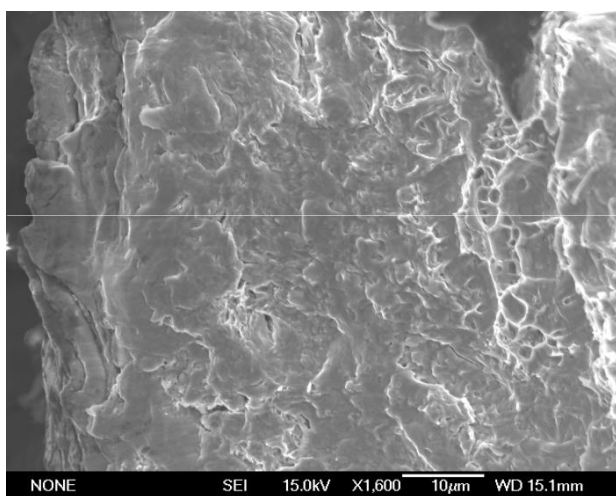
По методике, описанной в Главе 4, провели определение наличия наноалмазов в покрытии. Следует учитывать возможную графитизацию



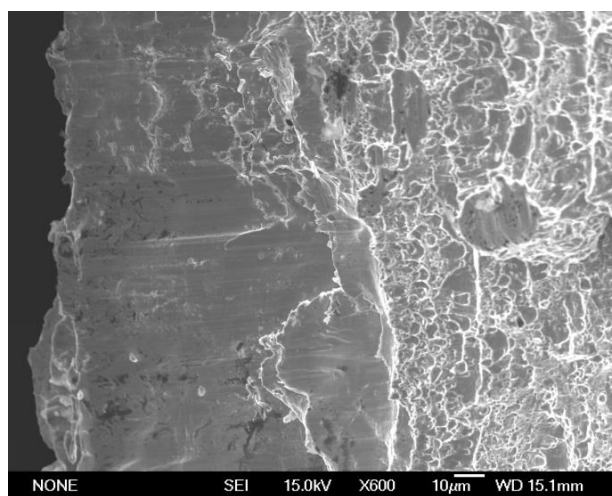
а



б



в



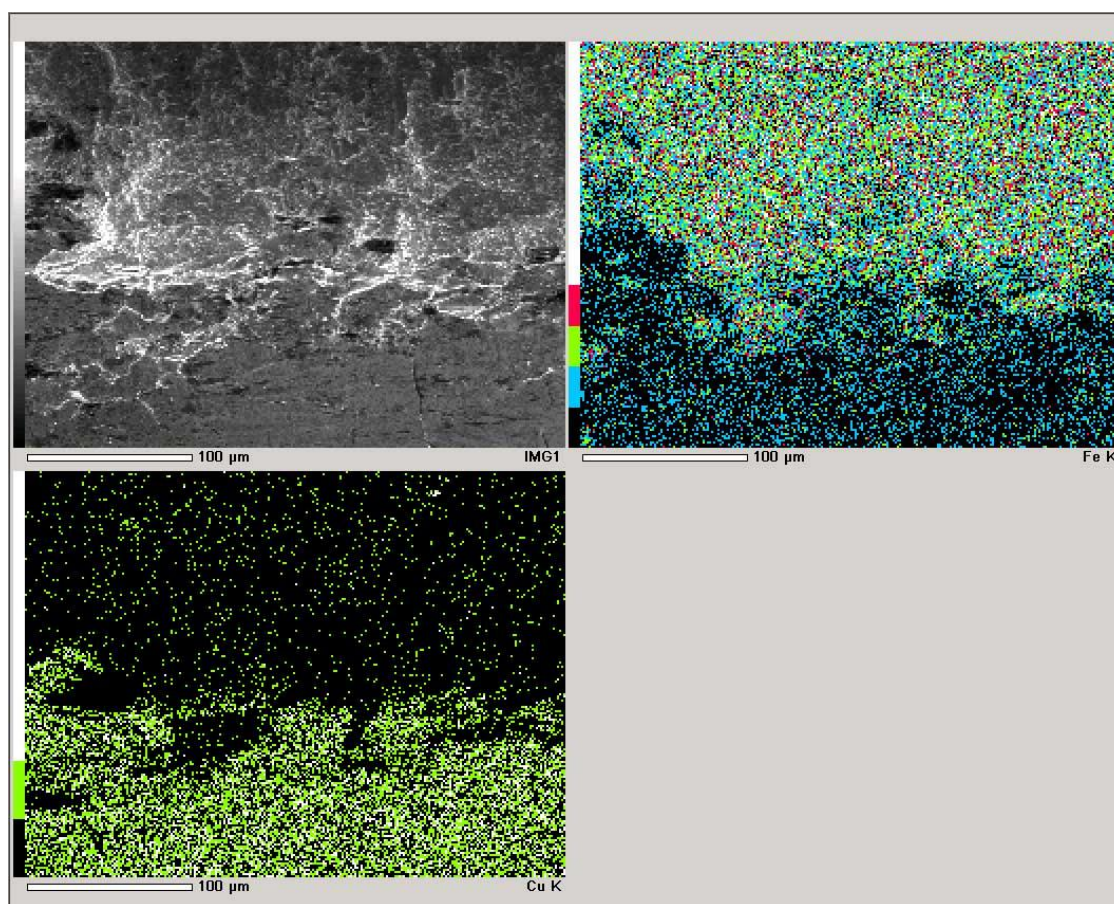
г



д

а) –в) Cu+10%HA; г) Cu+10%(об) бороводородного соединения [(CH₄N₉)₄N][B₁₂H₁₂]; д)распределение Fe и Cu вдоль линии по излому (в)

Рисунок 5.43 - Изломы покрытий из композитов на основе меди

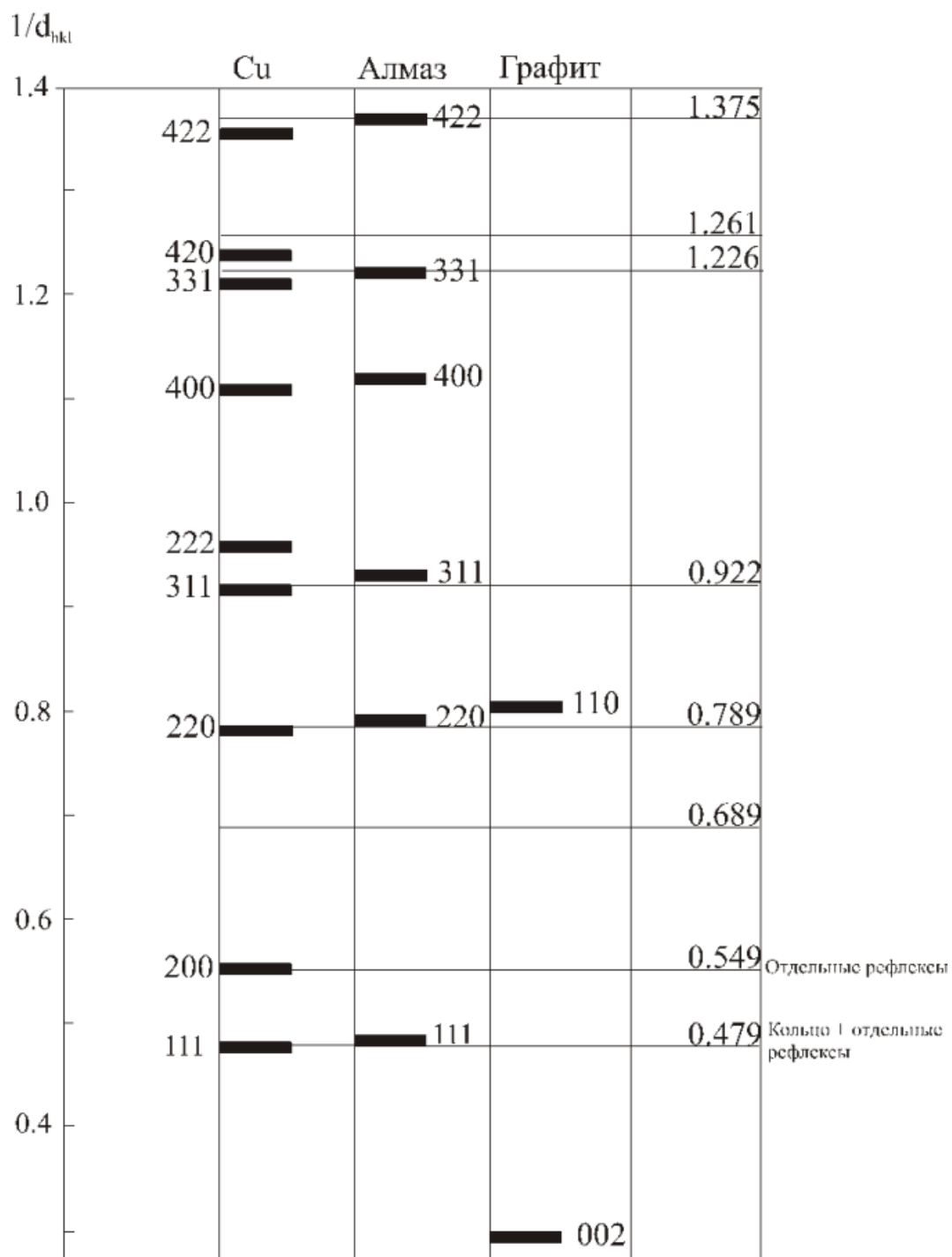


а) вид излома; б) распределение Fe; в) распределение Cu

Рисунок 5.44 - Карта распределения элементов на поперечном изломе покрытия

наноалмазов, то есть требуется не только определить наличие или отсутствие углерода, то и определить его аллотропное состояние. Для композиций «медь (медесодержащий материал) – наноалмаз» такие исследования затруднены и вследствие того, что параметры кристаллических решеток меди и алмаза очень близки ($\alpha_{\text{Cu}} = 3,615 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{алмаз}} = 3,567 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{наноалмаз}} = 3,575 \text{ \AA}$). Определение наличия наноалмазных частиц в покрытиях осуществляли по дифракционным картинам. На Рисунке 5.45 представлена сравнительная диаграмма расчета электронограммы, полученной при исследовании композиционного покрытия на основе меди, упрочненной наноалмазными частицами: короткие толстые горизонтальные метки относятся к веществам, обозначенных вверху диаграммы, тонкие горизонтальные линии - результаты экспериментальных измерений.

Cu + наноалмаз (покрытие)



Расчет по негативу № 0118

Рисунок 5.45 - Сравнительная диаграмма расчета электронограммы, полученной при исследовании композиционного покрытия на основе меди, упрочненной наноалмазными частицами: короткие толстые горизонтальные метки относятся к веществам, обозначенных сверху диаграммы, тонкие горизонтальные линии - результаты экспериментальных измерений

На электронограмме (Рисунок 4.31) эти фазы можно различить по следующим признакам: 1) у алмазной фазы отсутствуют отражения 200, 222 и 420, которые есть у меди; 2) сплошные дифракционные кольца возникают только от дисперсной фазы (наноалмазные порошки – ультрадисперсная фаза); отдельные рефлексы возникают от более крупных кристаллов.

Исследования показали наличие наноалмазов в покрытии и полное отсутствие графитообразной составляющей. Это означает, что технологические режимы обработки не привели к графитизации наноалмазов.

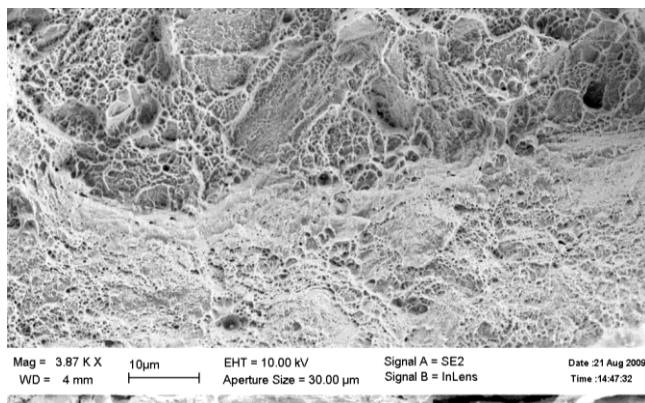
В работе метод фрикционного плакирования был применен и для нанесения покрытий из композитов с никелевой матрицей, разработка которых описана в предыдущих разделах, а именно, из композитов $\text{Ni}+20\%\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{ НА}$ и $\text{Ni}+20\%\text{WC} + 5\% \text{ НА}$. Заготовки из этих композитов были изготовлены диаметром 40 мм и высотой 40-50 мм. Покрытие наносили на цилиндрические стальные образцы. Данные о микротвердости полученных покрытий приведены в Таблице 5.13.

Таблица 5.13 - Микротвердость никелевых композиционных покрытий, нанесенных на стальную поверхность методом фрикционного плакирования

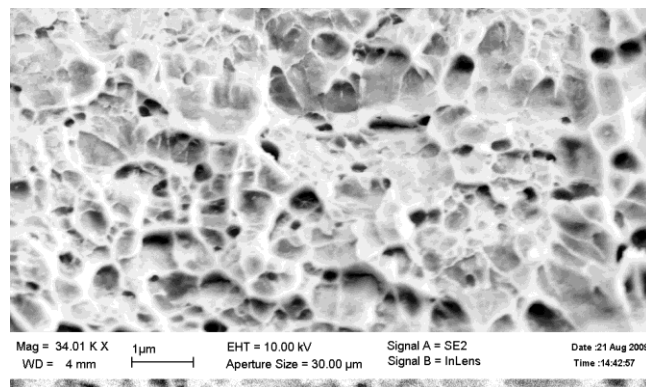
Материал	Микротвердость, HV 0,1
$\text{Ni} - 20\% \text{ WC} + 5\% \text{ НА}$	740 ± 100
$\text{Ni} - 20\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ НА}$	630 ± 50

Для определения структурных особенностей материала покрытия и оценки адгезии покрытия к основе провели изучение изломов образцов с покрытиями. Вид изломов представлен на Рисунках 5.46 и 5.47. Видно, что для всех случаев адгезия покрытия к основе высокая, нет ни малейших дефектов на границе между покрытием и основой. Отсутствуют дефекты и по всей толщине покрытия. Характер излома говорит о пластичности материала. Отдельно лежащие упрочняющие частицы отсутствуют. Это говорит о том, что сцепление упрочняющих частиц с матрицей очень высокое и разрушение не проходило по границе «упрочняющая частица – матрица».

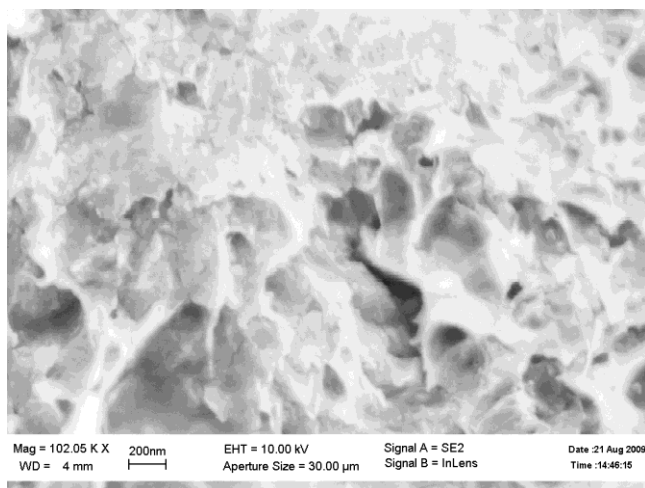
При высоком увеличении в обоих случаях определяются упрочняющие частицы малых размеров, порядка 40-200 нм, имеющие хороший контакт с матрицей. Можно предположить, что при фрикционном плакировании происходит дальнейшее измельчение упрочняющих частиц.



а



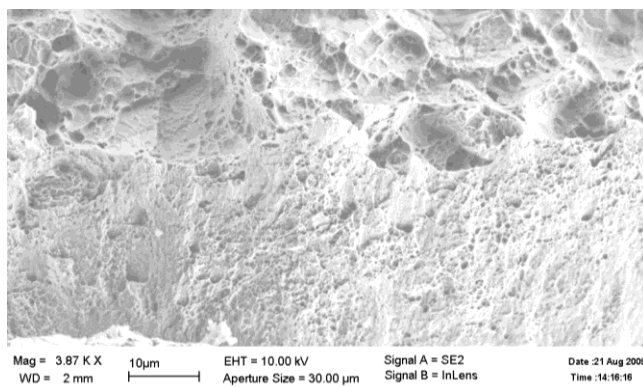
б



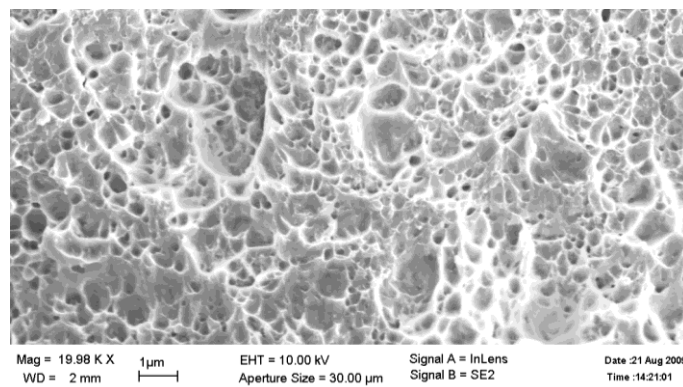
в

Рисунок 5.46 - Поверхность излома
покрытия из композита
 $\text{Ni}+20\%\text{Al}_2\text{O}_3+5\%\text{HA}$

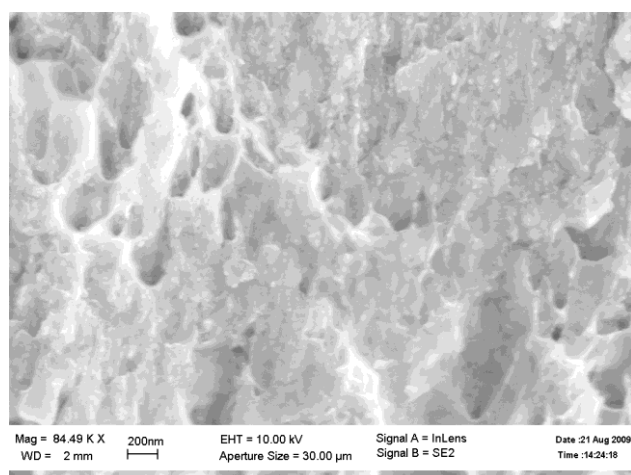
Исследования показали, что разработанный способ позволяет получать высококачественные композиционные покрытия с медной и никелевой матрицей, упрочненной различными видами частиц. Упрочняющие частицы равномерно распределены в матрице. Фрикционное плакирование обеспечивает высокую адгезию между покрытием и основой.



а



б



в

Рисунок 5.47 - Поверхность излома
покрытия из композита
Ni+20%WC+5%HA

5.3.2 Композиционные покрытия, наносимые электрохимическим способом

В главе 1 описан способ получения хром-алмазных электрохимических покрытий. Полученное таким образом хромовое покрытие исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2000 EX при ускоряющем напряжении 150 кВ. Установлено, что наночастицы алмаза в этом процессе являются, прежде всего, мощным структурообразователем. Структура покрытия получается более равномерная и мелкокристаллическая (Рисунок 5.48), наблюдается увеличение твердости покрытия. Изучение макро- и микродифракционной картины подтвердило наличие мелкокристаллической структуры хрома и алмазных частиц в покрытии. В структуре покрытия отсутствуют какие-либо несплошности, разрывы трещины или другие дефекты.

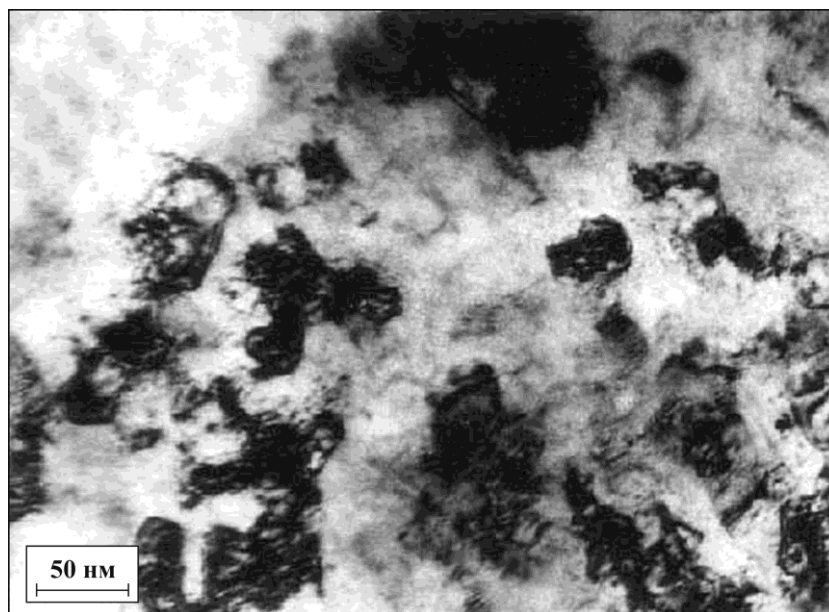
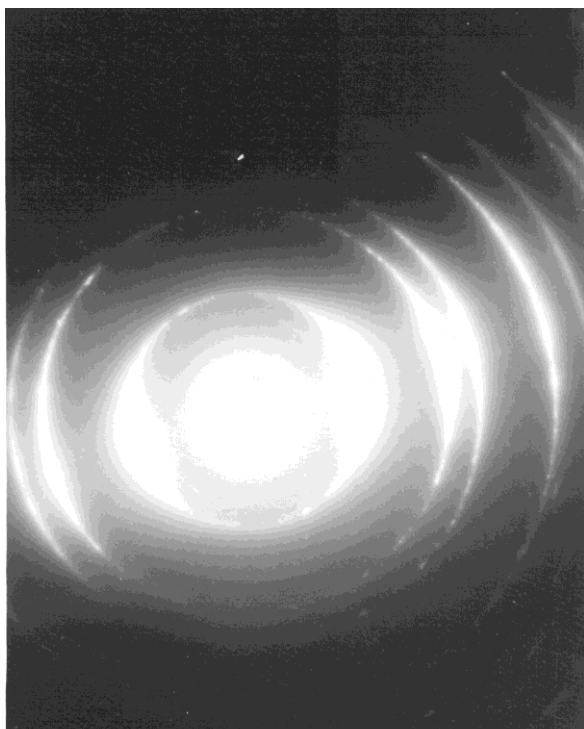
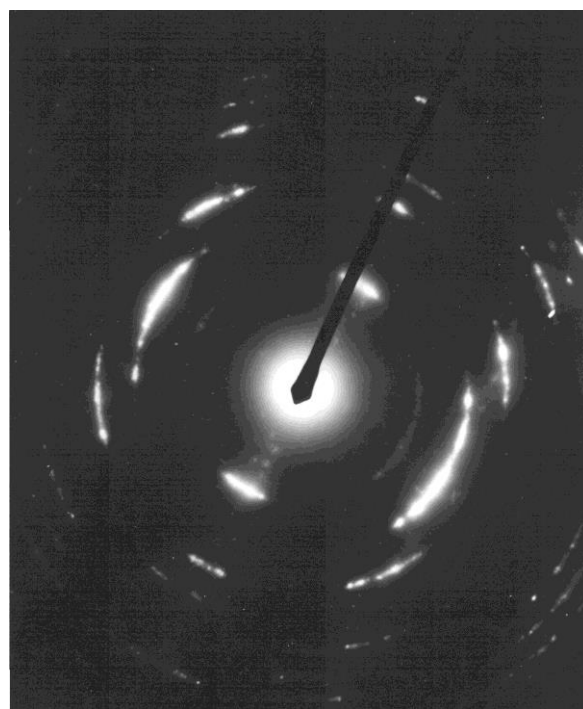


Рисунок 5.48 - Структура хромового покрытия (сечение в тангенциальном направлении)

Изучение микродифракционной картины (Рисунок 5.49) подтвердило наличие мелкокристаллической структуры хрома и алмазных частиц в покрытии.



а



б

Рисунок. 5.49 - Типичная дифракционная картина образца

Дифракционные картины анализировали, используя известное соотношение

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{D}{2 \cdot C \cdot n}$$

где, d_{hkl} - межплоскостное расстояние, Å;

D - диаметр дифракционного кольца, мм;

C - постоянная прибора (в наших экспериментальных была равна 2,35 нм·мм)

$C \cdot n$ - увеличение на фотографии по отношению к негативу.

Используя табличные данные для хрома и алмаза, а также их карбидов (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2) [299], возможно образующихся, построили «сравнительную диаграмму», нанося на которую экспериментальные данные (линии), можно определить фазовый состав исследуемого образца (Рисунок 5.50). Как видно из Рисунков 5.49 и 5.50, образец содержит хром, алмазы и карбиды хрома, причем содержание последних очень мало и они находятся в мелкодисперсном состоянии. О наличии алмазов в образцах свидетельствует присутствие на электронограммах отражений типа 220. Значительное удаление этих отражений на электронограмме от отражений хрома, существенно превышающее возможную погрешность измерений, позволяет уверенно идентифицировать наличие алмаза в образцах. Кристаллики алмаза имеют малые размеры (наноразмерные), о чем свидетельствует вид соответствующих дифракционных колец: они диффузно размытые и сплошные (для примера см. на Рисунках 5.49 и 5.50 вторую от центра линию).

Исследования показали, что добавление до 1 % ультрадисперсного алмазного порошка в хромовые покрытия позволяет улучшить структуру покрытия, что повышает его эксплуатационные характеристики. Алмазные частицы остаются в структуре покрытия после его формирования. Каких-либо дефектов, пор, несплошностей и др. не наблюдается.

Следует заметить, что существует много сообщений об исследовании хром-алмазных покрытий. Исследователи расходятся во мнении о наличии алмазных наночастиц в хромовом покрытии, но все исследования подтверждают положительное влияние добавок наноалмазных частиц в электролит на качество

покрытия. Приведенные выше результаты исследований показывают, что алмазные наночастицы в хромовой матрице покрытия все-таки присутствуют.

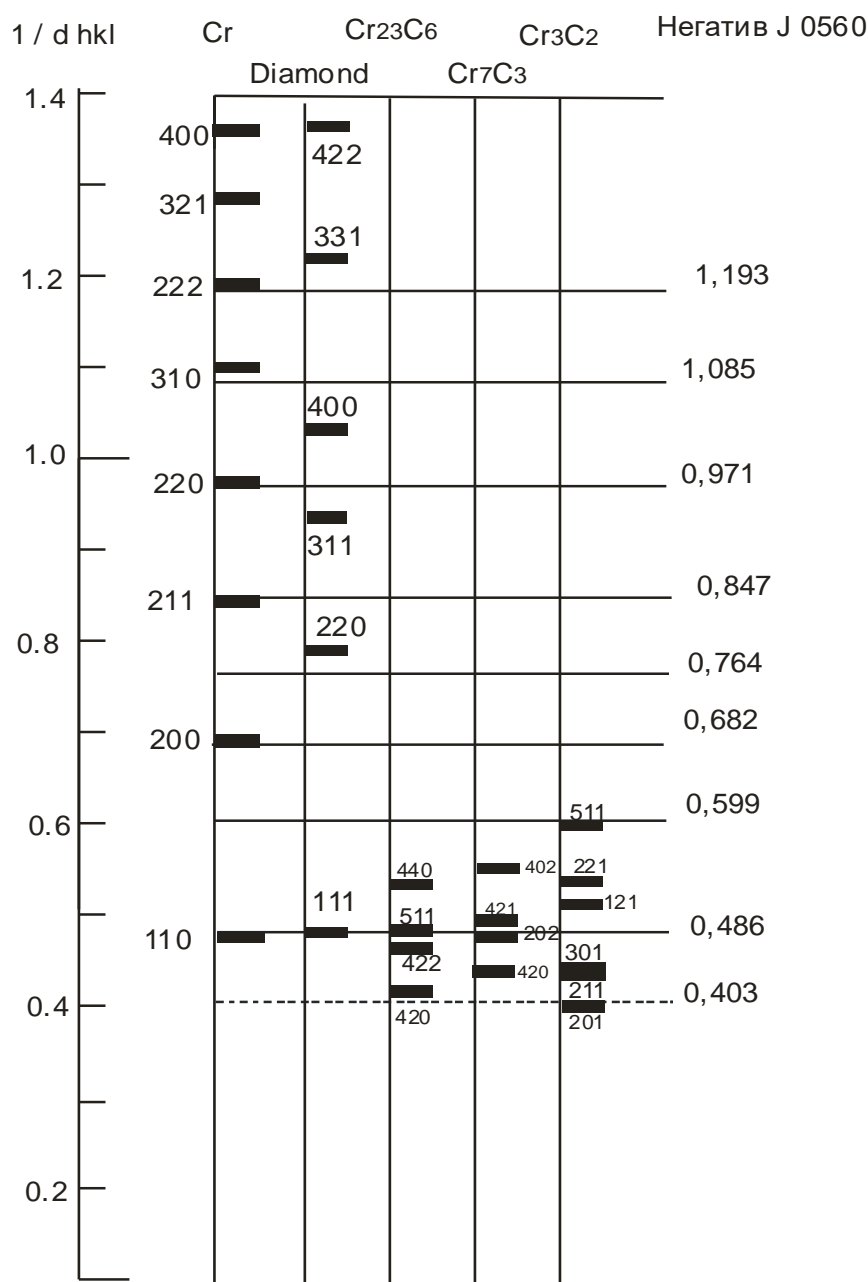


Рисунок 5.50 – Обработка данных, полученных при исследовании хром-алмазных покрытий: «Сравнительная диаграмма» положений линий, рассчитанных для веществ, обозначенных вверху диаграммы (короткие толстые горизонтальные метки), и измеренных экспериментально (тонкие горизонтальные линии). Справа приведены значения межплоскостных расстояний, рассчитанные из полученных электронограмм

Интерес представляют исследования износостойкости хром-алмазных покрытий и хромовых покрытий, нанесенных в одинаковых условиях. В исследовании использовали образцы – стальные ролики с покрытием хрома и хрома, содержащего алмазные наночастицы (хромо-алмазное покрытие). Нанесение обоих покрытий проводили гальваническим способом. Материал роликов – сталь 10, диаметр роликов – 40 мм, ширина – 10мм, отверстие в роликах – 16 мм. Толщина хромового и хромо-алмазного покрытия составляла 7-9 мкм.

Испытания на износ и антифрикционность проводили на машине трения СМЦ-2 по методике испытаний при трении скольжения. По этой методике вращающийся при 500 об/мин ролик скользит по неподвижной колодочке. Номинальная площадь трения колодочки равнялась $1,2 \text{ см}^2$. Усилие прижатия ролика к колодочке равнялось 1050 Н. Колодочки изготавливали из легированного хромом и молибденом чугуна. Структура чугуна - перлитная основа, пластинчатый графит и фосфидная эвтектика. Твердость по Бринеллю составляла HB 302. Испытания проводили с применением жидкой смазки марки M14B₂, которую подавали капельным способом в количестве одна капля в минуту. Перед основными испытаниями проводили приработку пары трения путем ступенчатого нагружения через 200 Н. При каждой нагрузке пара прирабатывалась 10 мин. Приработка заканчивалась при достижении площади трения колодочки, равной 90 % от номинальной площади трения. После окончания приработки ролик и колодочку снимали с машины трения, обезжиривали и взвешивали на аналитических весах.

Основные испытания проводились при нагрузке 1050 Н, скорости скольжения – 1,05 м/сек, капельной смазке – 1 капля в минуту, в течение 40 часов. В процессе испытания периодически записывали величину момента трения. По окончании испытаний образцы (ролик и колодочку) снимали с машины трения, обезжиривали и взвешивали на аналитических весах. Разность в массе образцов является массовым износом или привесом, если масса после испытаний больше, чем до испытаний (Таблица 5.14).

Момент трения (коэффициент трения) в течение всего времени испытания был стабильным и равнялся 0,053–0,052, как в случае испытания хром-алмазного покрытия, так и в случае хромового покрытия. При испытании масло разогревалось до температуры, которая приводила к повышенному ее испарению.

Таблица 5.15 - Результаты сравнительных испытаний при трении скольжении

Номер пары	Материал пары трения	Весовой износ (-) / Привес (+), гр*10 ⁻³	Коэффициент трения	Вид изнашивания
1	Ролик с хромо-алмазным покрытием	+1,55	0,058	Нет
	Колодочка чугунная (СЧ-ХМ)	-3,95		Усталостное
2	Ролик с хромовым покрытием	-0,95	0,052	Усталостное
	Колодочка чугунная (СЧ-ХМ)	-4,95		Усталостное

Исследования показали, что при трении скольжения хром - алмазное покрытие в паре с легированным чугуном практически не имеет износа. Коэффициент трения хромо-алмазного покрытия при трении скольжении в паре с чугуном очень стабилен и соответствует 0,053, как у обычного хромового покрытия.

Таким образом, была подтверждена высокая эффективность применения наноалмазных частиц для упрочнения электрохимических покрытий. Одной из самых сложных проблем, которые сдерживают широкое применение композитных электроосажденных покрытий, является агломерация наночастиц, которая имеет место как в процессе производства самих наночастиц, так и в процессе нанесения покрытия. Если размер первичной наночастицы равен 4-50 нм, то размер агломератов может достигать от нескольких микрометров до миллиметра. Детальное изучение процесса разрушения покрытия показало, что оно разрушается в местах концентрации напряжений – точечных дефектах,

возникающих при разрушении агломератов под действием циклических нагрузок. Таким образом, именно агломерация наночастиц является основным препятствием для широкого внедрения в практику наноструктурных электроосажденных покрытий

В работе предложено применить эффект раздробления агломератов наночастиц при механическом легировании для получения покрытий с отдельнолежащими упрочняющими наночастицами. То есть, по разработанному (см. выше) способу изготовить анод из композиционного материала с равномерно распределенными отдельнолежащими наночастицами. И для нанесения покрытия применить этот анод. Способ предназначен только для тех видов покрытий, которые можно наносить путем растворения анода (медь, никель и др.).

Были проведены исследования по нанесению композиционных покрытий электрохимическим способом. Анод был изготовлен из композита, «медь+20%НА» методом механического легирования в планетарной мельнице с шаровой загрузкой в течение 5 часов и последующего горячего прессования. Перенос наночастиц осуществляли в процессе электролиза в среде электролита. При этом анод растворяется, сольватированные наночастицы переносятся к катоду, где под действием тока происходит формирование наноструктурного покрытия. Принципиальное отличие этого варианта заключается в том, что армирующие наночастицы в процессе переноса с анода на катод защищены средой от взаимодействия друг с другом и агломерации.

Было получено покрытие толщиной 5-7 мкм. При помощи сканирующего электронного микроскопа провели исследование поперечных шлифов (Рисунок 5.51) и поверхности покрытия (Рисунок 5.52). Покрытие содержит отдельно лежащие наноалмазные частицы, равномерно распределенные в матрице. Дефектов в виде несплошностей нет. Адгезия к основе у покрытия высокая. Таким образом, было показано, что предложенный способ позволяет получать электроосажденное композиционное покрытие с наноразмерными упрочняющими частицами. Можно предположить, что такой способ будет

эффективно работать и в случае применения других металлов для матрицы, например, никель, золото и др.

Итак, были разработаны композиционные покрытия с различными упрочняющими частицами с применением различных способов нанесения: фрикционного плакирования и электроосаждения. Исследования показали, что разработанные способы позволяют получать высококачественные покрытия из композиционных материалов. Упрочняющие наночастицы равномерно распределены в металлической матрице, обеспечивается высокая адгезия между покрытием и основой.

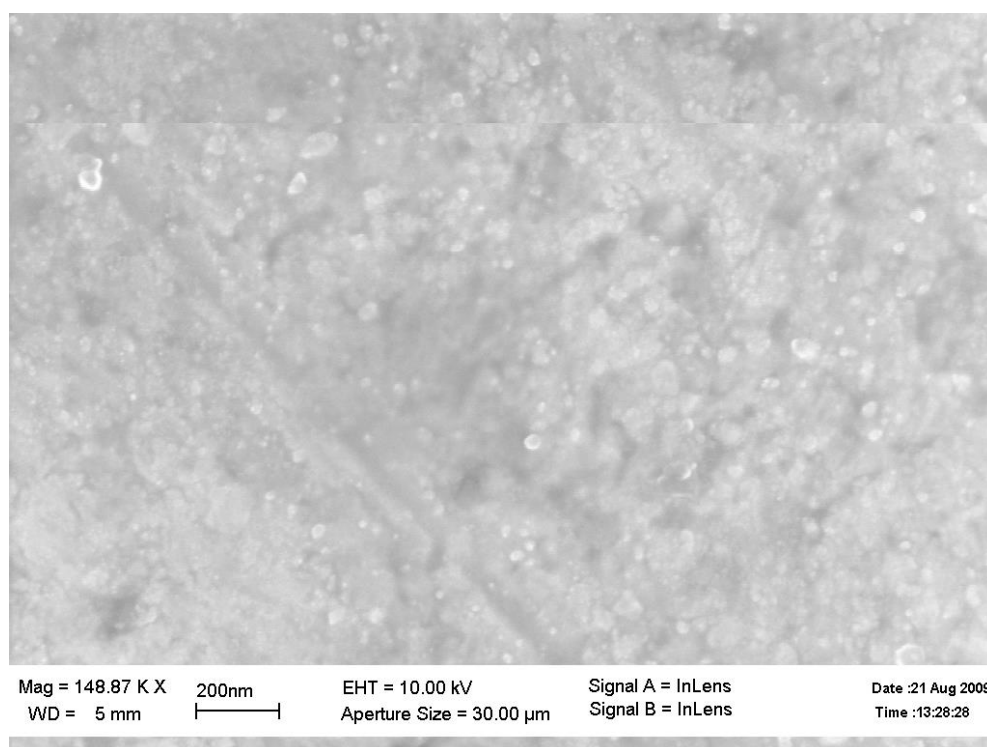


Рисунок 5.52 - Поперечное сечение электрохимического композиционного покрытия, полученного по разработанному способу

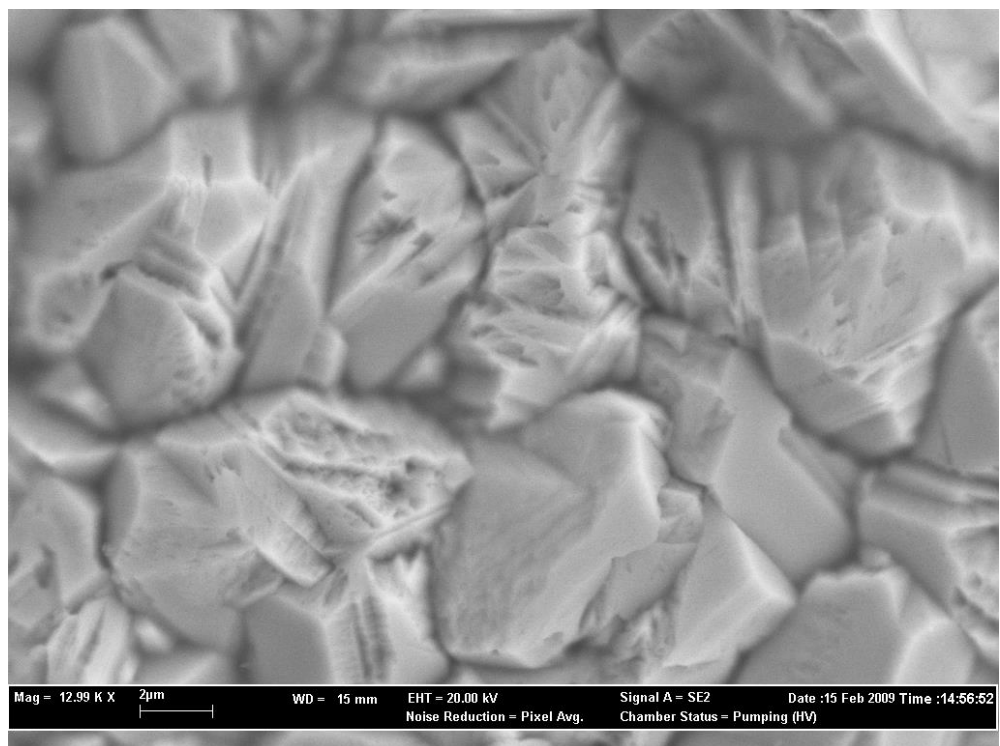


Рисунок 5.53 - Поверхность электрохимического композиционного покрытия, полученного по разработанному способу

Глава 6 Возможные области применения разработанных композитов

6.1 Покрытия

В разработанных нанокompозитах размер упрочняющих частиц равен 4-6 нм (в случае применения в качестве упрочняющих частиц наноалмазов) или 10-30 нм (в случае применения “in situ” синтезированных наночастиц карбида титана). Малый размер упрочняющих частиц позволяет применять такие нанокompозиционные материалы возможно в покрытиях (см. Главу 5), в том числе, в покрытиях малой толщины, что является важным обстоятельством в случае, когда материалом матрицы композита является дорогостоящий металл. В этом случае также имеет место экономия самого материала матрицы, так как часть объема занимают упрочняющие частицы. Ниже приведены сведения об испытаниях композиционного покрытия из композита «медь + 20 % наноалмазов», полученных фрикционным плакированием. Подготовка образцов и исследование износа покрытий проводились на оборудовании Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. Испытания осуществили на машине трения СМЦ-1 по схеме «ролик – стальная колодка». На ролик диаметром 40 мм и высотой 10 мм предварительно было нанесено композиционное («медь + 20 % наноалмазов») покрытие толщиной 75 мкм методом фрикционного плакирования. Колодки были выполнены из Ст. 3 и имели рабочую поверхность с размером 16×10 мм. Испытания проводились при постоянной окружной скорости вращения диска $1100 \text{ }^{\circ}\text{б}/\text{мин}$, что соответствует линейной скорости в контакте диска с колодкой $2 \text{ м}/\text{с}$. Условия нагружения пары «ролик - колодка» составляло 500; 1000; 1500 Н, что соответствует контактными давлениям 2,63; 5,26; 7,89 МПа. Износ ролика фиксировался на аналитических весах с точностью до 0,01 г. Результаты проведенных испытаний приведены в Таблице 6.1.

Визуальный контроль поверхностей трения показал, что после завершения эксперимента на рабочих поверхностях в ролике 1, и 2 наблюдался материал

покрытия без видимых глубоких царапин. На поверхности ролика 3 наблюдалось наличие неглубоких царапин, которые стали проявляться после двух часов эксперимента.

Таблица 6.1 – Зависимость износа ролика от режимов испытания

№ эксперимента	Время	Нагрузка, Н	Износ ролика, г
Ролик 1	10 мин	500	0
	20мин	500	0
	30 мин	500	0
	1 час	500	0,01
	2 час	500	0,02
	3 часа	500	0,03
	4 часа	500	0,03
Ролик 2	10 мин	1000	0
	20мин	1000	0
	30 мин	1000	0,01
	1 час	1000	0,01
	2 час	1000	0,02
	3 часа	1000	0,04
	4 часа	1000	0,07
Ролик 3	10 мин	1500	0
	20мин	1500	0,01
	30 мин	1500	0,01
	1 час	1500	0,02
	2 час	1500	0,03
	3 часа	1500	0,06
	4 часа	1500	0,08

Для сравнительной оценки покрытия были проведены дополнительные исследования. На сравнительный образец было нанесено покрытие методом

фрикционного плакирования из материала «латунь Л63», толщина сформированного покрытия составляло 75 мкм. Результаты испытания приведены в Таблице 2.

Таблица 6.2 – Результаты испытаний ролика с латунным покрытием

№ эксперимента	Время	Нагрузка, Н	Износ ролика, г
Ролик 1	10 мин	500	0
	20мин	500	0
	30 мин	500	0
	1 час	500	0,01
	2 час	500	0,03
	3 часа	500	0,04
	4 часа	500	0,04
Ролик 2	10 мин	1000	0
	20мин	1000	0
	30 мин	1000	0,02
	1 час	1000	0,02
	2 час	1000	0,04
	3 часа	1000	0,05
	4 часа	1000	0,05
Ролик 3	10 мин	1500	0
	20мин	1500	0,01
	30 мин	1500	0,02
	1 час	1500	0,04
	2 час	1500	0,06
	3 часа	1500	0,09
	4 часа	1500	0,13

Сравнительный анализ показывает, что покрытия из разработанных композиционных материалов обладают более высокой износостойкостью, чем традиционные.

Такая закономерность справедлива и для электрохимических покрытий.

Таким образом, перспективным является применение разработанных композитов в качестве покрытий с повышенной износостойкостью.

6.2 Конструкционные материалы

Разработанные композиционные материалы обладают повышенными прочностными характеристиками при сжатии. Это позволяет применять их в изделиях, которые работают на сжатие и для которых требуется высокая прочность и износостойкость. При этом больший эффект будет достигаться в изделиях, имеющих небольшое поперечное сечение. Примером таких изделий являются тормозные колодки в ветряных электростанциях: доступ для обслуживания и замены таких колодок затруднен, поэтому износостойкость требуется максимально возможная.



а



б

Рисунок 6.1 – Общий вид рабочих узлов ветряной электростанции (а) и тормозной колодки (б)

Разработанные композиты возможно применять в качестве конструкционных материалов для изделий, работающих в сложных условиях, труднодоступных для обслуживания.

6.3 Материалы для борьбы с биообрастанием изделий, работающих в морской воде

Для борьбы с биообрастанием в настоящее время по-прежнему наиболее эффективными являются оксиды меди, преимущественно оксид одновалентной меди (закись меди). Схема применения закиси меди проста: порошки закиси меди вносят в материал покрытия. Если морские организмы начинают разъедать покрытие, то проявляются частицы закиси меди, которые, как минимум, отпугивают эти морские организмы. Проблема заключается в том, что внесенные частицы закиси меди при контакте с водой быстро вымываются. На этом месте появляются новые морские организмы, которые разрушают покрытие до следующей частицы закиси меди. Это приводит к необходимости нанесения нового покрытия через 1-2 года.

Предлагаемый композиционный материал «медь + наноалмазы» не растворяется водой, не является хрупким, поэтому его вымывание водой затруднено. При удалении с его поверхности закиси меди, она образуется там вновь. Таким образом, срок службы может быть значительно продлен.

Было проведено испытание на биообрастание образца разработанного композита «Cu + 25 % НА» в естественной морской воде (бухта Федорова, г. Владивосток) в течение летнего периода в течение 103 суток (акт испытания представлен в Приложении Е). Для сравнения применили незащищенный стальной образец и образец, покрытый слоем одновалентного оксида меди (закиси меди) (Рисунок. 6.2). Отчетливо видно, что испытуемый образец из разработанного композита не подвергся биообрастанию.

Это обстоятельство позволяет предложить такие материалы для применения в покрытиях морских сооружений для защиты от биообрастания.



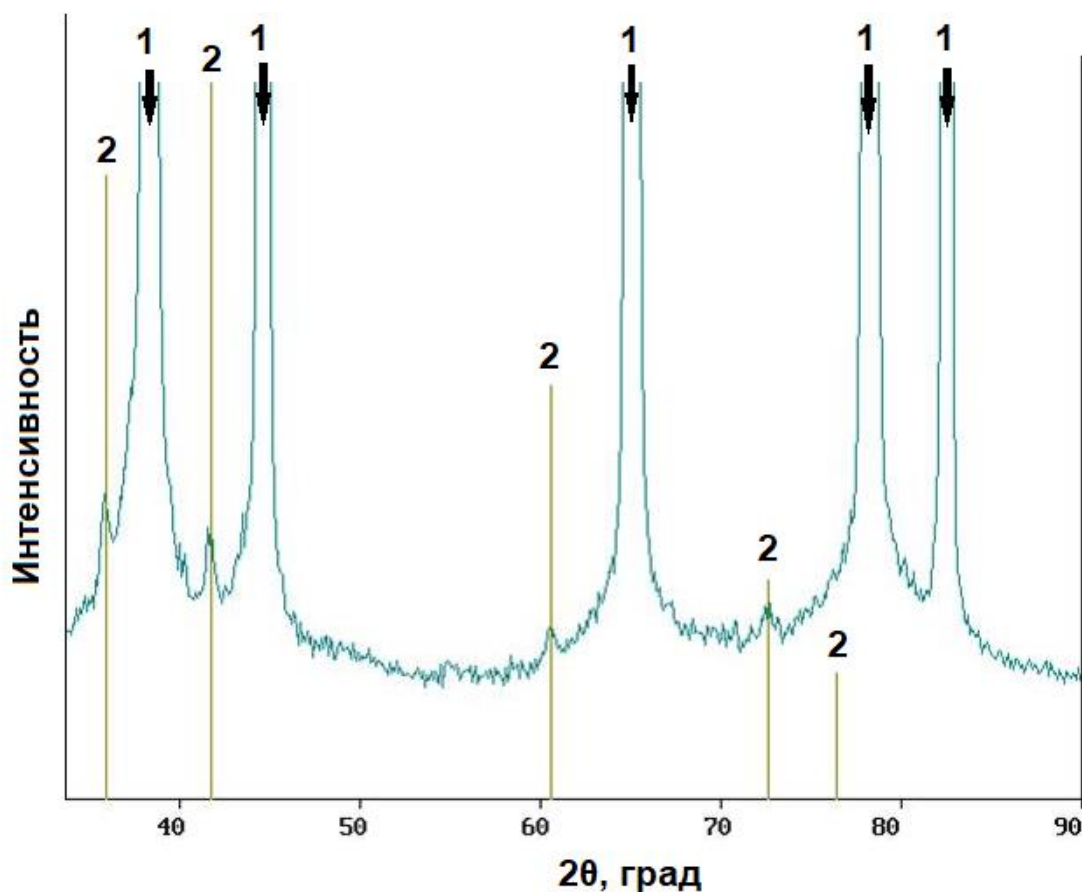
Слева – незащищенный образец; посередине – покрытие из оксида одновалентной меди; справа – образец из разработанного композита «медь + 25 % наноалмазов»

Рисунок 6.2 – Образцы после испытаний на биообрастание

6.4 Применение разработанных композитов в качестве “master alloy” в литейных технологиях

В Главе 4 представлены результаты по разработке и исследованию способа получения металломатричных композитов с применением наноалмазов для “in situ” синтеза упрочняющих наночастиц карбида титана при механическом легировании. Такой материал с содержанием упрочняющих частиц 50-60 %(масс) может быть использован в качестве “master alloy”, то есть сплава, обогащенного желаемыми добавками. При размещении такого материала в расплаве произойдет его обогащение упрочняющими частицами карбида титана. При этом сплавы могут быть различными.

Был проведен эксперимент по внесению композиционных гранул «алюминий + наночастицы карбида титана» в алюминиевый расплав. Рентгенофазовый анализ показал присутствие в полученных слитках частиц карбида титана (Рисунок 6.3). Таким образом, Показана возможность применения разработанных композитов в литейных технологиях.



1- алюминий; 2 – карбид титана

Рисунок 6.3 – Дифрактограмма образца, полученного при внесении композиционного материала «Al + 57 % (масс) TiC» в алюминиевый расплав

Заключение

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Разработаны новые способы получения нанокompозитов с неагломерированными упрочняющими наноалмазными частицами на основе применения механического легирования. При повышенном содержании наноалмазных упрочняющих частиц (20 об% и более) достигается полное раздробление даже наноагломератов в том случае, когда в процессе механического легирования происходят фазовые превращения в металлической матрице, вызывающие появление дополнительных микродеформаций и микронапряжений вокруг агломерированных частиц.

2. При исследовании применяемых в разработанных композитах наноалмазных порошков уточнен механизм их трансформирования в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН) при термической обработке в вакууме. Предложена схема трансформации агломерированных наноалмазов, при которой вначале превращение претерпевают наноалмазные частицы, находящиеся на поверхности агломерата. Затем, при дальнейшем нагреве, трансформируются наноалмазные частицы в более глубоких слоях до тех пор, пока весь агломерат не претерпит превращение. Это означает, что в промежуточном состоянии агломерат состоит из алмазной сердцевины, покрытой слоем луковичнообразных углеродных наночастиц. Показана возможность протекания процесса трансформации отдельной алмазной наночастицы через аморфную фазу. Предложена модель структуры луковичнообразных углеродных наночастиц.

3. Проведена оценка влияния размера частиц SiC на неоднородность распределения кремния в расплаве Al-Si матрицы композита, которая показала, что уменьшение размера упрочняющих частиц приводит к росту химической неоднородности сплава.

4. Установлено взаимодействие наночастиц алюминия с поверхностью частиц карбида кремния: уже при нагреве до 300-350 °С наночастицы алюминия,

принимая форму, аналогичную капле вязкой жидкости на смачиваемой поверхности, образуют с карбидом кремния протяженную контактную поверхность. Применение данного эффекта позволило разработать способ получения металломатричных композитов с порошковыми упрочняющими частицами с высокой адгезией между компонентами.

5. Усовершенствован процесс механического легирования для получения композиционных материалов в случае применения нанопорошков в качестве упрочняющих частиц. Установлена зависимость структуры композита от объемной доли упрочняющих частиц, режимов обработки и типа технологического инструмента. Так, показано, что для достижения равномерного распределения наноалмазных частиц в медной матрице при их объемной доле 35 % необходимо осуществить обработку в планетарной мельнице с технологическим мелющим инструментом в виде шаров в течение 8-10 часов, а при применении квазицилиндрического мелющего тела - 2-3 часа.

6. Разработаны способы применения наноалмазных частиц в качестве технологических добавок в состав композитов для снижения налипания обрабатываемого материала на технологический инструмент и уменьшения, вплоть до полного устранения, комкования обрабатываемого материала.

7. Определены составы композитов и технологические режимы, при которых наблюдается повышенное окисление полученного материала при контакте с кислородом после обработки. Показано, что для случая применения медной матрицы при окислении образуется в основном оксид одновалентной меди (закись меди) Cu_2O . Это позволило предложить получаемый композит для применения в системах по предотвращению биообрастания морских сооружений.

8. Показана возможность компактирования композиционных материалов динамическими способами в установках типа пороховых копров при применении специального технологического инструмента и в установках магнитно-импульсного прессования.

9. Разработаны способы применения композиционных материалов с неагломерированными упрочняющими наночастицами в качестве покрытий при

их нанесении различными способами: фрикционным плакированием и электрохимическим. Показано, что оба способа позволяют получить композиционное покрытие без агломератов наночастиц с равномерно распределенными отдельно лежащими упрочняющими частицами. Для электрохимического способа нанесения покрытий, предназначенного только для покрытий, которые можно наносить методом растворения анода, предложено изготавливать анод по разработанному способу получения композитов на основе механического легирования, при котором агломераты наночастиц полностью разбиваются. Показана возможность получения композиционного покрытия с содержанием наноалмазных частиц 20 об% и более.

10. Разработаны способы идентификации неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице: а) на основе применения синхротронного излучения - эта методика позволяет регистрировать даже слабые сигналы от неагломерированных наноалмазных частиц (дифракционный алмазный пик 311, который не заслоняется дифракционными алюминиевыми пиками 222 и 400); б) на основе анализа характерных для алмазной и медной фаз особенностей дифракционных отражений на электронограммах, полученных при помощи просвечивающего электронного микроскопа.

11. Предложена модель, объясняющая причины затрудненной идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице при использовании традиционных установок для рентгенофазового анализа.

12. Разработан способ получения композиционных материалов на основе *in situ* синтеза наночастиц карбида титана непосредственно в металлической матрице в процессе механического легирования при применении в качестве прекурсоров наноалмазных и титановых порошков. Показана возможность применения таких композитов в литейных технологиях.

13. По разработанным технологическим режимам были изготовлены экспериментальные партии композитов и разработана технологическая инструкция ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» ТИ №04-76-09.

14. Разработанные композиты с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами были использованы для изготовления опытной партии покрытий методом фрикционного плакирования в условиях Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова.

15. Разработанные способы получения композитов с неагломерированными наноразмерными упрочняющими частицами были использованы при работе по контракту с компанией «Техналия» (Сан-Себастьян, Испания), выполненного в рамках проекта 7 Рамочной программы Европейского союза (соглашение о гранте 314582), а также при выполнении проекта ФЦПР номер 14.587.21.0030 (идентификатор Министерства образования и науки РФ RFMEFI58716X0030).

Проведенные исследования показали, что металлматричные композиты с неагломерированными упрочняющими наночастицами являются перспективным материалом для многих применений. Особенно эффективным ожидается применение таких материалов для покрытий малой толщины из дорогостоящих материалов. Исследования в этом направлении можно признать перспективными и актуальными.

Список литературы

1. Detkov, P.Y. Development of Composite Materials Based on Improved Nanodiamonds / P.Y. Detkov, V.A. Popov, V.G. Kulichikhin, [et al.] - In book "Molecular Building Blocks for Nanotechnology", USA, 2006. - P. 29-43.
2. Лукашин, А.В. Современное состояние и перспективы развития нанотехнологий / А.В. Лукашин // Химическая технология. - 2002. - № 12. - С. 43 - 45.
3. Петрунин, В.Ф. Ультрадисперсные (нано)материалы и нанотехнологии / В.Ф. Петрунин // Инженерная физика. - 2001. - № 4. - С. 20 - 27.
4. Нанокompозиты: исследования, производство и применение / Под ред. А.А. Берлина, И.Г. Ассовского. - М. : Торус Пресс, 2004. - 224 с.
5. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Андриевский Р.А., Рагуля А.В. - М.: Академия, 2005. - 190 с.
6. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е, исправленное и дополненное. - Москва: Наука-Физматлит, 2007 - 416 с.
7. Feldheim, D.L. Metal Nanoparticles. Synthesis, Characterization, and Applications / D.L.Feldheim and C.A.Foss. - «Marcel Dekker», 2002. - 338 p.
8. Киреев, В. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы / В.Киреев, А.Столяров. – М.: Техносфера, 2006. - 191 с.
9. Archer, N.J. Chemical vapour deposition / N.J.Archer // Physics in Technology. - 1979. - V. 10. - No 4. - P. 152-161.
10. Ларин, В.К. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано-) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения / В.К.Ларин, В.М.Кондаков, Е.Н.Малый [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. - 2003 - № 5. - С. 59-64.
11. Jochen, M. Recent developments in plasma assisted physical vapour deposition / M.Jochen, Schneider [et al] // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2000. - V.33. - No 18. – P.R173 - R186.

12. Farhat, S. Review of the Arc Process Modeling for Fullerene and Nanotube Production / S.Farhat and C.D.Scott // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2006. - V. 6. - No 5. – P. 1189-1210.
13. Рейтель, Р. Взрывающиеся проволоки / Р.Рейтель, Дж.Блэкберн // Под ред. А.А.Рухадзе. - М.: Иностранная литература, 1963. - С. 56.
14. Назаренко, О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / О.Б. Назаренко. - Томск: Изд-во ТГУ, 2005.- 148 с.
15. Азаркевич, Е.И. Условия возникновения паузы тока при электрическом взрыве проводников / Е.И.Азаркевич, Ю.А.Котов, В.С.Седой // ЖТФ. - 1975. - Т.45. - Вып.1. - С. 175-177.
16. Кривицкий, Е.В. О приближенном подобию электрических характеристик подводного взрыва проводников / Е.В.Кривицкий, О.В.Шолом // ЖТФ. - 1974. - Т. 44. - Вып. 6. - С. 1271.
17. Абрамова, К.Б. Магнитогидродинамические неустойчивости при электрическом взрыве / К.Б.Абрамова, В.П.Валицкий, Ю.В.Вандакуров [и др.] // Докл. АН СССР. - 1966. - Т. 167. - № 4. - С. 778-781.
18. Licoccia, S.A. Simple and Versatile Sol-Gel Method for the Synthesis of Functional Nanocrystalline Oxides / S.Licoccia, R.Polini, C.D'Ottavi [et al.] // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2005. - V. 5. - No 4. - P. 592-595.
19. Рыжонков, Д.И. Разработка научно-технологических основ высокоэффективных процессов получения ультрадисперсных порошков железа и железосодержащих композиций, определение возможных областей их применения / Д.И.Рыжонков, И.В.Блинков, В.В.Левина // Труды межвузовской научно-технической конференции-выставки по разделу «Функциональные порошковые материалы» Министерства образования РФ. - Пермь, 28 - 29 ноября 2001 г.
20. Левина, В.В. Получение одно- и двухкомпонентных наноматериалов на основе железа, никеля, меди, кобальта методом химического диспергирования: автореф. дис. ... докт. техн. наук: 05.02.01/ Левина Вера Васильевна - М., МИСиС, 2005.

21. Bundy, F.P. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon / F.P.Bundy, W.A.Bassett, M.S.Weathers [et al.] // Carbon. - 1996. - V. 34. - No 2. - P. 141-153.
22. Bundy, F.P. Phase and Reaction diagram for elemental Carbon / F.P.Bundy // The PT 1979 J.Geophys. Res. 85. - 1980. - B12. - P. 6930.
23. Bundy, F.P. Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon / F.P. Bundy // Physica A. - 1989. - V.156. - No 1. - P. 169-178.
24. Smith, B.M. Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes / B.M.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi // Nature. - 1998. - V. 396. - P. 323.
25. Novoselov, K.S. Two-dimensional atomic crystals / K.S.Novoselov, D.Jiang, F.Schedin [et al.] // Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America (PNAS). - 2005. - V. 102. - No 30. - P. 10451-10453.
26. Geim, A.K. The rise of graphene / A.K.Geim, K.S.Novoselov // Nature Materials. - 2007. - V. 6. - P. 183-191.
27. Сладков А.М., Касаточкин В.И., Коршак В.В., Кудрявцев Ю.П. Диплом на открытие № 107. Бюлл. изобрет., 1972, № 6 Новая кристаллическая форма углерода — карбин. В. И. Касаточкин, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, В. В. Коршак. № 107 с приоритетом от 4 ноября 1960 г. Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки 1972, № 6.
28. Сладков, А.М. Карбин – третья аллотропная форма углерода. - М.: Наука, 2003.
29. Frondel, C. Lonsdaleite, a Hexagonal Polymorph of Diamond / C.Frondel, U.B.Marvin // Nature. - 1967. - V. 214. - P. 587-589.
30. Kroto, H.W. C₆₀: Buckminsterfullerene / H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley // Nature. - 1985. - V. 318. - No 6042. - P. 162 -163.
31. Kratschmer, W. Solid C₆₀: a new form of carbon / W.Kratschmer, L.Lamb, K.Fostiropoulos, D.Huffman // Nature. - 1990. - V. 347. - No 6291. - P. 354 - 358.

32. Blank, V.D. High-Pressure Synthesis of Carbon Nanostructured Superhard Materials / V.D.Blank, S.G.Buga, V.A.Popov [et al.] // In book “Molecular Building Blocks for Nanotechnology”, USA, 2006. - P. 394 - 419.
33. Бокий, Г.Б. Природные и синтетические алмазы / Г.Б.Бокий, Г.Н.Безруков, Ю.А.Клюев, А.М.Налетов, В.И.Непша // М.: Наука, 1986. - 224 с.
34. Bovenkerk, H.P. Preparation of Diamond / H.P.Bovenkerk, F.P.Bundy, H.T.Hall, H.M.Strong, R.H.Wentorf // Nature. - 1959. - V.184. - No 10. - P. 14-18.
35. Даниленко, В.В. Из истории открытия синтеза наноалмазов / ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА // 2004. - Т. 46. - Вып. 4. - С.581-584.
36. Ададунов, Г.А. Некоторые свойства алмаза, полученного взрывным методом / Г.А.Ададунов, А.В.Балуев, О.Н.Бреусов [и др.] // Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. - 1977. – Т. 13. - № 4. - С. 649-653.
37. Дерибас, А.А. Синтез алмазов при ударном нагружении смесей графит-металл / А.А.Дерибас, А.М.Ставер // Физика горения и взрыва. - 1977. - № 3. - С. 477-481.
38. Ставер, А.М. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва / А.М.Ставер, Н.В.Губарева, А.И.Лямкин, Е.А.Петров // Физика горения и взрыва - 1984. - Т. 20. - № 5. - С. 100-104.
39. Трефилов, В.И. Особенности структуры ультрадисперсных алмазов, полученных высокотемпературным синтезом в условиях взрыва / В.И.Трефилов, В.И.Саввакин // Докл. АН СССР. - 1978. - Т. 239. - № 4. - С. 838-840.
40. Лямкин, А.И. Получение алмазов из взрывчатых веществ / А.И.Лямкин, Е.А.Петров, А.П.Ершов [и др.] // Докл. АН СССР. - 1988. - № 302. - С. 3-8.
41. Greiner, N.R. Diamonds in detonation soot / N.R.Greiner, D.S.Phillips, J.D.Johnson, F.Volk // Nature. - 1988. - V. 333. - P. 440-442.
42. Badziag, P. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite / P.Badziag, W.S.Verwoerd, W.P.Ellis, N.R.Greiner // Nature. - 1990. - V. 343. - P. 244–245.
43. Ōsawa. Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond / Ōsawa // Diamond and Related Materials. - 2007. - V. 16. - P. 2018-2022.

44. Shakun, A. Hard nanodiamonds in soft rubbers: Past, present and future – A review / A.Shakun, J.Vuorinen, M.Hoikkanen, M.Poikelispää, A.Das // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. - 2014. - V. 64. - P. 49-69.
45. Chu, Y. Percolation in light-cured composite resins reinforced by nanodiamonds / Y.Chu, Y.Tong, F.Huang, T.Zhang // *Carbon*. - 2014. - V. 77. - P. 1197.
46. Comet, M. Oxidation of detonation nanodiamonds in a reactive formulation / M.Comet, V.Pichot, F.Schnell, D.Spitzer // *Diamond and Related Materials*. - 2014. - V. 47. - P. 35-39.
47. Dolenko, T.A. Study of adsorption properties of functionalized nanodiamonds in aqueous solutions of metal salts using optical spectroscopy / T.A.Dolenko, S.A.Burikov [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2014. - V.586. - Supplement 1. - P. S436-S439.
48. Mitev, D.P. Microwave-assisted purification of detonation nanodiamond / D.P.Mitev, A.T.Townsend, B.Paull, P.N.Nesterenko // *Diamond and Related Materials*. - 2014. - V. 48. - P. 37-46.
49. Shenderova, O.A. Production of Nanodiamond Particles / O.A.Shenderova // *Comprehensive Hard Materials*. - 2014. - V. 3. - P. 143-171.
50. Sundar, L.S. Electrical conductivity enhancement of nanodiamond–nickel (ND–Ni) nanocomposite based magnetic nanofluids / L.S.Sundar, K.Shusmitha, M.K.Singh, A.C.M.Sousa // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. - 2014. - V. 57. - P. 1-7.
51. Wang, Q. Nanodiamond particles/reduced graphene oxide composites as efficient supercapacitor electrodes / Q.Wang, N.Pylahan, M.V.Shelke [et al.] // *Carbon*. - 2014. - V. 68.- P. 175-184.
52. Gareeva, F. Electrokinetic properties of detonation nanodiamond aggregates in aqueous KCl solutions / F.Gareeva, N.Petrova, O.Shenderova, A.Zhukov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2014. - V. 440. - P. 202-207.
53. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы / В.Ю.Долматов // Санкт-Петербург, из-во: НПО «Профессионал». - 2011. - 534 с.

54. Верещагин, А.Л. Свойства детонационных наноалмазов: моногр. - Барнаул: АлтГТУ, 2005. - 134 с.
55. Shenderova, O.A. Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications / O.A.Shenderova, D.M.Gruen. - 2006. - William Andrew.
56. Kuznetsov, V.L. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond / V.L.Kuznetsov, A.L.Chuvilin, Yu.V.Butenko [et al.] // Chemical Physics Letters. - 1994. - V. 222. - No 4. - P. 343-348.
57. Mykhaylyk, O.O. Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy / O.O.Mykhaylyk, Yu.M.Solonin, D.N.Batchelder [et al.] // Journal of Applied Physics. - 2005. - V. 97. - P. 074302.
58. Blank, V.D. Structural peculiarities of carbon onions, formed by four different methods: Onions and diamonds, alternative products of graphite high-pressure treatment / V.D.Blank, B.A.Kulnitskiy, I.A.Perezhogin // Scripta Materialia. - 2009. - V. 60. - P. 407-410.
59. Губин, С.А. Диаграмма фазовых состояний углерода и ее учет в расчетах параметров детонации / С.А.Губин, В.В.Одинцов, В.В.Пепекин // Химическая физика. - 1984. - № 5. - С. 1.
60. Губин, С.А. О роли фазового состояния углерода при оценке параметров детонации конденсированных ВВ / С.А.Губин, В.В.Одинцов, В.В.Пепекин // Химическая физика. - 1984. - № 3. - С. 5.
61. Саввакин, Г.И. Влияние кристаллизации алмазов при высокотемпературном ударном сжатии на их оптические свойства. / Г.И.Саввакин, В.А.Сердюк, В.Н.Трефилов // Докл. АН СССР. - 1983. - № 270. - С. 2.
62. Саввакин, Г.И. О возможности фазового превращения: неидеальная углеродная плазма - кристаллический алмаз и взаимодействие водорода с дефектами его структуры / Г.И.Саввакин, В.Н.Трефилов, Б.В.Феночка // Докл. АН СССР. - 1985. - № 282. - С. 5.

63. Верещагин, А.Л. Детонационные наноалмазы / А.Л.Верещагин. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2001. - 177 с.
64. Kuznetsov, V.L. Study of Ultra Disperse Diamond Obtained Using Explosion Energy / V.L.Kuznetsov, M.N.Aleksandrov, I.V.Zagoruiko [et al.] // Carbon. - 1991. - V. 29. - P. 665-668.
65. Долматов, В.Ю. Наноалмазы / В.Ю.Долматов, Т.Фуджимура // Сверхтвердые материалы. - 2001. - № 6. - С. 34-41.
66. Yurjev, G.S. Structural study of detonation nanodiamonds / G.S.Yurjev, A.L.Vereshagin, M.A.Korchagin // Diamond and Related Materials. - 2005. - V. 14. - P. 192-195.
67. Shames, A.I. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study / A.I.Shames, A.M.Panich, Kempinski [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2002. - V. 63. - P. 1993-2001.
68. Panich, A.M. Solid state nuclear magnetic resonance studies of nanocarbons / A.M.Panich // Diamond and Related Materials. - 2007. - V. 16. - P. 2044–2049.
69. Yushin, G.N. Effect of sintering on structure of nanodiamond / G.N.Yushin, S.Osswald, V.I.Padalko [et al.] // Diamond and Related Materials. - 2005. - V. 14. - P. 1721-1729.
70. Bogatyreva, G.P. Detonation synthesized nanodiamond powder for the preparation of porous polycrystalline micron powders / G.P.Bogatyreva, M.N.Voloshin, V.I.Padalko // Diamond and Related Materials. - 2008. - V. 17. - P. 213–216.
71. Zeppilli, S. Thermal stability and surface modifications of detonation diamond nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy / S.Zeppilli, J.C.Arnault, C.Gesset [et al.] // Diamond and Related Materials. - 2010. - V. 19. - P. 846–853.
72. Kidalov, S.V. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds / S.V.Kidalov, F.M.Shakhov, A.Ya.Vul' // Diamond and Related Materials. - 2008. - V. 17. - P. 844-847.
73. Pichot, V. High Nitrogen Doping of Detonation Nanodiamonds / V.Pichot, O.Stephan, M.Comet, E.Fousson, J.Mory, K.March, D.Spitzer // Journal of Physical Chemistry C. - 2010. - V. 114. - P. 10082–10087.

74. Krueger, A. The structure and reactivity of nanoscale diamond / A.Krueger // *Journal of Materials Chemistry*. - 2008. - V. 18. - 1485–1492.
75. Беленков, Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование / Е.А.Беленков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский // Екатеринбург: УрО РАН. - 2008. - 169с.
76. Donnet, J.-B. ^{13}C NMR characterization of nanodiamonds / J.-B.Donnet, E.Fousson, L.Delmotte, M.Samirant, C.Baras, T.K.Wang, A.Eckhardt // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC – Chemistry*. - 2000. - V. 3. - Is. 11-12. - P. 831-838.
77. Belobrov, P.I. Electron spectroscopy of nanodiamond surface states / P.I.Belobrov, L.A.Bursill, K.I.Maslakov, A.P.Dementjev // *Applied Surface Science*. - 2003. - V. 215. - Is. 1-4. - P.169-177.
78. Peng, J. L. Surface bonding states of nano-crystalline diamond balls. / J.L.Peng, S.Bulcock, P.I.Belobrov, L.A.Bursil // *International Journal of Modern Physics B (IJMPB)*. - 2001. - V.15. - Is.31. - P. 4071-4085.
79. Bradac, C. Observation and control of blinking nitrogenvacancy centres in discrete nanodiamonds / C.Bradac, T.Gaebel, N.Naidoo [et al.] // *NATURE NANOTECHNOLOGY*. - 2010. - V. 5. - P. 346-349.
80. Mochalin, V. Contribution of Functional Groups to the Raman Spectrum of Nanodiamond Powders / V.Mochalin, S.Osswald, Y.Gogotsi // *Chemistry of Materials*. - 2009. - V. 21. - No 2. - P. 273–279.
81. Osswald, S. Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond / S.Osswald, V.N.Mochalin, M.Havel [et al.] // *Physical Review B*. - 2009. - V. 80. - No 7. – P. 075419.
82. Mochalin, V.N. The properties and applications of nanodiamonds / V.N.Mochalin, O.Shenderova, D.Ho [et al.] // *NATURE NANOTECHNOLOGY*. - 2012. - V. 7. - P. 11-23.
83. Krueger, A. Diamond nanoparticles: Jewels for chemistry and physics / A.Krueger // *Advanced Materials*. - 2008. - V. 20. - Is. 12. - P. 2445-2449.

84. Osswald, S. Control of sp^2/sp^3 carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air / S.Osswald, G.Yushin, V.Mochalin // Journal of the American Chemical Society. - 2006. - V. 128. - Is. 35. - P. 11635-11642.
85. Shenderova, O. Surface chemistry and properties of ozone-purified detonation nanodiamonds / O.Shenderova, A.Koscheev, N.Zaripov [et al.] // Journal of Physical Chemistry C. - 2011. - V.115. - Is. 2. - P. 9827-9837.
86. Vlasov, I.I. Nitrogen and luminescent nitrogen-vacancy defects in detonation nanodiamond / I.I.Vlasov, O.Shenderova, S.Turner [et al.] // Small. - 2010. - V. 6. - Is. 5. - P. 687–694.
87. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение / В.Ю.Долматов // Успехи химии. - 2001. - Т.70. - № 7. - С. 687-708.
88. Shenderova, O.A. Nitrogen control in nanodiamond produced by detonation shock-wave-assisted synthesis / O.A.Shenderova, I.I.Vlasov, S.Turner [et al.] // Journal of Physics Chemistry C. - 2011. - V. 115. - Is. 29. - P. 14014-14024.
89. Долматов, В.Ю. Теоретические и прикладные аспекты современного промышленного производства детонационных наноалмазов / В.Ю.Долматов // Сверхтвердые материалы. - 2003. - № 4. - С. 38-45.
90. Долматов, В.Ю. Современные промышленные возможности синтеза наноалмазов / В.Ю.Долматов, М.В.Веретенникова, В.А.Марчуков [и др.] // Физика твердого тела. - 2004. - Т.46. - Вып. 4. - С. 596-600.
91. Озерин, А.Н. Исследование структуры наноалмазов детонационного синтеза методами рентгеновской дифракции / А.Н.Озерин, Е.С.Куркин, Л.А.Озерина [и др.] // Кристаллография. - 2008. - Т. 53. - № 1. - С. 80-87.
92. Долматов, В.Ю. Модифицированный способ получения детонационных наноалмазов и их реальный элементный состав / В.Ю.Долматов // ЖПХ. - 2008. - Т. 81. - Вып. 10. - С. 1620-1627.
93. Долматов, В.Ю. О механизме детонационного синтеза наноалмазов / В.Ю.Долматов // Сверхтвердые Материалы. - 2008. - № 4. - С. 25-34.

94. Долматов, В.Ю. К вопросу об элементарном составе и кристаллохимических параметрах детонационных наноалмазов / В.Ю.Долматов // Сверхтвердые материалы. - 2009. - № 3. - С. 26-33.
95. Юрьев, Г.С. Рентгеноструктурный анализ детонационных наноалмазов / Г.С.Юрьев, В.Ю.Долматов // Сверхтвердые Материалы. - 2010. - № 5. - С. 29-50.
96. Пат. 2230702 Российская Федерация / C01 В 31/06 / Способ получения наноалмаза / Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., пр. 06.02.2003, опубл. 20.06.2004, БИ № 17.
97. Пат. 2348580 Российская Федерация / CO3 В 31/06 / Наноалмаз и способ его получения / Долматов В.Ю., пр. 30.12.2005, зарег. 10.03.2009, БИ № 7.
98. Pat.US 7,867,467 B2/ Nanodiamond and a method for the production thereof / V.Yu. Dolmatov / publ. January, 11, 2011 of December, 30, 2005.
99. Саввакин, Г.И. Формирование структуры и свойств УДА при детонации в различных средах конденсированных углеродсодержащих взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом / Г.И.Саввакин, В.Н.Трефилов // Докл. АН СССР. - 1991. - № 321. - С. 1.
100. Петров, Е.А. Условия сохранения алмазов в процессе детонационного получения / Е.А.Петров, Г.В.Сакович, П.М.Брыляков // Докл. АН СССР. - 1990. - № 313. - С. 4.
101. Долматов, В.Ю. Наноалмазы / В.Ю.Долматов, Т.Фуджимура // Сверхтвердые материалы. - 2001. - № 6. - С. 34-41.
102. Верещагин, А.Л. Детонационные наноалмазы / А.Л.Верещагин, Г.С.Юрьев // Техника машиностроения. - 2003. - № 1 (41). - С. 52-58.
103. Sakovich, G.V. Nanodiamond Synthesis, Technology / G.V.Sakovich // Proc. of Int. Symposium "Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications", Yuly 7-9, 2003, St.Petersbirg, Russia.
104. Elomaa, O. A comparison of tribological properties of evenly distributed and agglomerated diamond nanoparticles in lubricated high-load steel–steel contact / O.Elomaa, J.Oksanen, T.J.Hakala [et al.] // Tribology International. - 2014. - No 71. - P. 62-68.

105. Josset, S. Nonlinear optical properties of detonation nanodiamond in the near infrared: Effects of concentration and size distribution / S.Josset, O.Muller, L.Schmidlin [et al.] // *Diamond and Related Materials*. - 2013. - No 32. - P. 66-71.
106. Liang, Y. Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond / Y.Liang, T.Meinhardt, G.Jarre [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2011. -V. 354. - Is.1. - P. 23-30.
107. Krueger, A. Deagglomeration and functionalisation of detonation nanodiamond with long alkyl chains / A.Krueger, T.Boedeker // *Diamond and Related Materials*. - 2008. - V.17. - Is. 7-10. - P. 1367-1370.
108. Volkov, D.S. Elemental analysis of nanodiamonds by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy / D.S.Volkov, M.A.Proskurnin, M.V. Korobov // *Carbon*. - 2014. - No 74. - P. 1-13.
109. Кощев, А.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов / А. П. Кощев. // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. - 2008. - Т. LII. - № 5. - С. 88-96.
110. Кулакова, И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства / И.И.Кулакова // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. - 2004. - Т. 48. - № 5. - С. 97-106.
111. Lang, D. The Prato reaction on nanodiamond: Surface functionalization by formation of pyrrolidine rings / D.Lang, A.Krueger // *Diamond and Related Materials*. - 2011. - V. 20. - Is. 2. - P. 101-104.
112. Dementjev, A. State of C-atoms on the modified nanodiamond surface / A.Dementjev, K.Maslakov, I.Kulakova [et al.] // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - No 16. - P. 2083-2086.
113. Zheng, W.-W. Organic functionalization of ultradispersed nanodiamond: Synthesis and applications / W.-W.Zheng, Y.-H.Hsieh, Y.-C.Chiu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry* - 2009. - V. 19. - P.8432-8441.

114. Spitsyn, B.V. Inroad to modification of detonation nanodiamond / B.V.Spitsyn, J.L.Davidson, M.N.Gradoboev [et al.] // *Diamond and Related Materials*. - 2006. - V. 15. - Is. 2-3. - P. 296–299.
115. Liang, Y. Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond / Y.Liang, T.Meinhardt, G.Jarre [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2011. - V. 354. - Is. 1. - P. 23-30.
116. Shenderova, O. Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air / O.Shenderova, I.Petrov, J.Walsh [et al.] // *Diamond and Related Materials*. - 2006. - V. 15. - Is. 11-12. - P. 1799–1803.
117. Liu, Y. Functionalization of nanoscale diamond powder: Fluoro-, alkyl-, amino-, and amino acid-nanodiamond derivatives / Y.Liu, Z.N.Gu, J.L.Margrave [et al.] // *Chemistry of Materials*. - 2004. - No 16. - P. 3924–3930.
118. Liang, Y.J. A general procedure to functionalize agglomerating nanoparticles demonstrated on nanodiamond / Y.J.Liang, M.Ozawa, A.Krueger // *ACS Nano*. - 2009. - No 3. - P. 2288-2296.
119. Gromov, A.A. Ageing of nanodiamond powder: Physical characterization of the material / A.A.Gromov, S.A.Vorozhtsov, V.F.Komarov, G.V.Sakovich, Y.I.Pautova, M.Offermann // *Materials Letters*. - 2013. - V. 91. - P. 198–201.
120. Kuznetsov, V. Controllable electromagnetic response of onion-like carbon based materials / V.Kuznetsov, S.Moseenkov, A.Ischenko [et al.] // *Physica Status Solidi B*. - 2008. - V. 245. - Is. 10. - P. 2051-2054.
121. Bogdanov, K. Annealing-induced structural changes of carbon onions: High-resolution transmission electron microscopy and Raman studies / K.Bogdanov, A.Fedorov, V.Osipov [et al.] // *Carbon*. - 2014. - No 73. - P. 78-86.
122. Kuznetsov, V.L. Nanodiamond graphitization and properties of onion-like carbon / V.L.Kuznetsov, Yu.V.Butenko // In: Gruen D.M., Shenderova O.A., Vul' A.Ya., editors. *Synthesis, properties and applications of ultrananocrystalline diamond*, Dordrecht: Springer. - V. 192. - 2005. - P. 199–216.

123. Street, K.W. Evaluation of the tribological behavior of nano-onions in Krytox 143AB / K.W.Street, M.Marchetti, R.L.Vander Wal // *Tribology Letters*. - 2004. - No 16. - P. 143–149.
124. Maksimenko, S.A. Attenuation of electromagnetic waves in onion-like carbon composites / S.A.Maksimenko, V.N.Rodionova, G.Ya.Slepyan // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - V. 16. - No 4. - P. 1231–1235.
125. Shenderova, O. Onion-like carbon for terahertz electromagnetic shielding / O.Shenderova, V.Grishko, G.Cunningham [et al.] // *Diamond and Related Materials*. - 2008. - V. 17. - No 4–5. - P. 462-466.
126. Kuzhir, P.P. Onion-like carbon based polymer composite films in microwaves / P.P.Kuzhir, D.S.Bychanok, S.A.Maksimenko [et al.] // *Solid State Sciences*. - 2009. - V. 11. - No 10. - P. 1762–1767.
127. Pech, D. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon / D.Pech, M.Brunet, H.Durou [et al.] // *Nature Nanotechnology*. - 2010. - V. 5. - No 9. - P. 651–654.
128. Xu, B. A novel catalyst support for DMFC: onion-like fullerenes / B.Xu, X.Yang, X.Wang [et al.] // *Journal of Power Sources*. - 2006. - V. 162. - No 1. - P. 160–164.
129. Keller, N. The Catalytic use of onion-like carbon materials for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene / N.Keller, N.I.Maksimova, V.V.Roddatis [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2002. - V. 41. - No 11. - P. 1885–1888.
130. Sano, N. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water / N.Sano, H.Wang, I.Alexandrou [et al.] // *Journal of Applied Physics*. - 2002. - V. 92. - No 5. - 2783-2788.
131. Koudoumas, E. Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting / E.Koudoumas, O.Kokkinaki, M.Konstantaki [et al.] // *Chemical Physics Letters*. - 2002. - 357. - P. 336-340.

132. Zhang, X.Q. Polymerfunctionalized nanodiamond platforms as vehicles for gene delivery / X.Q.Zhang, M.Chen, R.Lam [et al.] // ACS Nano. - 2009. - Vol. 3. - No 9. - P. 2609-2616.
133. Okotrub, A.V. X-ray emission studies of the valence band of nanodiamonds annealed at different temperatures / A.V.Okotrub, L.G.Bulusheva, V.L.Kuznetsov [et al.] // Journal of Physical Chemistry A. - 2001. - V. 105. - P. 9781–9787.
134. Osipov, V.Yu. Raman characterization and UV optical absorption studies of surface plasmon resonance in multishell nanographite / V.Yu.Osipov, A.V.Baranov, V.A.Ermakov [et al.] // Diamond and Related Materials. - 2011. - V. 20. - No 2. - P. 205–209.
135. Tomita, S. Diamond nanoparticles to carbon onions transformation: Xray diffraction studies / S.Tomita, A.Burian, J.C.Dore [et al.] // Carbon. - 2002. - V. 40. -P. 1469-1474.
136. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / A.C.Ferrari, J.Robertson // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. - 2004. - V. 1824. - No 362. - P. 2477–2512.
137. Obraztsova, E.D. Raman identification of Onion-like carbon / E.D.Obraztsova, M.Fujii, S.Hayashi [et al.] // Carbon. - 1998. - V. 36. - No 5–6. - P. 821–826.
138. Tomita, S. Structure and electronic properties of carbon onions / S.Tomita, T.Sakurai, H.Ohta [et al.] // Journal of Chemical Physics. - 2001. - V. 114. - No 17. - P. 7477–7482.
139. Osipov, V.Yu. Magnetic and high resolution TEM studies of nanographite derived from nanodiamond / V.Yu.Osipov, T.Enoki, K.Takai [et al.] // Carbon. - 2006. - V. 44. - No 7. - P. 1225–1234.
140. Qian, J. Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure–high temperature / J.Qian, C.Pantea, J.Huang [et al.] // Carbon. - 2004. - No 42. - P. 2691–2697.

141. Qiao, Z. Graphitization and microstructure transformation of nanodiamond to onion-like carbon / Z.Qiao, J.Li, N.Zhao [et al.] // Scripta Materialia. - 2006. - No 54. - P. 225–229.
142. Zwanger, M.S. The structure of concentric-shell carbon onions as determined by high-resolution electron microscopy / M.S.Zwanger, F.Banhart // Philosophical Magazine Part B. - 1995. - V. 72. - Is. 1. - P. 149-157.
143. Butenko, Yu.V. Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at “low” temperatures / Yu.V.Butenko, V.L.Kuznetsov, A.L.Chuvilin [et al.] // Journal of Applied Physics. - 2000. - V. 88. - No 7. - P. 4380-4388.
144. Bokova-Sirosh, S.N. Raman Spectra for Characterization of Onion-Like Carbon / S.N.Bokova-Sirosh, A.V.Pershina, V.L.Kuznetsov [et al.] // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. - 2013. - V. 8. - P. 106–109.
145. Zou, Q. Onion-like carbon synthesis by annealing nanodiamond at lower temperature and vacuum / Q.Zou, M.Z.Wang, Y.G.Li // Journal of Experimental Nanoscience. - 2010. - V. 5. - No 5. - P. 375-382.
146. Вуль, А.Я. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза / А.Я.Вуль, А.Е.Алексенский, М.В.Байдакова [и др.] // ФТТ. - 1997. - № 39. - С. 1125-1134.
147. Сакович, Г.В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства / Г.В.Сакович, В.Ф.Комаров, Е.А.Петров // Сверхтвердые материалы. - 2002. - № 3. - С. 3-18.
148. Сакович, Г.В. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 2. Применение и производство / Г.В.Сакович, В.Ф.Комаров, Е.А.Петров // Сверхтвердые материалы. - 2002. - № 4. - С. 8-23.
149. Долматов, В.Ю. Опыт и перспектива нетрадиционного использования ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза / В.Ю.Долматов // Сверхтвердые материалы. - 1998. - № 4. - С. 77-81.

150. Пост, Г. Промышленный синтез детонационных ультрадисперсных алмазов и некоторые области их использования / Г.Пост, В.Ю.Долматов, В.А.Марчуков [и др.] // ЖПХ. - 2002. - Т. 75. - Вып. 5. - С. 773-778.

151. Степаненко, Е.В. Разработка научных и технологических принципов формирования адгезионных подслоев на твердосплавном инструменте для осаждения алмазных покрытий: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.16.06 / Степаненко Екатерина Владимировна. - Москва: НИТУ «МИСиС», 2011.

152. Shenderova, O. Detonation nanodiamonds as UV radiation filter / O.Shenderova, V.Grichko, S.Hens [et al.] // Diamond and Related Materials. - 2007. - V. 16. - Is. 12. - P. 2003-2008.

153. Turova, O.V., Palladium supported on detonation nanodiamond as a highly effective catalyst of the C=C and C≡C bond hydrogenation / O.V.Turova, E.V.Starodubtseva, M.G.Vinogradov [et al.] // Catalysis Communications. - 2011. - V. 12. - Is. 7. - P. 577-579.

154. Mavrodinova, V. Effect of the preparation conditions of Ni-supported shock-wave synthesized nanodiamond catalysts: FT-IR and catalytic considerations / V.Mavrodinova, M.Popova, I.Kolev [et al.] // Applied Surface Science. - 2007. - V. 253. - Is. 17. - P. 7115-7123.

155. Bian, L.Y. Electrodeposition of Pt nanoparticles on undoped nanodiamonds powder for methanol oxidation electrocatalysts / L.Y.Bian, Y.H.Wang, J.B.Zang [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. -2010. - V. 644. - Is. 1. - P. 85-88.

156. Purtoy, K.V. Nanodiamonds as carriers for address delivery of biologically active substances / K.V.Purtoy, A.I.Petunin, A.E.Burov [et al.] // Nanoscale Research Letters. - 2010. - V. 5. - P. 631-636.

157. Krueger, A. New carbon materials: Biological applications of functionalized nanodiamond materials / A.Krueger // Chemistry - A European Journal. - 2008. - V. 14. - Is. 5. - P. 1382-1390.

158. Alhaddad, A. Nanodiamond as a vector for siRNA delivery to Ewing sarcoma cells / A.Alhaddad, M.-P.Adam, J.Botsoa [et al.] // Small. - 2011. - V. 7. - Is. 21. - P. 3087-3095.

159. Schrand, A.M. Nanodiamond particles: Properties and perspectives for bioapplications / A.M.Schrand, S.A.C.Hens, O.A.Shenderova // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 34, 18–74. - 2009.
160. Schrand, A.M. Are diamond nanoparticles cytotoxic? / A.M.Schrand, H.Huang, C.Carlson [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. - 2007. - V. 111. - Is. 1. - P. 2–7.
161. Xing, Y. Nanodiamonds for nanomedicine / Y.Xing, L.Dai // Nanomedicine. - 2009. - V. 4. - P. 207–218.
162. Hui, Y.Y. Nanodiamonds for optical bioimaging / Y.Y.Hui, C-L.Cheng, H-C.Chang // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2010. - V. 43. - P. 374021.
163. Vaijayanthimala, V. Functionalized fluorescent nanodiamonds for biomedical applications / V.Vaijayanthimala, H.C.Chang // Nanomedicine. - 2009. - V. 4. - P. 47–55.
164. Vlasov, I.I. Molecular-sized fluorescent nanodiamonds / I.I.Vlasov, A.A.Shiryaev, T.Rendler [et al.] // Nature Nanotechnology. - 2014. - V. 9. - P. 54-58
165. Пат. 2082738 Российская Федерация : МКП7 C09П 1/02 / Полировальный состав для химико-механического полировального / Губаревич Т.М, Долматов В.Ю., опубл. 27.06.1997, БИ № 18.
166. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы в маслах и смазках / В.Ю.Долматов // Сверхтвердые материалы. - 2010. - № 1. - С. 19-28.
167. Chu, H.Y. The anti-scuffing performance of diamond nano- particles as a noil additive / H.Y.Chu, W.C.Hsu, J.F.Lin // Wear. - 2010. - No 268. - P. 960–967.
168. Chou, C.C. Rheological behavior and tribological performance of a nanodiamond-dispersed lubricant / C.C.Chou, S.H.Lee // Journal of Materials Processing Technology. - 2008. - V. 201. - Is. 3. - P. 542–547.
169. Chou, C.C. Tribological behavior of nanodiamond-dispersed lubricants on carbon steels and aluminum alloy / C.C.Chou, S.H.Lee // Wear. - 2010. - No 269. - P. 757–762.

170. Ivanov, M.G. Synergistic compositions of colloidal nanodiamond as lubricant-additive / M.G.Ivanov, S.V.Pavlyshko, D.M.Ivanov [et al.] // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. - 2010. - P. 869–77.

171. Elomaa, O. Diamond nanoparticles in ethyleneglycol lubrication on steel- steel high load contact / O.Elomaa, T.J.Hakala, V.Myllymäki [et al.] // *Diamond and Related Materials*. - 2013. - No 34. - P. 89-94.

172. Bobrovnitchii, G.S. Effect of nanodiamond addition on the mechanical properties of polycrystalline metallic and polymeric composites / G.S.Bobrovnitchii, A.L.D.Skury, S.N.Monteiro [et al.] // *Material Science Forum*. - 2010. -V. 660–661. - P. 848–853.

173. Voznyakovski, A.P. Self-organization in nanocomposites based on detonation nanodiamonds / A.P.Voznyakovski // *Physics of the Solid State*. - 2004. - V. 46. - No 4. - P. 644-648.

174. Shenderova, O. Nanodiamond and onion-like carbon polymer nanocomposites / O.Shenderova, T.Tyler, G.Cunningham [et al.] // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - V. 16. - No 4–7. - P. 1213-1217.

175. Kong, S.M. Effects of types of fillers and filler loading on the properties of silicone rubber composites / S.M.Kong, M.Mariatti, J.J.C.Busfield // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. - 2011. - V. 30. - No 13. - P. 1087-1096.

176. Zhang, Q. Fluorescent PLLA–nanodiamond composites for bone tissue engineering / Q.Zhang, V.N.Mochalin, I.Neitzel [et al.] // *Biomaterials*. - 2011. - V. 32. - No 1. - P. 87-94.

177. Zhao, Y. Nanodiamond/poly (lactic acid) nanocomposites: effect of nanodiamond on structure and properties of poly(lactic acid) / Y.Zhao, K.Lau, J.Kim [et al.] // *Composites Part B*. - 2010. - V. 41. - No 8. - P. 646-653.

178. Maitra, U. Mechanical properties of nanodiamond–reinforced polymer–matrix composites / U.Maitra, K.E.Prasad, U.Ramamurty [et al.] // *Solid State Communications*. - 2009. - V. 149. - No 39–40. - P. 1693–1697.

179. Kovalenko, I. Detonation nanodiamond and onion-like-carbon-embedded polyaniline for supercapacitors / I.Kovalenko, D.G.Bucknall, G.Yushin // *Advanced Functional Materials*. - 2010. - V. 20. - No 22. - P. 3979–3986.
180. Terranova, M. Self-assembling of detonation nanodiamond and control of the organization in PANI-based nanocomposites: a case study for a tailored shaping of specific 3D architectures / M.Terranova, V.Guglielmotti, S.Orlanducci [et al.] // *Crystallography Reports*. - 2010. - V. 55. - No 7. - P. 1223–1226.
181. Tamburri, E. Engineering detonation nanodiamond – polyaniline composites by electrochemical routes: structural features and functional characterizations / E.Tamburri, S.Orlanducci, V.Guglielmotti [et al.] // *Polymer*. - 2011. - V. 52. - No 22. - P. 5001–5008.
182. Branson, B.T. Fabrication and macro/ nanoscale characterization of aggregated and highly de-aggregated nanodiamond/polyacrylonitrile composite thick films / B.T.Branson, M.A.Seif, J.L.Davidson [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. - 2011. - No 46. - P. 18832–18839.
183. Jee, A. Mechanical properties of polycarbonate and poly (methyl methacrylate) films reinforced with surface-functionalized nanodiamonds / A.Jee, M.Lee // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. - 2011. - V. 11. - No 1. - P. 533–536.
184. Protopapa, P. Reinforcement of a PMMA resin for fixed interim prostheses with nanodiamonds / P.Protopapa, E.Kontonasaki, D.Bikiaris // *Dental Materials Journal*. - 2011. - V. 30. - No 2. - P. 222–231.
185. Moya, J.S. Strong pinning effect of alumina/nanodiamond composites obtained by pulsed electric current sintering / J.S.Moya, R.Torrecillas, L.A.Díaz [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. - 2013. - V. 33. - Is. 10. - P. 2043-2048.
186. Kidalov, S.V. Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds / S.V.Kidalov, F.M.Shakhov, A.Ya.Vul' // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - V. 16. - P. 2063-2066.

187. Aramesh, M. Multifunctional three-dimensional nanodiamond-nanoporous alumina nanoarchitectures / M.Aramesh, K.Fox, D.W.M.Lau [et al.] // Carbon. - 2014. - V. 75. - P. 452-464.
188. Kidalov, S.V. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds / S.V.Kidalov, F.M.Shakhov, A.Ya.Vul' // Diamond and Related Materials. - 2008, - V.17. - Is. 4-5. - P. 844-847.
189. Yamamoto, K. TEM Studies of Nanocarbons and Nanodiamonds (ND): Mechanical milling of ND and Cu / K.Yamamoto, T.Taguchi, K.Hanada [et al.] // Diamond and Related Materials. - 2007. - V. 16. - Is. 12. - P. 2058-2062.
190. Hanada, K. Further studies on copper nanocomposite with dispersed single-digit-nanodiamond particles / K.Hanada, K.Yamamoto, T.Taguchi [et al.] // Diamond and Related Materials. - 2007. - V. 16. - Is. 12. - P. 2054-2057.
191. Kaftelen, H. Microstructural characterization and wear properties of ultra-dispersed nanodiamond (UDD) reinforced Al matrix composites fabricated by ball-milling and sintering / H.Kaftelen, M.L.Öveçoğlu // Journal of Composite Materials. - 2012. - V. 46. - P. 1521-1534.
192. Syam Sundar, L. Electrical conductivity enhancement of nanodiamond–nickel (ND–Ni) nanocomposite based magnetic nanofluids / L.Syam Sundar, K.Shusmitha, M.K.Singh [et al.] // International Communications in Heat and Mass Transfer. - 2014. - V. 57. - P. 1-7.
193. Nunes, D. Tungsten–nanodiamond composite powders produced by ball milling / D.Nunes, V.Livramento, U.V.Mardolcar [et al.] // Journal of Nuclear Materials. - 2012. - V. 426. - Is. 1-3. - P. 115-119.
194. Fujimura, T. Electrochemical codeposition of Sn–Pb - metal alloy along with detonation synthesis nanodiamonds / T.Fujimura, V.Yu.Dolmatov, G.K.Burkat [et al.] // Diamond and Related Materials. - 2004. - V. 13. - Is. 11-12. - P. 2226-2229.
195. Khalid, F. A. Microstructure and interfacial characteristics of aluminium–diamond composite materials / F.A.Khalid, O.Beffort, U.E.Klotz [et al.] // Diamond and Related Materials. - 2004. - V.13. - Is. 3. - P. 393-400.

196. Livramento, V. Nanodiamond as an effective reinforcing component for nano-copper / V.Livramento, J.B.Correia, N.Shohoji [et al.] // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - V. 16. - Is. 2. - P. 202–204.
197. Dachille, F. High Pressure Phase Transformations in Laboratory Mechanical Mixers and Mortars / F.Dachille and R.Roy // *Nature*. - 1960. - V. 186. - P. 34-71.
198. Boldyrev, V.V. The Control of the Reactivity of Solids / V.V.Boldyrev, M.Boulens, B.Delmon. - Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1979.
199. Болдырев, В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических твердых тел. - Новосибирск: Наука, 1983.
200. Григорьева, Т.Ф. Механохимический синтез в металлических системах / Т.Ф.Григорьева, А.П.Барина, Н.З.Ляхов // Новосибирск: Параллель, 2008. - 312 с.
201. Benjamin, J.S. Dispersion strengthened superalloys mechanical alloying / J.S.Benjamin, P.D.Mercer // *Metall. Trans. A*. - 1970. - V. 1. - No 10. - P. 2943-2951.
202. Patent USA № 3723092, cl. 75-5R (B22f9/00) from 28.09.1970. Composite metal powder and production thereof. / Benjamin J.S. - published 27.03.1973.
203. Benjamin, J.S. The Mechanism of mechanical alloying / J.S. Benjamin, T.E.Volin // *Met. Trans.* - 1974. - V. 5. - No 8. - P. 1929 - 1934.
204. Кузьмич, Ю.В. Механическое легирование/ Ю.В.Кузьмич, И.Г.Колесникова [и др.]. - М.: Наука, 2005. - 213 с.
205. Lu, L. Mechanical Alloying. Kluwer / L.Lu, M.O.Lai. - Academic Pub. 1998. - 276 p.
206. Sherif, M. Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials / M.Sherif, El-Eskandarany. - William Andrew Pub, 2001. - 242 p.
207. Pardavi-Horvath, M. Magnetic Properties of Copper-Magnetite Nanocomposites Prepared by Ball Milling / M.Pardavi-Horvath, L.Takacs // *Journal of Applied Physics*. - 1993. - V. 73. - P. 6958-6960.
208. Bakshi, S.R. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review / S.R.Bakshi, D.Lahiri, A.Agarwal // *International Materials Review*. - 2010. - V. 55. - Is. 1. - P. 41-64.

209. Zameshin, A. Electrical conductivity of nanostructured and C60-modified aluminum / A.Zameshin, M.Popov, V.Medvedev [et al.] // *Applied Physics A*. - 2012. - V. 107. - Is. 4. - P. 863–869.
210. Suryanarayana, C. Mechanically alloyed nanocomposites / C.Suryanarayana, N.Al-Aqeeli // *Progress in Materials Science*. - 2013. - V. 58. - Is. 4. - P. 383-502.
211. Уракаев, Ф.Х. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов / Ф.Х.Уракаев, В.В.Болдырев // *Изв. РАН. Неорганические материалы*. - 1999. - Т. 35. - № 2. - С. 248-256.
212. Kudashov, D.V. Microstructure Formations in Copper-Silicon Carbide Composites During Mechanical Alloying in a Planetary Activator / D.V.Kudashov, A.A.Aksenov, V.Klamm, U.Martin, H.Oettal, V.K.Portnoy, V.S.Zolotarevskii // *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* - 2000. - No 31. - P. 1048-1055.
213. Han B. Processing and behavior of nanostructured metallic alloys and composites by cryomilling / B.Han, J.Ye, F.Tang, J.Schoenung, E.Lavernia. *J Mater Sci*. - 2007. - 42(5):1660–72.
214. Lavernia, E. Cryomilled nanostructured materials: processing and properties / E.Lavernia, B.Han, J.Schoenung // *Materials Science Engineering A*. - 2008. - V. 493. - Is. 1. - P. 207-214.
215. Zghal, S. Electron microscopy nanoscale characterization of ballmilled Cu–Ag powders. Part I: Solid solution synthesized by cryo-milling / S.Zghal, M.J.Hytch, J.-P.Chevalier [et al.] // *Acta Materialia*. - 2002. - V. 50. - P. 4695-4709.
216. Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия. 3-е изд. / С.С.Кипарисов, Г.А.Либенсон. – М.: Металлургия, 1991.
217. Либенсон, Г.А. Производство порошковых изделий. 2-е изд. / Г.А.Либенсон. - М.: Металлургия, 1990.
218. Анциферов, В.Н. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / В.Н.Анциферов, Г.В.Бобров, Л.К.Дружинин. - М.: Металлургия, 1987. - 792 с.
219. Крупин, А.В. Деформация металлов взрывом / А.В.Крупин, В.Я.Соловьев, Н.И.Шефтель, А.Г.Кобелев. - М.: Металлургия, 1975. - 416 с.
220. Кобелев, А.Г. Оборудование цехов обработки металлов давлением. Ч. 2.

Молоты. Машины специального назначения: Учебник для вузов / А.Г.Кобелев, В.П.Троицкий, А.И.Мохов. - Волгоград: ВолгГТУ, 2001. - 288 с.

221. Крупин, А.В. Обработка металлов взрывом / А.В.Крупин [и др.]. - М.: Металлургия, 1991. - 496 с.

222. Рогозин, В.Д. Взрывная обработка порошковых материалов / В.Д.Рогозин. - Волгоград: ВолгГТУ, 2002. - 136 с.

223. Баум, Ф.А. Физика взрыва / Ф.А.Баум, Л.П.Орленко, К.П.Станюкович [и др.]. - М.: Наука, 1975. - 704 с.

224. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б.Зельдович, Ю.П.Райзер. - М.: Наука, 1966. - 688 с.

225. Кобелев, А.Г. Технология слоистых металлов / А.Г.Кобелев, И.Н.Потапов, Е.В.Кузнецов. - М.: Металлургия, 1981. - 248 с.

226. Кобелев, А.Г. Производство металлических слоистых композиционных материалов / А.Г.Кобелев [и др.]. - М.: Интермет Инжиниринг, 2002. - 496 с.

227. Попов, В.А. Нанопорошки в производстве композитов / В.А.Попов, А.Г.Кобелев, В.Н.Чернышев. - М.: Интермет Инжиниринг, 2007. - 336 с.

228. Кобелев, А.Г. Материаловедение и технология композиционных материалов / А.Г.Кобелев [и др.]. - М.: Интермет Инжиниринг, 2006. - 368 с.

229. Роман, О.В. Теоретические основы и технологические возможности гидродинамического прессования порошков / О.В.Роман, В.Г.Горобцов // Легкие и жаропрочные сплавы и их обработка: К 80-летию со дня рождения А.Ф. Белова: сборник статей, редактор Жаворонков Н.М. - М.: Наука. - 1986. - С. 72-77.

230. Райнхарт, Дж.С. Взрывная обработка металлов / Дж.С.Райнхарт, Дж.Пирсон. - М: МИР. - 1966. - 380 с.

231. Чачин, В.Н. Состояние и пути развития некоторых импульсных методов обработки давлением / В.Н.Чачин, К.Н.Богоявленский // Кузнечно-штамповочное производство. - 1980. - №6. - С. 23-25.

232. Метод и оборудование для магнитно-импульсного прессования порошков. - http://www.iep.uran.ru/razzr/nanoim/razr_14.html (дата обращения: 15.03.2012)

233. Иванов, В.В. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков / В.В.Иванов, С.Н.Паранин, А.Н.Вихрев [и др.] // Материаловедение. - 1997. - Т. 5. - С. 49-55.

234. Olevsky, E.A. Modeling and optimization of uniaxial magnetic pulse compaction of nano-powders / E.A.Olevsky, A.A.Bokov, G.Sh.Boltachev [et al.] // Acta Mechanica. - 2013. - V. 224. - Is. 12. - P. 3177-3195.

235. Squeeze Casting Infiltration. Электронный ресурс. Доступно с сайта: http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=squeeze_casting_infiltration.png (дата обращения: 08.07.2011)

236. Abdizadeh, H. Investigation of microstructure and mechanical properties of nano MgO reinforced Al composites manufactured by stir casting and powder metallurgy methods: A comparative study / H.Abdizadeh, R.Ebrahimifard, M.A.Baghchesara // Composites: Part B. - 2014. - V. 56. - P. 217-221.

237. Stir casting Электронный ресурс. Доступен с сайта http://www.lm-foundation.or.jp/english/abstract-vol37/abstract/images/97_fig-05.jpg (дата обращения: 10.02.2009)

238. Hashim, J. Metal matrix composites: production by the stir casting method / J.Hashim, L.Looney, M.S.J.Hashmi // Journal of Materials Processing Technology. - 1999. - V. 92-93. - P. 1-7.

239. Tahamtan, S. Fabrication of Al/A206–Al₂O₃ nano/micro composite by combining ball milling and stir casting technology / S.Tahamtan, A.Halvaei, M.Emamy [et al.] // Materials and Design. - 2013. - V. 49. - P. 347-359.

240. Su, H. Processing, microstructure and tensile properties of nano-sized Al₂O₃ particle reinforced aluminum matrix composites / H.Su, W.Gao, Zh.Feng [et al.] // Materials and Design. - 2012. - V. 36. - P. 590-596.

241. Poddar, P. Processing and mechanical properties of SiC reinforced cast magnesium matrix composites by stir casting process / P.Poddar, V.C.Srivastava,

P.K.De [et al.] // Materials Science and Engineering: A. - 2007. - V. 460-461. - P. 357-364.

242. Dwivedi, Sh.P. Microstructure and Mechanical Properties of A356/SiC Composites Fabricated by Electromagnetic Stir Casting / Sh.P.Dwivedi, S.Sharma, R.K.Mishra // Procedia Materials Science. - 2014. - V. 6. - 2014. - P. 1524-1532.

243. Gopalakrishnan, S. Production and wear characterization of AA 6061 matrix titanium carbide particulate reinforced composite by enhanced stir casting method / S.Gopalakrishnan, N.Murugan // Composites Part B: Engineering. - 2012. - V. 43. - Is. 2. - P. 302-308.

244. Sajjadi, S.A. Comparison of microstructure and mechanical properties of A356 aluminum alloy/ Al_2O_3 composites fabricated by stir and compo-casting processes / S.A.Sajjadi, H.R.Ezatpour, M.T.Parizi // Materials and Design. - 2012. - V. 34. - P. 106-111.

245. Squeeze casting Электронный ресурс Доступен с сайта http://www.substech.com/dokuwiki/lib/exe/fetch.php?w=&h=&cache=cache&media=squeeze_casting.png (дата обращения: 25.05.2012)

246. Denise, B. Squeeze Casting of Al-Si Alloys (Chapter 8) / B.Denise, B.Alberto, C.Girolamo [et al.] // in book “Recent Researches in Metallurgical Engineering – From Extraction to Forming” edited by M.Nusheh, H.G.Ahuett, A.Arrambide, ISBN 978-953-51-0356-1, Published: March 23, 2012 DOI: 10.5772/32591.

247. Zhang, X.N. Fabrication of Al-based hybrid composites reinforced with SiC whiskers and SiC nanoparticles by squeeze casting / X.N.Zhang, L.Geng, G.S.Wang // Journal of Materials Processing Technology. - 2006. - V. 176. - P.146–151.

248. Min, Zh. $\text{TiB}_{2\text{p}}$ /Al composite fabricated by squeeze casting technology / Zh.Min, W.Gaohui, D.Zuoyong [et al.] // Materials Science and Engineering: A. - 2004. - V. 374. - Is. 1-2. - P. 303-306.

249. Chen, W. $(\text{SiC}_\text{p}+\text{Ti})/7075\text{Al}$ hybrid composite with high strength and large plasticity fabricated by squeeze casting / W.Chen, Y.Liu, Ch.Yang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. - V. 609. - P. 250-254.

250. Li, G.R. Fabrication and properties of in situ $(\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3)_p/\text{A356}$ composite cast by permanent mould and squeeze casting / G.R.Li, Y.T.Zhao, H.M.Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. - 2009. - V. 471. - Is. 1-2. - P. 530-535.

251. Onat, A. Production and characterisation of silicon carbide particulate reinforced aluminium–copper alloy matrix composites by direct squeeze casting method / A.Onat, H.Akbulut, F.Yilmaz // Journal of Alloys and Compounds. - 2007. - V. 436. - Is. 1-2. - P. 375-382.

252. Onat, A. Mechanical and dry sliding wear properties of silicon carbide particulate reinforced aluminium–copper alloy matrix composites produced by direct squeeze casting method / A.Onat // Journal of Alloys and Compounds. -2010. - V. 489. - Is. 1. - P. 119-124.

253. Lii, D.-F. The mechanical properties of AlN/Al composites manufactured by squeeze casting / D.-F.Lii, J.-L.Huang, Sh-T.Chang // Journal of the European Ceramic Society. - 2002. - V. 22. - Is. 2. - P. 253-261.

254. Зборщик, А.М. Конспект лекций по дисциплине «Новые материалы в металлургии» / А.М.Зборщик. - Донецк: ГВУЗ «ДонНТУ», 2008. - 253 с.

255. Бахвалов, Г.Т. Коррозия и защита металлов / Г.Т.Бахвалов, А.В.Турковская. - М: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1959. - 312 с.

256. Зенин, Б.С. Современные технологии поверхностного упрочнения и нанесения покрытий. Учебное пособие. - 2-е изд. / Б.С.Зенин, А.И.Слосман. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. - 120 с.

257. Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий / Г.В.Бобров, А.А.Ильин. - М.: «Интермет Инжиниринг», 2004. - 624 с.

258. Кавалейро, А. Наноструктурные покрытия / А. Кавалейро. - М.: Техносфера. 2011. — 752 с.

259. Спектор, Ю.Е. Технология нанесения и свойства покрытий / Ю.Е.Спектор, Р.Г.Еромасов. - Красноярск: Издательство Сибирского Федерального Университета, 2008, - 271 с.

260. Отчет по проекту МНТЦ 2703 «Улучшение служебных характеристик металлических изделий путем модифицирования их поверхности методом фрикционного плакирования». - М., 2007. - 160 с.

261. Гаркунов, Д.Н. Триботехника / Д.Н.Гаркунов. - М.: Машиностроение, 1985. - 424 с.

262. Белевский, Л.С. Нанесение защитных металлических покрытий механическим способом / Л.С.Белевский // Защита металлов. - 1988. - Т. 24. - № 2. - С. 323-325.

263. Белевский, Л.С. Контроль качества алюминиевого покрытия на метизных изделиях / Л.С.Белевский, В.А.Пиксаев, З.И.Костина, Г.Д.Клочковская // Защита металлов. - 1989. - Т. 24. - С. 315-317.

264. Tulupov, S.A. Improvement of Corrosion Stability of Metallic Articles due to Increasing Density, Strength and Adhesion of Surface Layer / S.A.Tulupov / The Proceedings of the 33rd ISTC Japan Workshop on Metal Surface Treatment Technologies in Russia/CIS. - Dec., 2004, Tokyo, Japan.

265. Belevsky, L.S. Development of New Methods of Large Parts Mating by Special Treatment of Their Surfaces / L.S.Belevsky / The Proceedings of the 33rd ISTC Japan Workshop on Metal Surface Treatment Technologies in Russia/CIS. - Dec., 2004, Tokyo, Japan.

266. Low, C.T.J. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit / C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh. // Surface and Coatings Technology. - 2006, - V. 201. - Is. 1-2. - P. 371-383.

267. Guglielmi, N. Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths / N.Guglielmi // Journal of the Electrochemical Society. - 1972. - V. 119. - Is. 8. - P. 1009-1012.

268. Celis, J.P. A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix / J.P.Celis, J.R.Ross, C.Buelens // Journal of the Electrochemical Society. - 1987. - V. 134. - Is. 6. - P. 1402-1408.

269. Fransaer, J. Analysis of the Electrolytic Codeposition of Non Brownian Particles with Metals / J.Fransaer, J.P.Celis, J.R.Ross // Journal of the Electrochemical Society. - 1992. - V. 139. - Is. 2. - 413-425.

270. Maurin, G. Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode / G.Maurin, A.Lavanant // Journal of Applied Electrochemistry. - 1995. - V. 25. - Is. 12. - P. 1113-1121.

271. Hwang, B.J. Mechanism of Codeposition of Silicon Carbide with Electrolytic Cobalt / B.J.Hwang, C.S.Hwang // Journal of the Electrochemical Society. - 1993. - V. 140. - Is. 4. - P. 979-984.

272. Vereecken, P.M. Particle Codeposition in Nanocomposite Films / P.M.Vereecken, I.Shao, P.C.Searson // Journal of the Electrochemical Society. - 2000. - V. 147. - Is. 7. - P. 2572-2575.

273. Bercot, P. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation / P.Bercot, E.Pena-Munoz, J.Pagetti // Surface and Coating Technology. - 2002. - V. 157. - Is. 2-3. P. 282-289.

274. Wang, S.-C. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite / S.-C.Wang, W.-J.Wei // 78 (2003) 574. Materials Chemistry and Physics. - 2003. - V. 78. - Is. 3. - P. 574-580.

275. Сайфуллин, Р.С. Адсорбция и межионное взаимодействие при образовании композиционных электрохимических покрытий (КЭП) / Р.С.Сайфуллин, Р.Е.Фомина, А.Р.Сайфуллин, Г.Г.Садреева // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1994. - Т.3. - № 1. - С.8-10.

276. Steinbach, J. Nanostructured Ni-Al₂O₃ films prepared by DC and pulsed DC electroplating / J.Steinbach, H.Ferkel // Scripta Materialia. - 2001. - V. 44. - Is. 8-9. - P. 1813-1816.

277. Lozano-Morales, A. The Effect of Al₂O₃ Nanopowder on Cu Electrodeposition // A.Lozano-Morales, E.J.Podlaha // Journal of the Electrochemical Society. - 2004. - V. 151. - Is. 7. - P. C478-C483.

278. Vidrine, A.B. Composite Electrodeposition of Ultrafine γ -Alumina Particles in Nickel Matrices; Part I: Citrate and chloride electrolytes / A.B.Vidrine, E.J.Podlaha // Journal of Applied Electrochemistry. - 2001. - V. 31. - Is. 4. - P. 461-468.

279. Kung-Hsu, Hou. Preparation and wear resistance of electrodeposited Ni-W/diamond composite coatings / Kung-Hsu Hou, Han-Tao Wang, Hung-Hua Sheu, Ming-Der Ger // Applied Surface Science. - 2014. - V. 308. - P. 372-379.

280. Stojak, J.L. Effect of particles on Polarization during Electrocodeposition using a Rotating Cylinder Electrode / J.L.Stojak, J.B.Talbot // Journal of Applied Electrochemistry. - 2001. - V. 31. - Is. 5. - P. 559-564.

281. Webb, P.R. Electriyltic Codeposition of Ni - γ Al₂O₃ Thin Films / P.R.Webb, N.L.Robertson // Journal of the Electrochemical Society. - 1994. - V. 141. - Is. 3. - P. 669-673.

282. Неверная, О.Г. Электрохимическое осаждение и свойства композиционных покрытий, модифицированных фуллереном C₆₀: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Неверная Ольга Геннадьевна. - Саратовский государственный технический университет, 2009.

283. Долматов, В.Ю. Получение и свойства электрохимических композиционных покрытий благородными и цветными металлами с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза / В.Ю.Долматов, Г.К.Буркат, В.Ю.Сабурбаев [и др.] // Сверхтвердые материалы. - 2001. - № 2. - С. 52 - 57.

284. Долматов, В.Ю. Получение износостойких хромовых покрытий с применением наноалмазов различной природы / В.Ю.Долматов, Т.Фуджимура, Г.К.Буркат [и др.] // Порошковая металлургия. - 2003. - № 11/12(434). - С. 55-59.

285. Патент 2059022 Российская Федерация. Способ электрохимического нанесения хромалмазных покрытий / В.И. Долгополов, Т.Н. Зайцева, А.В. Корытников, Е.В. Никитин [и др.] // БИ. - 1996.

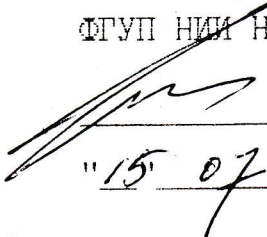
286. Патент 2096535 Российская Федерация. Способ электрохимического нанесения хромалмазных покрытий / А.В.Корытников, Е.В.Никитин; Т.Н.Зайцева [и др.] // БИ. - 1997.

287. Tuinstra, F. Raman Spectrum of Graphite / F.Tuinstra, J.L.Koenig // J. Chem. Phys. - 1970. - V. 53. - P. 1126-1130.
288. Ferrari, A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A.C. Ferrari, J.Robertson // Phys. Rev. B. - 2000. - V. 61. - P. 14095—14107.
289. Castiglioni, C. Raman activation in disordered graphites of the A'1 symmetry forbidden $k \neq 0$ phonon: The origin of the D line / C.Castiglioni, F.Negri, M.Rigolio, G.Zerbi // J. Chem.Phys. - 2001. - V. 115. - P. 3769.
290. Castiglioni, C. Multi-wavelength Raman response of disordered graphitic materials: Models and simulations / C.Castiglioni, E.Di Donato, Tommasini [et al.] // Synthetic Metals. - 2003. - V. 139. - P. 885.
291. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond—like carbon, and nanodiamond / A.C.Ferrari, J.Robertson // Phil. Trans. R. Soc. Lond.A. - 2004. - V. - 362. - P. 2477.
292. Daimay, L.V. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules / L.V.Daimay, N.B.Colthup, W.G.Fateley, J.G.Grasselli // St. Diego, USA: Acad. Press, 1991.
293. Solin, S.A. Raman Spectrum of Diamond / S.A.Solin, A.K.Ramdas // Phys. Rev. B. - 1970. - V. 1. - № 4. - P. 1687.
294. Praver, S. Pressure effects on the dissipative behavior of nanocrystalline diamond microelectromechanical resonators / S.Praver, K.W.Nugent, D.N.Jamieson [et al.] // Chem. Phys. Lett. - 2000. - V. 332. - Is. 1-2. - P. 93.
295. Praver, S. Raman spectroscopy of ion irradiated diamond / S.Praver, K.W.Nugent, D.N.Jamieson // Diamond Relat. Mater. - 1998. - V. 7. - Is. 1. - P. 106.
296. Zhao, J.P. Field emission from filtered arc deposited amorphous diamond / J.P.Zhao, Z.Y.Chen, X.Wang [et al.] // Mater. Lett. - 1998. - V. 35. - Is. 3-4. - P. 157-160.
297. Kim, J.K. Nucleation on Ceramic Particles in Cast Metal-Matrix Composites / J.K.Kim, P.K.Rohatgi // Metall. Trans. A. - 2000. - V. 31A. — No 4. - P. 1295.
298. Бокштейн, Б.С. Краткий курс физической химии / Б.С.Бокштейн, М.И.Менделеев. - М.: МИСиС, 2002.

299. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С.Горелик, Ю.А.Скаков, Л.Н.Расторгуев. - М.: МИСиС, 2002. - С. 278-303.

Приложение А

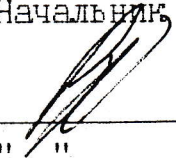
"УТВЕРЖДАЮ"

Зам. генерального директора
ФГУП НИИ НПО "Луч"
Ш. Т. Тухватулин


"15" 07 2009 г.

**Технологическая инструкция ТИ N04-76-09
на изготовление порошков композиционных
материалов и компактов**

Начальник лаб. 76


В. Д. Дараган
" " 2009 г.

Инженер лаб. 76


Т. Н. Жаркова
"15" 07 2009 г.Подольск
2009 г.

СОДЕРЖАНИЕ

	ЛИСТ
1. Назначение инструкции	3
2. Исходное сырье	3
3. Вспомогательные материалы	4
4. Применяемое оборудование и приборы	4-6
5. Схема технологического процесса по операциям.....	6
6. Подготовка сырья.....	6-7
7. Приготовление порошков композиционного материала.....	7-9
8. Компактирование.....	9
9. Механическая обработка.....	9-10
10.Отмывка изделий.....	10
11.Разбраковка изделий.....	11
12.Контроль готовых изделий.....	11
13.Упаковка	11
14.Правила техники безопасности и пожарной безопасности.....	12

1. НАЗНАЧЕНИЕ ИНСТРУКЦИИ

1.1. Основным документом, определяющим порядок изготовления порошковых смесей композиционного материала и их компактов является настоящая технологическая инструкция и технические требования.

1.2. Технологическая инструкция регламентирует последовательность выполнения основных и вспомогательных операций, применяемое оборудование и материалы, режимы основных технологических операций.

1.3. Отступления от требований технологической инструкции не допускаются. Любые изменения должны согласовываться с разработчиком.

1.4. Все работы с порошками и их смесями проводятся в герметичном боксе в атмосфере аргона.

1.5. Перед выполнением технологической инструкции весь персонал, участвующий в процессе изготовления порошковых смесей композиционного материала и композитов, должен пройти инструктаж в зависимости от выполняемой работы по технике безопасности и пожарной безопасности.

2. ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ

В качестве исходного сырья используются:

- 2.1. Порошок никелевый ПНК-УТ-3;
- 2.2. Медь марки М1;
- 2.3. Силумин АК-7;
- 2.4. Латунь марки Л62;
- 2.5. Дюраль марки D16
- 2.6. Порошок наноалмаза (ПУУО-Сх)
- 2.7. SiO_2
- 2.8. SiC
- 2.9. Al_2O_3
- 2.10. WC
- 2.11. Ti

3. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

- 3.1. Аргон газообразный высокой чистоты ТУ 6-21-12-94;
- 3.2. Трихлорэтилен чистый ТУ 2632-018-11291058-96;
- 3.3. Этиловый спирт ГОСТ 18300-82;
- 3.4. Ксилол марка А ГОСТ 9410-78;
- 3.5. Охлаждающая имульсия из керосина ГОСТ 475-63;
- 3.6. Индустриальное масло ГОСТ 20799-63;
- 3.7. Сетка латунная с ячейками 0,063 мм или ГОСТ 3584-73.

4. ПРИМЕНЯЕМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

4.1. Оборудование и приборы для подготовки сырья

- 4.1.1. Фрезерный станок оборудованный камерой с атмосферой аргона;
- 4.1.2. Камера-бокс с атмосферой аргона;
- 4.1.3. Планетарно-центробежная мельница (обороты барабана 1540 об/мин);
- 4.1.4. Шары из сплава ВК6 диаметром ≤ 10 мм;
- 4.1.5. Весы технические 1 кл. ГОСТ 14704-89 или электрические типа ВЛКТ 2000 2М ГОСТ 24104-80; ВЛТ-10 кг-1;
- 4.1.6. Кисть капроновая;
- 4.1.7. Противень из нержавеющей стали черт. Т276.01;
- 4.1.8. Ложка из нержавеющей стали;
- 4.1.9. Сито из латуни или нержавеющей стали с размером ячейки 0,63 мм.

4.2. Оборудование и приборы для приготовления порошков композиционных материалов

- 4.2.1. Камера-бокс с атмосферой аргона;
- 4.2.2. Планетарно-центробежная мельница (обороты барабана 1540 об/мин);
- 4.2.3. Сито из латуни или нержавеющей стали с размером ячейки 0,63 мм;
- 4.2.4. Весы технические 1 кл. ГОСТ 14704-89 или электрические типа ВЛКТ 2000 2М ГОСТ 24104-80; ВЛТ-10 кг-1;
- 4.2.5. Фарфоровые чашки ГОСТ 9147-84;

- 4.2.6. Шары из сплава ВК6 диаметром ≈ 10 мм;
- 4.2.7. Кисть капроновая;
- 4.2.8. Противень из нержавеющей стали черт. Т276.01;
- 4.2.9. Ложка из нержавеющей стали;
- 4.2.10. Тара с плотно закрытой крышкой.

4.3. **Оборудование и приборы для компактирования**

- 4.3.1. Камера-бокс с атмосферой аргона;
- 4.3.2. Пресс гидравлический типа ПА-413, ПА-415, или другого типа;
- 4.3.3. Пресс-инструмент стальной;
- 4.3.4. Установка горячего прессования;
- 4.3.5. Вакууметр ВИТ-2 ОСТ 11-П0293.030.73;
- 4.3.6. Термopа ТВР-5/20;
- 4.3.7. Прибор регистрирующий самопишущий КСП-4;
- 4.3.8. Моновакууметр ГОСТ 6400-89;
- 4.3.10. Штанген-циркуль ЩС-П-250-0,05 ГОСТ 166-83;
- 4.3.11. Весы технические 1 кл. ГОСТ 14704-89;
- 4.3.12. Пинцет медицинский.

4.4. **Оборудование и приборы для механической обработки**

- 4.4.1. Круглошлифовальный станок модели 310 П;
- 4.4.2. Плоскошлифовальный станок модели МП63А;
- 4.4.3. Алмазный круг АПП 300 мм ГОСТ 16167-80;
- 4.4.4. Абразивный круг КЗ 250 мм ГОСТ 4785-84;
- 4.4.5. Микрометр 2 кл. 0...25 ГОСТ 6507-80;
- 4.4.6. Штанген-циркуль ЩС-П-250-0,05 ГОСТ 166-83.

4.5. **Оборудование и приборы для электроискровой резки**

- 4.5.1. Электроискровой станок модели 35-41 с не профилированным электрод инструментом;
- 4.5.2. Призма универсальная ГОСТ 5641-66;
- 4.5.3. Приспособление для торцовки стержней;
- 4.5.4. Штанген-циркуль ЩС-П-250-0,05 ГОСТ 166-83.

4.6. **Оборудование и приборы для отмывки изделий**

- 4.6.1. Фарфоровая чашка любого ГОСТа;

4.6.2. Пинцет медицинский;

4.6.3. Шкаф вытяжной типа ШЗ-НЖ.

4.7. Оборудование и приборы для контроля готовых изделий

4.7.1. Микрометр МК23Р ГОСТ 6307-78;

4.7.2. Штанген-циркуль ГОСТ 166-80;

4.7.3. Шкаф вытяжной типа ШЗ-НЖ; Ш2-НЖ;

4.7.4. Пинцет медицинский.

5. СХЕМА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПО ОПЕРАЦИЯМ

5.1. Подготовка сырья

5.1.1. Изготовление стружки;

5.1.2. Измельчение стружки.

5.2. Приготовление порошков композиционных материалов

5.2.1. Составление шихты;

5.2.2. Измельчение-перемешивание;

5.2.3. Протирка.

5.3. Компактирование

5.4. Механическая обработка изделий на шлифовальных и электроискровых станках

5.5. Отмывка изделий

5.6. Разбраковка изделий

5.7. Контроль готовых изделий

5.8. Упаковка изделий

6. ПОДГОТОВКА СЫРЬЯ

6.1. Изготовление крупки

6.1.1. Перед использованием исходного сырья проверить сертифици-

кат каждой партии на соответствие требованиям перед запуском в работу.

6.1.2. Все операции по изготовлению и измельчению стружки проводить в атмосфере аргона.

6.1.3. Технически чистый материал надо в чистых условиях превратить в стружку. Сначала убрать верхний грязный слой. Затем обработать для получения стружки. Хранить стружку в чистой герметичной таре в атмосфере аргона.

6.1.4. Измельчение стружки проводить в барабане планетарно-центробежной мельницы (обороты барабана мельницы 1540 об/мин) при соотношении стружка : шары = 1:3. Использовать шары из сплава ВК6 диаметром ≤ 10 мм. Время измельчения 30 сек....1 мин. Крупка, прошедшая через сито 0,63 мм, используется при приготовлении композиций. Подготовленную крупку хранить в герметичной таре в атмосфере аргона.

6.1.5. Контроль операции

Руководитель работы контролирует сертификат исходного сырья каждой партии, правильность загрузки барабана, время измельчения.

6.2. Приготовление порошка композиционного материала

6.2.1. Все операции проводить в камере-боксе в атмосфере аргона.

6.2.2. Операция предназначена для отбора необходимых компонентов композиционного материала.

6.2.3. Режим операции

Расчет необходимых количеств компонентов композиционного материала производит руководитель работы.

Расчетное количество материалов взвешивать на весах 1 кл.

6.2.4. Контроль операции

Руководитель работы контролирует весовые количества компонентов композиционного материала.

6.3. Измельчение и перемешивание порошка композиционного материала

6.3.1. Измельчение и перемешивание производить в сухом виде.

6.3.2 Операция предназначена для механического легирования при измельчении и равномерном распределении компонентов композиционного материала

6.3.3. Контроль операции

Руководитель работы определяет по внешнему виду порошка его готовность для последующей операции.

6.3.4. Режим операции

Порошки готовили обработкой смеси компонентов в барабане планетарно-центробежной мельницы (обороты эл.двигателя 1540 об.мин) при соотношении материал : шары = 1:8+10. Использовали шары из сплава ВК6 диаметром ≤ 10 мм.

В барабан в атмосфере аргона загрузить компоненты в следующей последовательности:

- а). крупка легируемого металла;
- б). наноалмаз;
- в). легирующая добавка;
- г). шары.

Перед загрузкой шаров порошки легируемого металла и легирующей добавки перемешать в барабане ложкой из нержавеющей стали. Загрузить шары в количестве, обеспечивающем соотношение вес порошка к весу шаров, 1:8+10.

Время измельчения в планетарно-центробежной мельнице от 30.....до 300 минут в зависимости от загружаемых компонентов. Периодически останавливать мельницу через каждые 3-5 минут, чтобы не допустить перегрева барабанов мельницы, включать после полного из остывания.

6.3.5. Контроль операции

Руководитель работы контролирует правильность загрузки барабана, время измельчения, скорость вращения и количество загружаемых компонентов.

6.4. Просев порошка композиционного материала

6.4.1. Операция предназначена для усреднения порошка за счет разрушения образовавшихся агломератов.

6.4.2. Режим операции

Отделить шары от основной массы порошка и обмести их кистью. Порошок просеять через сито размером ячеек 0,63 мм. в атмосфере аргона и затарить в герметичную тару. При необходимости отобрать пробу на исследование.

6.4.3. Контроль операции.

Руководитель работы определяет по внешнему виду готовность порошка для последующей операции. Проверяет соответствие применяемого сита маркировке.

7. КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

7.1. Операция предназначена для придания обеспечения требуемых физико-механических свойств порошку. прессования.

7.2. Режим операции.

Порошок поместить в пресс-форму в атмосфере аргона. Загрузить в установку горячего прессования, располагая в изотермической зоне установки. Откачать установку до $\leq 10^{-2}$ мм.рт.ст. Температура прессования в зависимости от композиций $550-650 \pm 10^0$ С, удельное давление ~ 3 т/см². Выдержка при Тспек - 15-20 минут. Охлаждение совместно с установкой. Перед разгрузкой установки проверить натекание.

7.3. Контроль операции

Руководитель работы контролирует правильность ведения режима по записям в рабочем журнале и показаниям приборов.

8. МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА

8.1. Операция предназначена для доведения геометрических раз-

меров заготовок до требуемых.

8.2. *Режим операции шлифования заготовок образцов*

8.2.1. Шлифование заготовок образцов проводить по наружной и торцевым поверхностям абразивным кругом марки АПШ. Критическая скорость шлифовального круга составляет при обработке наружной поверхности и подрезке торцов 25-35 м/сек. При шлифовании использовать охлаждающую эмульсию из керосина (ГОСТ 475-63) и индустриального масла (ГОСТ 20799-75). Соотношение компонентов 1:1 по объему.

8.2.2. В случае завышения диаметра заготовок образцов допускается их шлифовка в размер по диаметру.

8.3. *Режим операции электроискровой резки заготовок образцов*

8.3.1. Режим операции на электроискровом станке модели 35-41: напряжение холостого хода 120 вольт; ток короткого замыкания 0,8 амп.

8.3.2. Контроль операции

Руководитель работ контролирует геометрические размеры готовых образцов.

9. ОТМЫВКА ГОТОВЫХ ОБРАЗЦОВ

9.1. Операция предназначена для удаления охлаждающей жидкости и загрязнений с поверхности готовых образцов.

9.2. *Режим операции*

Готовые образцы двукратно промыть в фарфоровой чашке сначала трихлорэтиленом и затем с этиловым спиртом. Расход спирта 0,1 л на 100 г готовых образцов. Промытые образцы высушить на воздухе в течение 0,5 часа.

9.3. *Контроль операции*

Руководитель работы контролирует качество отмывки готовых образцов.

10. РАЗБРАКОВКА ГОТОВЫХ ОБРАЗЦОВ

10.1. Операция предназначена для отделения образцов не удовлетворяющих требованиям по дефектам поверхности.

10.2. **Оборудование и приборы**

10.2.1. Шкаф вытяжной типа ШЖ-НЖ;

10.2.2. Оптический микроскоп;

10.2.3. Лупа;

10.2.4. Стол рабочий.

10.3. **Режим операции**

Визуально отбраковать образцы по дефектам поверхности. Браковочными параметрами являются трещины, сколы, "лыски", раковины.

11. КОНТРОЛЬ ГОТОВЫХ ОБРАЗЦОВ

11.1. Операция предназначена для выявления образцов не удовлетворяющих требованиям техническим условиям.

11.2. Контроль геометрических размеров образцов проводится: длина - штанген-циркулем ГОСТ 166-80, диаметр-микрометром МК25Р.

11.3. Контроль плотности образцов проводится расчетным методом по ГОСТу 18898-83 гидростатическим взвешиванием в ксилоле.

12. УПАКОВКА ГОТОВЫХ ОБРАЗЦОВ

12.1. Условия упаковки готовых образцов определяются по результатам изготовления экспериментальной партии.

12.2. Технические данные и характеристики образцов внести в этикетку.

13. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

13.1. До работы по выпуску готовых образцов допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование, обучение и проинструктированные по инструкциям безопасных условий труда.

13.2. При работе на технологическом оборудовании возможно действие следующих опасных факторов и вредных веществ:

- повышенная концентрация порошка;
- повышенная концентрация трихлорэтилена;
- повышенное значение напряжения в электроцепи, замыкание которой может пройти через тело человека;
- подвижные части оборудования и инструмента;
- электрический ток, электрическая дуга от незащищенных токоведущих частей оборудования с напряжением выше 42 В;
- повышенная температура (свыше 70⁰С) поверхности элементов оборудования;
- повышенный уровень шума.

Работающие должны соблюдать требования следующих Инструкций по охране труда:

Инструкция по общим вопросам охраны труда в лаборатории 76 ИОТ Р195-076-99;

Инструкция по оказанию первой помощи пострадавшим от электрического тока и при других несчастных случаях N124-013-86;

Инструкция по пожарной безопасности лаб.76 НП38-76-01.

Приложение Б



УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ»О.В. Алексеев

«22» 01 2010 г.

Паспорт № 076 – 19/10 – 09
на экспериментальные партии композиционных материалов
с металлической матрицей

В соответствии с планом Совместных работ НИТУ МИСиС и ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» были изготовлены экспериментальные партии образцов композиционных материалов с металлической матрицей.

Механическое легирование металлической матрицы проводили по технологии разработанной в МИСиС (руководитель работ нач. отдела, к.т.н. В.А. Попов).

Использовали планетарно-центробежную мельницу (ПЦМ). Скорость вращения барабанов ПЦМ – 1540 об./мин. Мелющими телами являлись шары диаметром 5,0 - 8,0 мм из твердого сплава ВК6 (8).

Порошки композиционных материалов изготавливали по Технологической инструкции ТИ № 04-76-09.

В качестве металлической компоненты использовали медь (марка М1), латунь (марка Л62), никель (порошок ПНК-УТ-3), алюминий (сплавы АК7, Д16), смесь М1-Л62 (1:1).

Легирующими добавками являлись: наноалмаз (ПУУО-С_x), оксид алюминия, оксид кремния, карбид вольфрама и карбид кремния. При использовании Al₂O₃, SiO₂, WC и SiC в композиционный материал на стадии приготовления порошковых материалов добавляли 5 % об. наноалмаза (НА).

На фрезерном станке, оборудованном камерой с атмосферой аргона, готовили стружку М1, Л62, Д16, АК7 толщиной не более 0,1 мм. Стружку измельчали на ПЦМ. Крупка, прошедшая через сито с размером ячейки 0,63 мм, использовалась для получения композиционных материалов.

Все операции – взвешивание компонентов, загрузка и выгрузка барабанов, загрузка прессформ – проводились в атмосфере аргона.

Методом компактирования порошковых смесей композиционных материалов в металлических прессформах при температуре 450 – 650 °С и удельном давлении прессования 3,0 – 4,0 т/см² были получены заготовки компактов диаметром 12 – 45 мм и высотой 16 – 65 мм. Компакты диаметром до 15 мм подвергали обработке алмазным инструментом по образующей и торцевым поверхностям. Заготовки большего размера подвергали токарной обработке резцами из твердого сплава. Метод электроискровой резки был использован для изготовления образцов в виде пластин диаметром 10 – 12 мм и толщиной 0,8 – 1,0 мм, а также в виде параллелепипеда, имеющего в сечении квадрат со стороной 4 x 4 мм.

Характеристики экспериментальных партий образцов приведены в таблице.

Характеристики экспериментальных партий образцов композиционных материалов с металлической матрицей



№ п/п	Компо- зиция	Содерж. добавки, % об.	Плотность компози- ции, г/см ³	Примечание	
				Вид образца	Количество, шт.
1	2	3	4	5	6
1	Cu-NA	10	8,1	Ø 9,8-10,2 мм, высота 25-30 мм	5-10 шт. каждой композиции
2		20	6,75	Пластина Ø 10,1 мм, толщина 0,8-1,0 мм	2 шт. кажд. композиции
3		25	6,32	Ø 40,6 мм, высота 57,2 мм	2 шт. при сод. 25 % НА
4		30		Параллелепипед 4x4x15 мм	2 шт. кажд. композиции
5		35		Параллелепипед 10x10x100 мм	2 шт. при сод. 25 % НА
6		40			
7	Л62-НА	10		Ø 10 мм, высота 25-30 мм Пластина Ø 10 мм, толщина 0,8-1,0 мм	2-3 шт. кажд. композиции 2 шт. кажд. композиции
8		20	7,06	Ø 39,8 мм, высота 44,3 мм Параллелепипед 4x4x15 мм	1 шт. при сод. 20 % НА 2 шт. кажд. композиции
9	Ni-НА	10		Ø 9,80 мм, высота 25-30 мм	2-3 шт. кажд. композиции
10		20			
11	AK7-НА	10	2,58	Ø 10,1 мм, высота 25-30 мм	2-3 шт. кажд. композиции
12		20		Пластина Ø 10,2 мм, толщина 0,8-1,0 мм	
13		30		Параллелепипед 4x4x15 мм	
14	Д16-НА	10	2,8	Ø 10 мм, высота 25-30 мм	2-3 шт. кажд. композиции
15		20	2,75	Пластина Ø 10,5 мм, толщина 0,8-1,0 мм	
16		30		Параллелепипед 4x4x15 мм	
17	Cu-SiO ₂	10		Ø 10 мм, высота 25-30 мм	5-10 шт. кажд. композиции
18		20	6,45		
19		25		Ø 40 мм, высота 44,5 мм	1 шт. при сод. SiO ₂ -20%
20		30	6,03		
21		35		Пластина Ø 10,5 мм, толщина 0,8-1,0 мм	2 шт. кажд. композиции
22		40	5,8	Параллелепипед 4x4x15 мм	2 шт. кажд. композиции
23	Cu-Л62 (1:1)-НА	20	7,06	Ø 10 мм, высота 25-30 мм	3 шт.
24	Ni-Al ₂ O ₃	10		Ø 10 мм, высота 25-30 мм Пластина Ø 10-12 мм, толщина 0,8-1,0 мм	2-3 шт. кажд. композиции 2 шт. кажд. композиции
25		20		Ø 40,1 мм, высота 43,5 мм	1 шт. при сод. Al ₂ O ₃ - 20%
26		35	5,71	Параллелепипед 4x4x15 мм	2 шт. кажд. композиции

1	2	3	4	5	6
27	Ni-WC	10		Ø 10 мм, высота 25-30 мм	2-3 шт. кажд. композиции
28		20		Пластина Ø 10 мм, толщина 0,8-1,0 мм	2 шт. кажд. композиции
29		35	9,63	Ø 40,5 мм, высота 44,8 мм	1 шт. при сод. WC-20%
30	Cu-SiC	20	7,63	Ø 10 мм, высота 25-30 мм	

Экспериментальные партии компактных образцов композиционных материалов, а также образцы порошковых смесей передавались в МИСиС (В.А. Попову) для дальнейших исследований и применения разработанных материалов для нанесения покрытий различными способами.

Ответственный исполнитель, д.т.н.

Исполнитель, инженер I категории

 В.А. Зайцев
 Т.Н. Жаркова

Приложение В

Полный список публикаций по теме диссертации

1. Попов, В.А. Нанопорошки в производстве композитов / В.А.Попов, А.Г.Кобелев, В.Н.Чернышев. - М.: Интермет Инжиниринг, 2007. - 336 с.
2. Popov, V.A. Metal matrix composites with non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles / V.A.Popov // In: Xiaoying Wang (Ed.) "Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications" / V.A.Popov - Nova Science Publishers, New York. - 2013. - P. 369-401.
3. Popov, V.A. Examination of Non-Agglomerated Nanodiamonds Inside Aluminum Matrix Composites by Synchrotron Radiation / V.A.Popov // In: Zacharie Bartul and Jérôme Trenor (Eds.) "Advancers in Nanotechnologies" / V.A.Popov - Nova Science Publishers, New York. - 2016. - P. 185-202.
4. Detkov, P.Y. Development of composite materials based on improved nanodiamonds / P.Y.Detkov, V.A.Popov, V.G.Kulichikhin, S.I.Chukhaeva // in: G. A. Mansoori, T. F. George, G. P. Zhang and L. Assoufid (Eds.) Molecular Building Blocks for Nanotechnology: From Diamondoids to Nanoscale Materials and Applications. Topics in Applied Physics 109 / P.Y.Detkov, V.A.Popov [et al.] - Springer, New York. - 2007. - P. 29-43.
5. Popov, V.A. Particulate metal matrix composites development on the basis of in situ synthesis of TiC reinforcing nanoparticles during mechanical alloying / V.A.Popov, E.V.Shelekhov, A.S.Prosviryakov, M.Y.Presniakov, B.R.Senatulin, A.D.Kotov, M.G.Khomutov // Journal of Alloys and Compounds. - V. 707. - 2017. - P. 365-370.
6. Popov, V.A. Application of nanodiamonds for "in-situ" synthesis of TiC reinforcing nanoparticles inside aluminium matrix during mechanical alloying / V.A.Popov, E.V.Shelekhov, A.S.Prosviryakov, M.Y.Presniakov, B.R.Senatulin, A.D.Kotov, M.G.Khomutov, I.I.Khodos // Diamond and Related Materials. - V. 75. - 2017. - P. 6-11.

7. Popov, V.A. On the Influence of Phase Transformations in a Metal Matrix of Composite Materials upon Mechanical Alloying during the Disintegration of Agglomerates of Nanodiamond Reinforcing Particles / V.A.Popov, E.V.Shelekhov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2017. - V. 11. - No 2. - P. 322–325.
8. Popov, V.A. Theoretical Estimation of the Processes While Using Casting Methods of Obtaining MMC / V.A.Popov // IOP Conference Ser.: Materials Sci. and Eng. - V. 225. - Is. 1. - No 012001. - 2017.
9. Popov, V.A. Influence of Reinforcing Nonagglomerated Nanodiamond Particles on Metal Matrix Nanocomposite Structure Stability in the Course of Heating / V.A.Popov, E.V.Shelekhov, E.V.Vershinina // European Journal of Inorganic Chemistry. - 2016. - V. 2016. - Is.13-14. - P. 2122-2124.
10. Popov, V.A. Development of Aluminium Matrix Composites with Non-agglomerated Nanodiamond Reinforcements / V.A.Popov, E.V.Shelekhov, A.S.Prosviryakov, D.V.Matveev, E.V.Vershinina, M.G.Khomutov // Int.J Nanotechnology. - 2016. - V.13. - No 8/9. - P. 584-590.
11. Popov, V. X-ray micro-absorption enhancement for non-agglomerated nanodiamonds in mechanically alloyed aluminium matrix composites / V.Popov // Physica Status Solidi A. - 2015. - 212. - P. 2722-2726.
12. Popov, V.A. Use of mechanical alloying for production of aluminium matrix composites with non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles / V.A.Popov, A.S.Prosviryakov, T.B.Sagalova, D.M.Többsens, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev // Acta Physica Polonica A. - No 4. - V. 126. - 2014. - P. 1008-1011.
13. Popov, V.A. “Mechanical alloying-compaction-electroplating” as technological scheme for the development of nanocomposite coatings / V.A.Popov // Acta Physica Polonica A. - No 4. - V. 126. - 2014. - P. 1005-1007.
14. Popov, V. Identification of non-agglomerated nanodiamonds inside metal matrix composites by synchrotron radiation / V. Popov, D.Többsens, A. Prosviryakov // Phys. Status Solidi A. - 2014. - 211 (10). - P. 2353–2358.

15. Popov, V.A. New mechanical-alloying-based technological scheme for producing electrochemical composite coatings reinforced with non-agglomerated nanodiamond particles / V.A.Popov, B.B.Chernov, A.S.Prosviryakov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. - V. 615. - Suppl. 1. - P. S433-S436.

16. Popov, V.A. Features of the Transformation of Detonation Nanodiamonds into Onion-Like Carbon Nanoparticles/ V.A.Popov, A.V.Egorov, S.V.Savilov, V.V.Lunin, A.N.Kirichenko, V.N.Denisov, V.D.Blank, O.M.Vyaselev and T.B.Sagalova //Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. - 2013. - No 6. - P. 1034-1043.

17. Prosviryakov, A.S. Structure and properties of composite materials based on copper strengthened with diamond nanoparticles by mechanical alloying / A.S.Prosviryakov, M.E.Samoshina, V.A.Popov // Metal Science and Heat Treatment. - V. 54. - Is. 5-6. - 2012. - P. 298-302.

18. Popov, V.A. Use of Mechanical Alloying for Production of MMC with Nanodiamond Reinforcements / V.A.Popov, B.B.Chernov, A.M.Nugmanov, G.P.Schetinina // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. - V. 20. - Is.4-7. - 2012. - P. 455-458.

19. Popov, V.A. Investigations into the Structure of Nanocomposite Materials and Coatings on Their Basis Applied by Friction Cladding / V.A.Popov, V.A.Zaitsev, L.S.Belevsky [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. - 2011. - V. 2. - No 1. - P. 57–64.

20. Popov, V.A. Investigation into Processes of Mechanical Alloying when Obtaining Composite Materials with Nanodimensional Strengthening Particles / V.A.Popov, V.A.Zaitsev, A.S.Prosviryakov, M.E.Samoshina, T.B.Sagalova, I.I.Khodos, M. N. Koval'chuk // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. - 2011. - V. 52. - No 3. - P. 319–323.

21. Popov, V.A. Formation of a Nanodispersed Metal-Matrix Structure during a Combined High-Energy Mechanical Alloying of Powders of Aluminum-Based SiC-Containing Alloys / V.A.Popov, V.V.Cherdyntsev // The Physics of Metals and Metallography. - 2009. - V. 107. - No 1. - P. 45–52.

22. Belevskiy, L. Enhancement of Reliability of Machines and Materials by Friction Plating / L.Belevskiy, V.Popov, S.Tulupov [et al.] // Advanced Materials Research. - V. 59. - 2009. - P. 46-50.

23. Popov, V.A. Investigation of the Possibility of Application of Boron Clusters in Composite Materials with Metal Matrix / V.A.Popov, K.Yu.Zhizhin, N.T.Kuznetsov [et al.] // Advanced Materials Research. - V. 59. - 2009. P. 96-100.

24. Popov, V.A. Nanocomposite Coatings Produced by Friction Cladding / V.A.Popov, S.A.Tulupov, E.A.Skryleva [et al.] // Advanced Materials Research. - V. 59. - 2009. - P. 220-224.

25. Popov, V.A. Development of Boron Hydrides as Reinforcing Components for Composite Materials / V.A.Popov, K.Yu.Zhizhin, E.A.Malinina [et al.] // Materials Science Forum. - V. 587-588. - 2008. - P. 197-201.

26. Popov, V.A. A new method for production of a copper coating reinforced with nano-diamonds / V.A.Popov, L.S.Belevsky, E.L.Belevskaya [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. - V. 434–435. - 2007. – P. 689–692.

27. Popov, V.A. A possibility of using mechanical alloying for developing metal matrix composites with light-weight reinforcements / V.A.Popov, K.Yu.Zhizhin, E.A.Malinina [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. - V.434–435. - 2007. – P. 451–454.

28. Popov, V.A. Dynamic compaction of particulate composite materials / V.A.Popov, K.P.Staudhammer, V.N.Goulbin // Journal De Physique. IV. - V. 134. - 2006. - P. 1251-1256.

29. Popov, V.A. Theoretical evaluation of the possibility of obtaining metal-matrix composites with small strengthening particle dimension / V.A.Popov, A.V.Marmulev, M.Yu.Kondratenkov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. - V.46. - No 2. - 2005. - P. 24-29.

30. Popov, V.A. Using dynamic methods for compaction of participate composite materials / V.A.Popov, S.Kaloshkin, A.Aksenov, V.N.Goulbin, V.Ivanov // Journal De Physique. IV : JP. - V. 110. - 2003. - P. 941-946.

31. Popov, V.A. MMC Production Method Using Dynamic Consolidation of Mechanically Alloyed Aluminum and Silicon Carbide Powders / V.A.Popov, A.A.Aksenov, V.V.Ivanov, D.R.Lesuer // Materials Science Forum. - V. 396-402. - 2002. - P. 289-294.

32. Popov, V.A. Using explosive energy for processing aluminum matrix composites / V.A.Popov, V.N.Gulbin, E.A.Sungurov // Journal De Physique. IV : JP. - V. 10. - Is. 9. - 2000. - P. 119-122.

33. Попов, В.А. О трансформации наноалмазов детонационного синтеза в луковичнообразные углеродные наночастицы при отжиге в вакууме / В.А.Попов, А.В.Егоров, С.В.Савилов, В.В.Лунин, У.Кайзер, И.И.Ходос, О.М.Вяселев, В.А.Зайцев, Т.Б.Сагалова // Ядерная физика и инжиниринг. - 2011. - Том 2. - № 3. - С. 252-260.

34. Попов, В.А. Совершенствование способов нанесения электрохимических композиционных покрытий с наноалмазными упрочняющими частицами / В.А.Попов, Е.В.Никитин, В.А.Зайцев, Д.В.Матвеев // «Технология металлов». - 2010. - № 3. - С. 168-177.

35. Попов, В.А. Исследование структуры хром-алмазных покрытий / В.А.Попов, П.Я.Детков, А.Н.Кириченко, М.Н.Ковальчук // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2005. – Т.69. - №4. – С.520-523.

36. Попов, В.А. Новые способы получения металломатричных композитов, основанные на применении наноматериалов / В.А.Попов, Ю.А.Котов, В.В.Иванов // Цветные металлы. - 2005. - № 1. - С. 92-95.

37. Попов, В.А. Исследование структуры металломатричных композитов методами электронной микроскопии / В.А.Попов, И.И.Ходос [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. - 2003. - № 3. - С. 67-71.

38. Popov, V.A. On the use of mechanical alloying to engineer copper matrix composites reinforced with nanodiamonds / V.A.Popov, T.F. George // Journal of Basic and Applied Research International, 2016. - 15 (4). - P. 263-273.

39. Пат. 2630159 Российская Федерация. Композиционный материал с металлической матрицей и упрочняющими наночастицами и способ его изготовления / Попов В.А. - БИ. - 2017. - № 25.

40. Пат. 2574534 Российская Федерация. Композиционный материал с металлической матрицей и наноразмерными упрочняющими частицами и способ его изготовления / Попов В.А. - БИ. - 2016. - № 4.

41. Пат. 2485195 Российская Федерация. Способ получения металлматричного композита с наноразмерными компонентами / Попов В.А. - опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

42. Пат. 2485196 Российская Федерация. Способ получения изделий из композиционных материалов с наноразмерными упрочняющими частицами / Попов В.А. - опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

43. Пат. 2456361 Российская Федерация. Металломатричный композит / Попов В.А. - опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20.

44. Пат. 2456360 Российская Федерация. Композиционный материал с наноразмерными компонентами для предотвращения биообращения / Попов В.А., Чернов Б.Б., Щетинина Г.П., Нугманов А.М. - опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20.

45. Пат. 2423539 Российская Федерация. Способ получения металлматричного композита / Попов В.А. - опубл. 10.07.2011, Бюл. № 19.

46. Пат. 2405068 Российская Федерация. Электрохимическое покрытие из металлматричного композита и способ его получения / Попов В.А. - опубл. 27.11.2010, Бюл. № 29.

47. Пат. 2278177 Российская Федерация. Композиционный материал / Попов В.А., Кузнецов Н.Т., Малинина Е.А. [и др.] - БИ. - 2006. - № 47.

48. Пат. 2244036 Российская Федерация. Металломатричный композит / Попов В.А., Гук Н.В. - БИ. - 2005. - № 1.

49. Пат. 2188248 Российская Федерация. Способ изготовления металлматричного композита / Попов В.А., Котов Ю.А., Иванов В.В. [и др.] - БИ. - 2002. - № 24.

50. Пат. 2158779 Российская Федерация. Способ изготовления металломатричного композита / Попов В.А., Щавелев Л.Н., Гульбин В.Н. - БИ. - 2000 - № 31.

51. Popov, V.A. Use of mechanical alloying and phase transformation for development of metal matrix nanocomposites with non-agglomerated nanodiamond reinforcements / V.A.Popov // Book of abstracts of 24th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. 18-23 June 2017, Donostia-San Sebastian, Spain.

52. Popov, V. Application of DSC for investigation of aluminum and copper composites with nanodiamond reinforcements / V.Popov, A.Kotov, V.Cheverikin // Book of abstracts of 25th Annual International Conference on Composites and Nano Engineering (ICCE-25), Rome, Italy, July 16-22, 2017.

53. Popov, V. In situ synthesis of TiC nano-reinforcements in aluminum matrix composites during mechanical alloying / V.Popov, M.Burghammer, M.Rosenthal, A.Kotov // Book of abstracts of 25th Annual International Conference on Composites and Nano Engineering (ICCE-25), Rome, Italy, July 16-22, 2017.

54. Popov, V. Development of metal matrix composites with non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles / V.Popov, V.Cheverikin // Book of abstracts of 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 3 - 7 September 2017, Gothenburg, Sweden.

55. Popov, V.A. Development of casting aluminium composites with TiC reinforcements synthesized from nanodiamonds / V.A.Popov // Book of abstracts of 28th International Conference on Diamond and Carbon Materials, 3 - 7 September 2017, Gothenburg, Sweden.

56. Popov, V.A. The impact of the diamond reinforcing particles size on their interaction with the aluminium matrix of composites in the course of heating / V.A.Popov // Book of abstracts of the 17th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA), 24-29 September 2017, Montpellier, France.

57. Попов, В.А. Исследование структуры металломатричных композитов с упрочняющими наночастицами карбида титана, полученными in situ синтезом в

алюминиевой матрице при механическом легировании / В.А.Попов, А.Д.Котов. // Материалы 2-го Международного форума по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники – «Техноюнити - ЭЛТМ 2017», 9-13 октября 2017, Москва, Зеленоград, Россия.

58. Попов, В.А. Применение просвечивающей электронной микроскопии для идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в медных композиционных материалах / В.А.Попов, Е.В.Вершинина // Материалы 2-го Международного форума по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники – «Техноюнити - ЭЛТМ 2017», 9-13 октября 2017, Москва, Зеленоград, Россия.

59. Попов, В.А. Применение сканирующей электронной микроскопии для изучения структуры металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами / В.А.Попов // Материалы 2-го Международного форума по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники – «Техноюнити - ЭЛТМ 2017», 9-13 октября 2017, Москва, Зеленоград, Россия.

60. Попов, В.А. Исследование структуры гранул композиционных материалов, полученных с применением механического легирования / В.А.Попов, А.С.Просвиряков. // Материалы XXVI РОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, Москва, Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016.

61. Попов, В.А. Исследование структуры металломатричных композитов с упрочняющими наночастицами карбида титана, полученными «in-situ» синтезом в алюминиевой матрице при механическом легировании / В.А.Попов, А.Д.Котов. // Материалы XXVI РОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, Москва, Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016.

62. Попов, В.А. Применение просвечивающей электронной микроскопии для идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в медных композиционных материалах / В.А.Попов, Е.В.Вершинина. // Материалы XXVI РОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, Москва, Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016.

63. Попов, В.А. Применение сканирующей электронной микроскопии для изучения структуры металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами / В.А.Попов. // Материалы XXVI РОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ, Москва, Зеленоград, 30 мая – 3 июня 2016.

64. Popov, V. Particulate metal matrix composites development on the basis of “in-situ” synthesis of TiC reinforcing nanoparticles during mechanical alloying / V.Popov, E.Shelekhov // Book of abstracts of Int.Conf. “ISMANAM-2016”, July 3-8, Nara, Japan.

65. Popov, V.A. Use of mechanical alloying for development of aluminum matrix composites with non-agglomerated uniform distributed nanodiamond reinforcements / V.A.Popov // Book of abstracts of Int. Conf. “ISMANAM-2016”, July 3-8, Nara, Japan.

66. Popov, V.A. Thermal stability of metal matrix composites with nanodiamond reinforcements / V.A.Popov // Book of abstracts of International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, 4-8 September 2016, Montpellier, France.

67. Popov, V.A. Application of nanodiamonds for “in-situ” synthesis of TiC reinforcing nanoparticles inside aluminium matrix during mechanical alloying / V.A.Popov // Book of abstracts of International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, 4-8 September 2016, Montpellier, France.

68. Popov, V.A. Development of non-agglomerated state of nanodiamond reinforcing particles inside metal matrix composites / V.A.Popov // Book of abstracts of International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, 4-8 September 2016, Montpellier, France.

69. Popov, V.A. Some features of transformation of the agglomerated nanodiamond powders into carbon onions / V.A.Popov // Book of abstracts of International Conference on Diamond and Carbon Materials 2016, 4-8 September 2016, Montpellier, France.

70. Popov, V.A. Influence of phase transformations in metal matrix composites during mechanical alloying on intensification of nanodiamond reinforcing particles agglomerates destruction / V.A.Popov // Book of abstracts of 17th edition of Trends in

Nanotechnology International Conference (TNT2016), 5-9 September 2016, Fribourg (Switzerland).

71. Popov, V.A. "In-situ" synthesis of TiC reinforcing nanoparticles inside aluminium matrix from nanodiamond and titanium precursors during mechanical alloying / V.A.Popov // Book of abstracts of 17th edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2016), 5-9 September 2016, Fribourg (Switzerland).

72. Попов, В.А. Влияние режимов механического легирования на распределение наноалмазных упрочняющих частиц в композитах с матрицей из алюминия, цинка и олова / В.А.Попов, А.С.Просвиряков, Д.М.Матвеев, И.М.Карнаух, И.И.Ходос, Е.В.Вершинина // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015), 1 - 4 июня 2015, Черноголовка Московской области. – С. 358.

73. Попов, В.А. Исследование нанокомпозиционных покрытий методами сканирующей электронной микроскопии / В.А.Попов // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015), 1 - 4 июня 2015, Черноголовка Московской области.

74. Попов, В.А. Применение сканирующей электронной микроскопии для исследования структуры композиционных гранул с наноалмазными упрочняющими частицами / В.А.Попов // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015), 1 - 4 июня 2015, Черноголовка Московской области.

75. Попов, В.А. Окисление поверхности композиционных гранул с наноалмазными упрочняющими частицами / В.А.Попов // XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2015), 1 - 4 июня 2015, Черноголовке Московской области.

76. Popov, V.A. The impact of non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles on stability of structure of metal matrix composites / V.A.Popov,

E.V.Vershinina // Book of abstracts of International Conference “Advanced Carbon Nanostructures”, St.Petersburg, Russia, June 29-July 03, 2015. - P. 109.

77. Popov, V.A. Oxides formation on surface of mechanically alloyed granules from metal matrix composites with high volume fraction of nanodiamond reinforcements / V.A.Popov, A.S.Prosviryakov, E.A.Skryleva, T.B.Sagalova, B.R.Senatulin // Book of abstracts of International Conference “Advanced Carbon Nanostructures”, St. Petersburg, Russia, June 29-July 03, 2015. - P. 110.

78. Popov, V.A. Influence of Reinforcing Non-agglomerated Nanodiamond Particles on Metal Matrix Nanocomposite Structure Stability in the Course of Heating / V.A.Popov, E.V.Shelekhov, E.V.Vershinina // Book of abstracts of Third International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN 2015 from 13 to 17 July 2015), Namur, Belgium.

79. Popov, V. A. Mechanical Alloying and Casting Methods Application for Development of Composites with Metal Matrix and Reinforcing Non-agglomerated Nanodiamond Particles / V.A.Popov // Book of abstracts of Third International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN 2015 from 13 to 17 July 2015), Namur, Belgium.

80. Popov, V.A. Development of Aluminum Matrix Composites with Non-agglomerated Nanodiamond Reinforcements / V.A.Popov // Book of abstract (oral communications) of TNT2015 (Trends in Nanotechnology International Conference), Toulouse (France), September 07-11, 2015.

81. Popov, V.A. Study of the Possibility of Nanodiamond Particles Transformation into Carbon Onions in Metal Matrix Composites when Heated in Non-Oxidizing Conditions / V.A.Popov, E.V.Vershinina // Book of abstract (poster presentations) of TNT2015 (Trends in Nanotechnology International Conference), Toulouse (France), September 07-11, 2015.

82. Попов, В.А. Исследование структуры композиционных покрытий, упрочненных неагломерированными алмазными наночастицами / В.А.Попов, А.С.Просвирыков, И.М.Карнаух, Б.Б.Чернов, И.И.Ходос // Тезисы докладов XXV

Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 2-6 июня 2014. - Т.1. – С. 136-137.

83. Попов, В.А. Особенности процесса графитизации наноалмазных частиц при нагреве в безокислительных условиях / В.А.Попов, К.Кюбель, Ди Ванг, И.И.Ходос // Тезисы докладов XXV Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 2-6 июня 2014. - Т.1. - С.134-135.

84. Попов, В.А. Применение метода жидкой штамповки для получения металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами / В.А.Попов, М.Г.Хомутов, А.С.Просвиряков, Т.Б.Сагалова, И.М.Карнаух, И.И.Ходос // Тезисы докладов XXV Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 2-6 июня 2014. - Т.1. - С.138-139.

85. Popov, V.A. Use of mechanical alloying for production of aluminium matrix composites with non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles / V.A.Popov, A.S.Prosviryakov, T.B.Sagalova, D.M.Többens // Book of Abstracts of the International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying “INCOM-2014”, Kraków, Poland, June 22-26, 2014. - P. 13 (ISBN 978-83-7242-774-8).

86. Popov, V.A. “Mechanical alloying-compaction-electroplating” as technological scheme for the development of nanocomposite coatings / V.A.Popov // Book of Abstracts of the International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying “INCOM-2014”, Kraków, Poland, June 22-26, 2014. - P. 65 (ISBN 978-83-7242-774-8).

87. Popov, V.A. Producing metal matrix composites with non-agglomerated reinforcements by consolidation of mechanically alloyed granules with liquid phase formation / V.A.Popov, M.G.Khomutov, A.S.Prosviryakov // Proc. of 16TH European Conference on Composite Materials ECCM16, Seville, Spain, 22-26 June 2014.

88. Popov, V.A. Study of Nanodiamonds Transformation into Onion-Like Carbon Nanoparticles when Heated Directly in the Transmission Electron Microscope / V.A.Popov, C.Kuebel, Di Wang // Proceedings of XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, July 13 – 18, 2014.

89. Popov, V.A. Possibility of Identification of Non-Agglomerated Nanodiamond Particles Inside Aluminum Matrix by Synchrotron Radiation / V.A.Popov, D.M.Többs, A.S.Prosviryakov // Proceedings of XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, July 13 – 18, 2014.

90. Popov, V.A. Development of Metal Matrix Composites with Non-Agglomerated Nanodiamond Reinforcing Particles for Different Applications / V.A.Popov // Proceedings of XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, July 13 – 18, 2014.

91. Popov, V.A. “Investigation of non-agglomerated nanodiamonds inside aluminum matrix composites produced by mechanical alloying” / V.A.Popov, D.Többs, A.Prosviryakov // Abstracts Book of International conference “TNT 2014. Trends in Nanotechnology”, Barcelona, Spain, October 27-31, 2014. - P. 141-143.

92. Popov, V.A. Carbon nanomaterials as result of nanodiamonds annealing / V.A.Popov // Programme Book and Posters of International conference “TNT 2014. Trends in Nanotechnology”, Barcelona, Spain, October 27-31, 2014. - P.122-123.

93. Попов, В.А. Исследование структуры композиционных электрохимических покрытий, упрочненных алмазными наночастицами / В.А.Попов, А.С.Просвирыков, Т.Б.Сагалова, И.И.Ходос // Тезисы докладов XVIII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2013), Черноголовка Московской области, 3-6 июня 2013. - С. 400.

94. Попов, В.А. Исследование структуры металломатричного композита с никелевой матрицей и алмазными упрочняющими наночастицами / В.А.Попов, А.С.Просвирыков, Т.Б.Сагалова, И.И.Ходос // Тезисы докладов XVIII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ-2013), Черноголовка Московской области, 3-6 июня 2013. - С. 398.

95. Popov, V.A. Use of mechanical alloying for development of nickel matrix composites with non-agglomerated nanodiamond reinforcing particles / V.A.Popov, T.B.Sagalova, A.S.Prosviryakov // Proc. of 20-th International Symposium on

Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), Torino, Italy, June 30 - July 5, 2013.

96. Popov, V.A. New technological scheme on the basis of mechanical alloying for producing electrochemical composite coatings with reinforcing non-agglomerated nanodiamond particles / V.A.Popov, B.B.Chernov, A.S.Prosviryakov, V.V.Cheverikin // Proc. of 20-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), Torino, Italy, June 30 - July 5, 2013.

97. Popov, V.A. Electrochemical composite coating with reinforcing non-agglomerated nanodiamond particles / V.A.Popov, B.B.Chernov, A.S.Prosviryakov, V.V.Cheverikin, E.V.Vershinina // Book of Abstracts of International Conference "Advance Carbon Nanostructures", St. Petersburg, Russia, July 1-5, 2013. - P.191.

98. Popov, V.A. Use of Liquid Stamping Method for Producing Metal Matrix Composites with Non-agglomerated Nanodiamond Reinforcing Particles / V.A.Popov, A.S.Prosviryakov, M.G.Khomutov, V.V.Cheverikin // Book of Abstracts of International Conference "Advance Carbon Nanostructures", St. Petersburg, Russia, July 1-5, 2013. - P. 190.

99. Попов, В.А. Влияние режимов обработки на структуру композитов с алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами/ В.А.Попов, В.А.Зайцев, М.Н.Ковальчук // Тезисы докладов XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012), 29 мая - 1 июня 2012, Черноголовка. - С. 119.

100. Попов, В.А. Исследование структуры нанокomпозиционных покрытий, полученных электрохимическим способом / В.А.Попов, В.А.Зайцев, Б.Б.Чернов, И.И.Ходос // Тезисы докладов XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012), 29 мая - 1 июня 2012, Черноголовка Московской области. - С.120.

101. Попов, В.А. Структурные особенности композитов с никелевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами/ В.А.Попов, В.А.Зайцев, И.И.Ходос // Тезисы докладов XXIV Российской конференции по электронной микроскопии (РКЭМ-2012), 29 мая - 1 июня 2012, Черноголовка. - С. 122.

102. Popov, V.A. Use of mechanical alloying for development of MMC with nickel matrix and particulate reinforcements/ V.A.Popov // Proc. of 19-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), 12-22 June 2012, Moscow, Russia. - P. 187.

103. Popov, V. A study of the transformation of detonation nanodiamonds into carbon onions by transmission electron microscopy / V.Popov, C.Kuebel, Di Wang // Proc. of 19-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), 12-22 June 2012, Moscow, Russia. - P. 17.

104. Popov, V.A. Development of method of fabrication of electrochemical nanocomposite coating with metal matrix and nanodiamond reinforcements / V.A.Popov, B.B.Chernov // Proc. of 19-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), 12-22 June 2012, Moscow, Russia. - P. 37.

105. Popov, V.A. Development of aluminum matrix nanocomposite with nanodiamond reinforcements on the basis of mechanical alloying / V.A.Popov // Proc. of 19-th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM), 12-22 June 2012, Moscow, Russia. - P. 195.

106. Popov, V.A. Effect of oxidation of metal matrix composites with nanodiamond reinforcements / V.A.Popov // Proc. of Int. conf. "Mechanics of Nano, Micro and Macro Composite Structures", 18-20 June 2012, Torino, Italy.

107. Popov, V.A. Development of electrochemical coatings from MMC with nanodiamond reinforcements / V.A.Popov // Proc. of Int. conf. "Mechanics of Nano, Micro and Macro Composite Structures", 18-20 June 2012, Torino, Italy.

108. Popov, V.A. Metal Matrix Composites with Nanodiamond Reinforcements / V.A.Popov // Proc. of 15-th European Conference on Composite Materials (ECCM 15), 24-28 June 2012, Venice, Italy.

109. Popov, V.A. Phenomenon of Heightened Oxidation of Metal Matrix Composites with High Nanodiamond Content / V.A.Popov, T.B.Sagalova, E.A.Skryleva [et al.] // Abstracts book of 17th Int. Symp. ISMANAM 2010, Zurich, Switzerland, July 4 - 9, 2010.

110. Popov, V. Development of Methods for Obtaining Uniform Distribution of Reinforcing Nanoparticles in MMC Produced Through Mechanical Alloying / V.Popov, T.Sagalova, I.Khodos, M.Kovalchuk // Abstracts book of 17th Int. Symp. on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2010), Zurich, Switzerland, July 4 - 9, 2010.

111. Popov, V.A. Some aspects of transformation of nanodiamonds into onion-like carbon nanoparticles / V.A.Popov, T.B.Sagalova, O.M.Vyaselev [et al.] // Abstracts book of X International Conf. on Nanostructured Materials NANO 2010, Roma, Italy, September 13-17, 2010. - P. 93.

112. Попов, В.А. Исследование процесса трансформации наноалмазов в луковичнообразные углеродные наночастицы / В.А.Попов, И.И.Ходос, Т.Б.Сагалова [и др.] // Труды 5 Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения–2010» (НПМ-2010), 14-16 сентября 2010, Волгоград, Россия. - С. 71-72.

113. Попов, В.А. Исследование возможности применения наноалмазов в композиционных материалах для упрочнения алюминиевой матрицы / В.А.Попов, В.А.Зайцев // Труды 5 Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения–2010» (НПМ-2010), 14-16 сентября 2010, Волгоград, Россия. - С. 73-74.

114. Попов, В.А. О трансформации наноалмазов детонационного синтеза в луковичнообразные углеродные наночастицы при отжиге в вакууме / В.А.Попов, И.И.Ходос, Т.Б.Сагалова, О.М.Вяселев // Труды IX Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», 22-26 ноября 2010, Ижевск, Россия. - С. 68.

115. Popov, V.A. Application of mechanical alloying for producing composite materials with nanodiamond reinforcing particles / V.A.Popov, A.S.Prosviryakov, M.E.Samoshina [et al.] // Abstracts of 15th International Conference on Composite Structures Porto, 15-17 June 2009, Portugal.

116. Smirnov, O.M. Modification of metallic items' surface by friction cladding for improvement of their service characteristics / O.M.Smirnov, V.A.Popov,

L.S.Belevsky [et al.] // Proc. of 5-th Int. Conf. on materialography and microstuctural characterization, San Sebastian, Spain, 28-30 May 2008. - P. 271-280.

117. Popov, V.A. Application of Nanodiamonds for Reinforcing Composites / V.A.Popov, I.I.Khodos, M.N.Kovalchuk // Proc. of 5-th International Conference on materialography and microstuctural characterization, San Sebastian, Spain, 28-30 May 2008. - P. 321-323.

118. Popov, V.A. Copper Matrix Composite with Various Reinforcements / V.A.Popov, A.A.Aksenov, A.S.Prosviryakov [et al.] // Proc. of 5-th International Conference on materialography and microstuctural characterization, San Sebastian, Spain, 28-30 May 2008. - P. 281-292.

119. Popov, V.A. Investigation of Formation of Onion-like Carbon Nanoparticles from Nanodiamonds. / V.A.Popov, E.A.Skryleva, A.Chuvilin [et al.] // Proc. Of 3-rd International Symposium “Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications”, St. Petersburg, Russia, July 1-4, 2008. - P. 95-98.

120. Popov, V.A. Development of composite materials with lightweight reinforcements / V.A.Popov, K.P.Staudhammer, K.Yu.Zhizhin [et al.] // Proc. of 12-th European Conference on Composite Materials, 29th August – 1st September, 2006, Biarrits, France.

121. Karbushev, V. Development of polymer composites reinforced with nano-diamonds and clays / V.Karbushev, A.Semakov, V.Popov [et al.] // Proc. of European Conference on Composite Materials. 29th August – 1st September 2006, Biarritz, France.

122. Popov, V A. Using friction cladding for producing composite coatings with nano-reinforcements / V A.Popov, L.S.Belevsky, E.L.Belevskaya [et al.] // Proc. of 12-th European Conference on Composite Materials, , 29th August – 1st September, 2006, Biarrits, France.

123. Popov, V.A. Dynamic compaction of particulate composite materials / V.A.Popov, K.P.Staudhammer, V.N.Goulbin // Proc. of Int. Conference on Mechanical and Physical Behavior of Materials under Dynamic Loading. EuroDymat-06. September 11-15, 2006, Dijon, France.

124. Popov, V.A. New Method for Production of Copper Coating Reinforced by Nano-Diamonds / V.A.Popov, L.S.Belevsky, E.L.Belevskaya // 12th International Symposium on Metastable and Nano Materials (ISMANAM), July 2005, Paris, France. - Book of Abstracts. - P. 5-B-III-6.

125. Гульбин, В.Н. Исследование металломатричных композитов, армированных керамическими наночастицами / В.Н.Гульбин, В.А.Попов // Научно-технический конгресс по безопасности «Безопасность – основа устойчивого развития регионов и мегаполисов», октябрь – ноябрь 2005, Москва - М.: ООО «НИЦ «Инженер», 2005. - С. 602.

126. Попов, В.А. Разработка металлических композиционных материалов с бороводородными упрочняющими частицами / В.А.Попов, К.Ю.Жижин, Н.Т.Кузнецов, В.Н.Гульбин // Научно-технический конгресс по безопасности «Безопасность – основа устойчивого развития регионов и мегаполисов», октябрь-ноябрь 2005, Москва / М.: ООО «НИЦ «Инженер», 2005. - С.603-606.

127. Попов, В.А. Применение наноразмерных порошков для совершенствования способа получения композитов с наполнителями из соединений бора / В.А.Попов, К.Ю.Жижин, Е.А.Малинина [и др.] // Материалы VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», 22-24 ноября 2005, Ершово Московской обл. - М.: МИФИ, 2005. - С. 261-262.

128. Попов, В.А. Применение наноразмерных порошков для получения композиционных покрытий методом фрикционного плакирования / В.А.Попов, Л.С.Белевский, Е.Л.Белевская [и др.] // Материалы VII Всеросс. Конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», 22-24 ноября 2005, Ершово Московской обл. - М.:МИФИ, 2005. - С. 263-264.

129. Попов, В.А. Разработка композиционных полимерных материалов с наноалмазными упрочняющими частицами / В.А.Попов, В.Г.Куличихин, В.Н.Гульбин, Н.М.Сорокин // Материалы VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем», 22-24 ноября 2005, Ершово Московской обл. - М.: МИФИ, 2005. - С. 265-266.

130. Гульбин, В.Н. Металломатричные композиты, усиленные твердыми наночастицами / В.Н.Гульбин, И.Севостьянов, А.Г.Кобелев, В.А.Попов // Четвертая Московская международная конференция «Теория и практика технологии производства изделий из КМ и новых металлических сплавов. Корпоративные, нано- и CALS-технологии в наукоемких отраслях промышленности» : Сб. научных трудов. - М.: МГУ, 2005. - С. 96-101.

131. Попов, В.А. Исследование структуры металломатричных композитов с упрочняющими частицами малых размеров / В.А.Попов, В.Н.Гульбин, И.И.Ходос, Г.Л.Клименко // Международная конференция «Новые перспективные материалы и технологии их получения» : Сб. научных трудов. - Т. 1. - Волгоград : Изд. ВПИ, 2004. - С.120-121.

132. Detkov, P.Ya. Nano-diamonds: Production and Application / P.Ya.Detkov, V.A.Popov, S.I.Chukaeva // Proceedings of 7-th International Conference on Nanostructured Materials NANO-2004, June 20 – 24, 2004, Wiesbaden, Germany.

133. Popov, V.A. Mechanical alloying for production of metal matrix composites with ultra-fine reinforcements/ V.A.Popov, A.A.Aksenov [et al.] // Proc. 7th Int. Conference on Nanostructured Materials NANO-2004, June 20-24, 2004, Wiesbaden, Germany.

134. Popov, V. Investigation of Processing MMC Reinforced with Small-size Particles / V.Popov, A.Aksenov, D.Lesuer [et al.] // Proc. 9-th Int. Conf. on Aluminum Alloys (ICAA-9) 2-5 August, 2004, Brisbane, Australia.

135. Popov, V. Structure investigation of MMCs with small reinforcing particles / V.Popov, I.Khodos, V.Gulbin // Proc. of 11-th Int. Conf. on Comp. Engineering (ICCE/11). Hilton Head Island, South August 8-14, 2004, Carolina.

136. Попов, В.А. Исследование структуры металломатричных композитов, полученных с применением наноматериалов / В.А.Попов // Тезисы 1-ой евразийской научно-практ. конференции «Прочность неоднородных структур», 16-18 апреля. - 2002. - Москва. - Россия.

137. Попов, В.А. Исследование структуры металломатричных композитов методами электронной микроскопии / В.А.Попов, И.И.Ходос // Сб. тезисов

докладов XIX Российской конференции по электронной микроскопии. – Черногловка. - 2002.

138. Popov, V.A. On the Development of MMCs Containing Copper with Silicon Carbide Reinforcement using Nanomaterials and Dynamic Compaction / V.A.Popov, D.R.Lesuer, I.A.Kotov [et al.] // Proc. 9-th Ann. Int. Conf. on Composites Engineering (ICCE/9), 2002, San-Diego, USA.

139. Popov, V.A. Investigation of Structure of MMCs with Aluminum and Copper Matrix / V.A.Popov, D.R.Lesuer, I.I.Khodos [et al.] // Proc. Int. Conf. “Materials Week-2002”, Munich, Germany.

140. Popov, V.A. Investigation of MMC structure by high-resolution electron microscopy / V.A.Popov, A.A.Timofeev, A.A.Aksenov // Proc. Int. Conf. “Materials Week-2002”, Munich, Germany.

141. Popov, V.A. On the Development of Microstructure in a MMC using Nano-materials / V.A.Popov, D.R.Lesuer, I.A.Kotov [et al.] // TMS Annual Meeting, February 2002, Seattle, USA.

142. Popov, V.A. Using aluminum and copper nano-powders for producing MMC / V.A.Popov, Y.A.Kotov, V.V.Ivanov [et al.] // Proc. 10-th European Conference on Composite Materials (ECCM-10) Old St. Jan Conference Centre, June 3-7, 2002, Brugge, Belgium.

143. Popov, V.A. Processing of MMCs Using Nano-materials / V.A.Popov, Y.A.Kotov, V.V.Ivanov [et al.] // Proc. of ACUN-4 Int. Conf. “Composite Systems: Macrocomp., Microcomp., Nanocomposites” 21-25 July 2002, Uni. of New South Wales, Sydney, Australia. - P. 292-294.

144. Popov, V.A. Investigation of MMC structure after Dynamic compaction / V.A.Popov // Proceedings of Workshop - NEM2001, Sept. 23-26, 2001, Radziejowice, Poland. Published in book of Series: Trends in Mechanics of Materials, 2001, Warszawa, Poland.

145. Popov, V.A. Application of Mechanical Alloying and Dynamic Compaction for Producing Metal Matrix Composites / V.A.Popov, A.A.Aksenov [et al.] // Proc. of

Int. Conf. EUROMAT 2001 (Section “Metallic Matrix Composites), June 10-14, 2001, Rimini, Italy.

146. Popov, V.A. New Methods of Producing Metal Matrix Composites Including Application of Nano-materials and Explosive Treatment / V.A.Popov, I.A.Kotov, D.R.Lesuer [et al.] // Proc. 8-th Ann. Int. Conf. on Comp. Engineering (ICCE/8), August 5-11, 2001, Tenerife, Canary Islands, Spain.

147. Popov, V.A. Using explosive energy for processing aluminum matrix composites / V.A.Popov, V.N.Gulbin, E.A.Sungurov // EURODYMAT-2000, September 25-29, 2000.

148. Kotov, Yu. Using Nano-Materials for Producing Aluminum Matrix Composites / Yu.Kotov, V.Popov, I.Beketov [et al.] // Proc. of Intern. Conf. on Processing & Manufacturing of Advanced Materials “THERMEC 2000”, December 4-8, 2000, Las Vegas, USA.

149. Popov, V.A. Explosive energy influence on structure and properties of metal matrix composite / Popov V.A., Shchhavelev L.N., Kobelev A.G. [et al.] // Proc. Int. Symp. on Ballistics, Nov. 15-19, 1999, San Antonio, Texas.

150. Попов, В.А. Исследование структуры металломатричных композитов с ультрадисперсными упрочняющими частицами/ В.А.Попов, Ю.А.Котов, В.В.Иванов // Сб. научных трудов. - М.: МИФИ, 2004. - С. 198-199.

Приложение Г

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), также известная как электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА), основана на анализе энергетического распределения фотоэлектронов, эмитированных с поверхности вещества в вакууме при его возбуждении рентгеновскими фотонами, и предназначена для исследования химического состава поверхностей твердых тел.

Рентгеновский фотоэлектронный (РФЭ) спектр представляет собой распределение плотности занятых уровней в пространстве энергий связи. Каждому химическому элементу соответствуют свои значения энергии связи, что дает возможность проводить элементный анализ исследуемого вещества. Использование рентгеновского излучения Mg $K\alpha$ с энергией фотонов 1253,6 эВ или Al $K\alpha$ с энергией фотонов 1486,6 эВ позволяет надежно идентифицировать все элементы периодической системы, за исключением водорода и гелия.

Используемое в РФЭС рентгеновское излучение проникает вглубь образца на расстояние от 1 до 10 мкм, однако толщина образца, с которой поступает информация, или эффективная глубина анализа, составляет всего лишь тысячные доли микрон. Эффективная глубина анализа определяется средней длиной неупругого рассеяния электронов в твердом теле и составляет 0,5 – 2 нм в металлах, 1,5 – 4 нм в оксидах, и 4 – 10 нм в полимерах.

Благодаря малой глубине анализа метод РФЭС чувствителен к поверхности. Реальная поверхность любого образца, выдержанного в атмосфере, покрыта слоем адсорбированных на воздухе углеводородов и кислорода. При необходимости этот слой удаляют ионным распылением образца в измерительной камере. Кроме того, ионное распыление позволяет проводить послойный анализ с получением информации о распределении состава по глубине.

Количественный анализ в РФЭС основан на измерении интенсивности пиков фотоэлектронов. Количество выбитых фотоэлектронов с данной кинетической

энергией, или интенсивность линии в энергетическом спектре фотоэлектронов пропорциональна атомной концентрации данного элемента и вероятности ионизации данного уровня. Чувствительность анализа данного элемента, таким образом, зависит от вероятности поглощения рентгеновского кванта той или иной электронной оболочкой, которая в свою очередь, является периодической функцией атомного номера элемента. Пределы обнаружения различных элементов, следовательно, различны, а в среднем принято считать, что чувствительность РФЭС ограничена значением 0,1 ат. %.

Главный интерес в РФЭС спектрах всегда представляли наблюдаемые сдвиги фотоэлектронных линий, обусловленные валентностью и химической связью атомов, что позволяет использовать РФЭС не только для исследования элементного состава, но, главным образом, для изучения химических связей. Многочисленные экспериментальные данные по значениям энергий связи элементов в различных органических и неорганических химических соединениях, полученные в лабораториях и исследовательских центрах всего мира, объединены в справочной литературе и содержатся в банке данных программы PC ACCESS 7.2с.

В данной работе гранулы композиционных материалов с медной матрицей были исследованы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) по методике Е.А.Скрылевой. В Таблице Г.1 представлены исходные данные композиционных материалов и информация о химическом составе на поверхности гранул.

Для возбуждения фотоэмиссии применили два типа излучения стандартного источника: Mg $k\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ эВ) и Al $K\alpha$ излучение ($h\nu = 1486,6$ эВ) мощностью 300 Вт, 14 кВ (Al $K\alpha$ излучение потребовалось для

Таблица Г.1 - Информация о химическом составе на поверхности порошковых образцов

№ образца	Состав	Время обработки	Атомные концентрации, %					Спектры ВР (энергии связи, погрешность $\pm 0,3$ эВ, интерпретация)			Состояние углерода
			C	O	Cu	Si	N	Cu	Связи O	Связи Si	
1роров	Cu + 20 % HA	60 мин	81	10	9	-	-	932,7 эВ Cu ₂ O/Cu	1. 530,3 эВ O-Cu 2. 531,8 эВ 3. 533,9	-	sp ³ - 80-90
2роров (гравит. мельн)	Cu + 20 % HA	84 часов М:Ш – 1:5	92	5,5	0,5	-	2%	-	-	-	sp ³ - 85-95
1сис	Cu + 35 % HA	3 часа	78	12	10	-	-	933,2 эВ CuO/Cu ₂ O	1. 530,3 эВ O-Cu 2. 531,8 эВ 3. 532,5 эВ	-	sp ³ - 80-90
2сис	Cu+35 % HA	5 часов	67	16	17	-	-	933,6 эВ CuO	1. 529,6 эВ O-Cu 2. 532,0 эВ 3. 533,8 эВ	-	sp ³ - 80-90
3сис	Cu+30 % SiO ₂ + 5 % HA	65 минут	48	33	13	6	-	933,6 эВ CuO + SiO ₂	1. 529,8 эВ O-Cu 2. 531,5 эВ SiO ₂ - 532,5 эВ	Si-O	sp ³ - 60-70
10сис	Cu + 10 % HA	2 часа	90	8	1	1	-	933,6 эВ CuO	1. 529,6 эВ O-Cu 2. 531,3 эВ 3. 533,4 эВ	-	sp ³ - 80-90
30сис	Cu + 30 % HA	2 часа	94	4	0,2	-	1,8	-	-	-	sp ³ >90 %

смещения оже - серии линий Cu LMM в область, удаленную от C1s – см. Рисунки Г.1а и Г.2).

Элементный состав определяли по обзорным спектрам, показанным на Рисунках Г.1-Г.3, атомные концентрации элементов приведены в Таблице Г.1.

Было получено, что содержание углерода в образцах композитов медь-наноалмазы (НА) значительно превышает содержание меди, хотя основным компонентом является медь. Это свидетельствует о преимущественном поверхностном распределении НА – глубина анализа порядка 2-3 нм, кроме того адсорбированный углерод (АС) также увеличивает расчетную методом РФЭС концентрацию углерода. Так в образце № 20CuC, не содержащем НА, концентрация АС составила 22 ат. %.

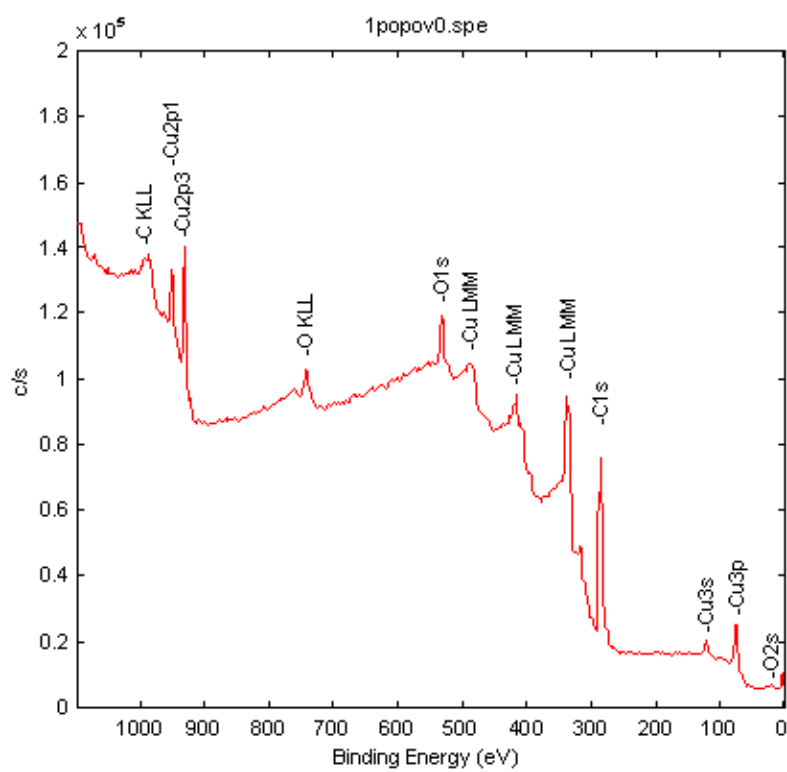
Сравнение образцов 1сис и 2сис показало, что увеличение времени размола от 3 до 5 часов привело к увеличению концентрации меди в приповерхностном слое.

Пояснения к таблице 4.5.

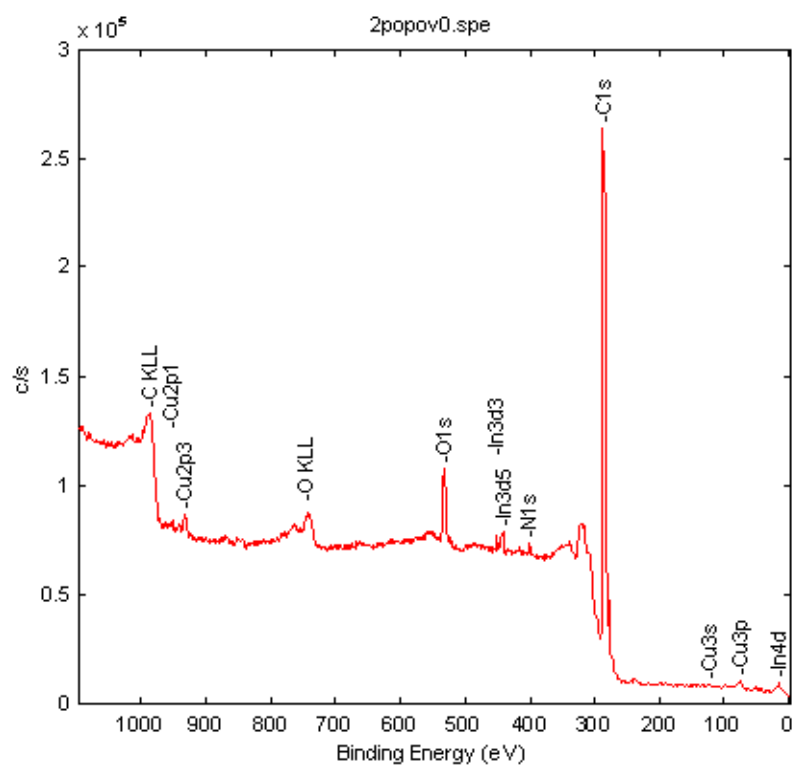
1) В спектре O1s аппроксимацией выделено три пика. Пики 2 и 3 лежат в широком диапазоне 531-534 эВ, в которой лежат линии химически и физически связанной воды, хемосорбированных и физисорбированных кислорода и гидроксильных групп. Пик 1 лежит в области оксидов, в соответствии со справочными данными энергия связи, $E_{св}$, O1s в Cu_2O – 530,3 эВ, в CuO – 529,6 эВ. Пик, обозначенный SiO_2 – от SiO_2 .

2) Спектр-дублет $Cu2p$ имеет максимум пика $2p_{3/2}$ в CuO на $E_{св} = 933,5 - 933,9$ эВ, в Cu_2O – 932,5-932,8 эВ, в чистой меди, как в Cu_2O 932,5-932,8 эВ. Разделение двух последних состояний проводилось с помощью спектра O1s – по наличию или отсутствию оксидного пика, однако этого недостаточно, может быть Cu_2O/Cu

3) Содержание sp^3 рассчитывалось по спектрам, возбужденным Al K α , пришлось вводить ещё поправочный коэффициент, это насчет увеличения погрешности, но в любом случае спектры C1s + сат имеют вид, очень типичный для алмазов и содержание sp^3 в образцах очень высокое, в диапазоне 80-100 %.



a)



б)

Рисунок Г.1 - Обзорные спектры обр. №№ 1роров, 2роров, возбужденный Mg K α излучением

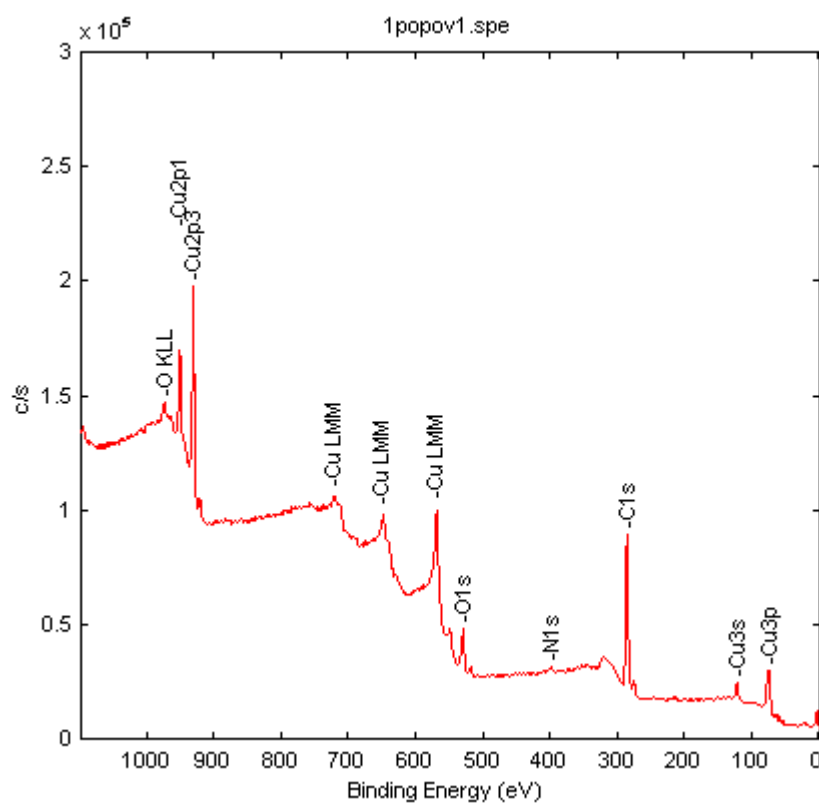


Рисунок Г.2 - Обзорный спектр обр. № 1popov, возбужденный при Al K α излучением

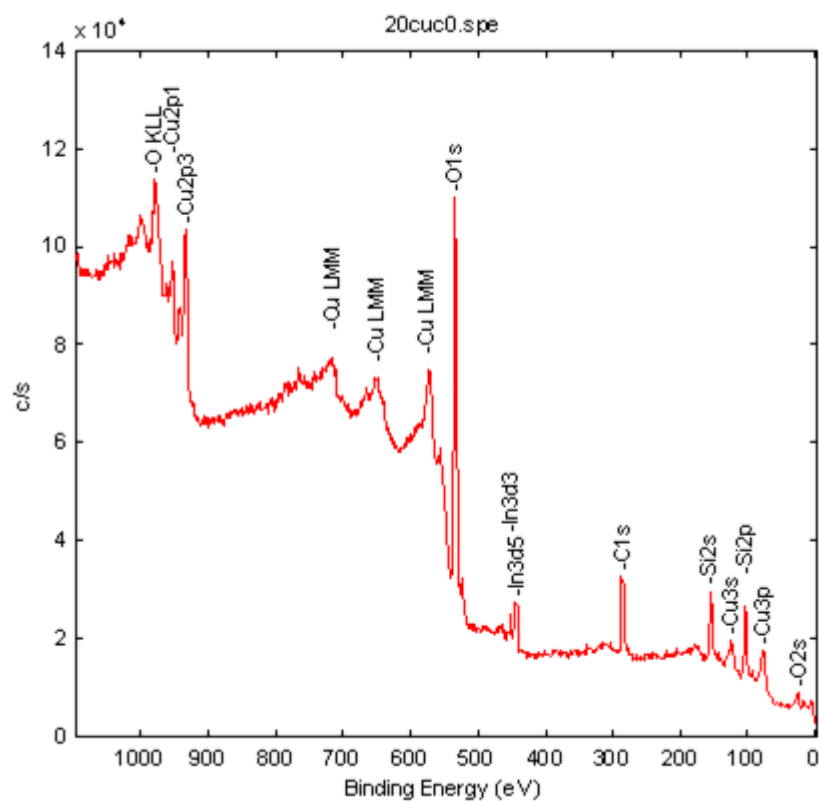
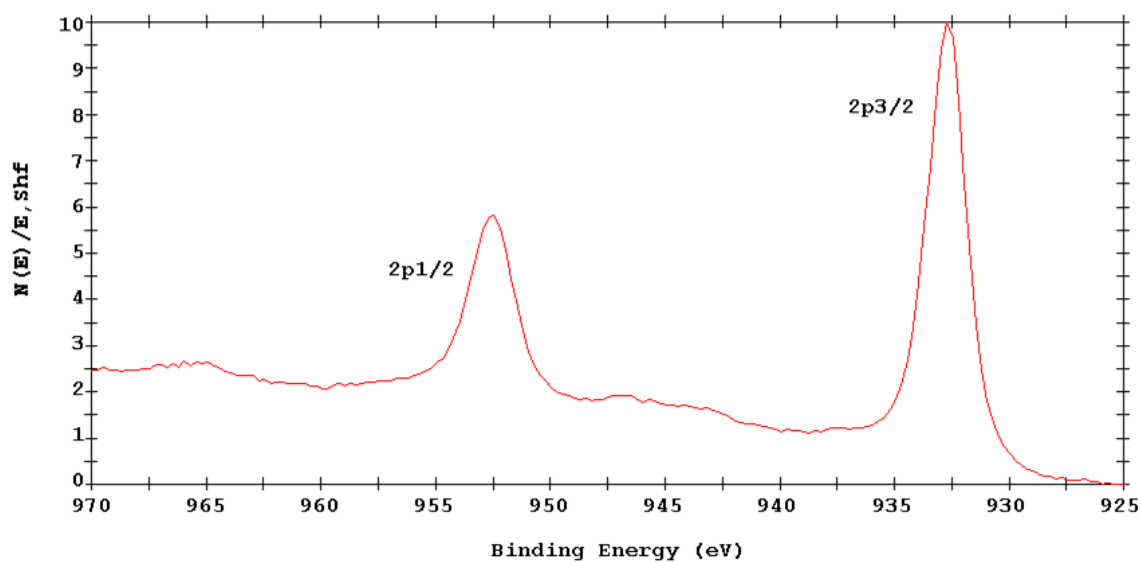
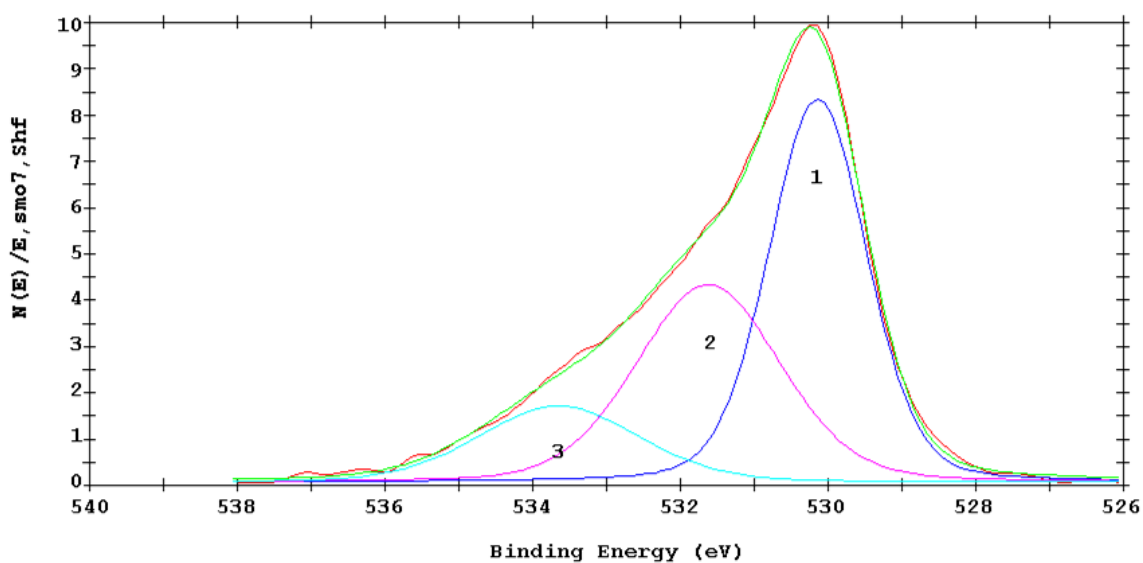


Рисунок Г.3 - Обзорный спектр обр. № 20cuc

Из Рисунка Г.4 следует, что в образце № 1 роров (Cu + 20 % НА-обработка в планетарной мельнице 60 мин) Есв Cu2p3/2 - 932,7 эВ, Есв пика 1 в O1s – 530,3 эВ– это соответствует Cu₂O/Cu.



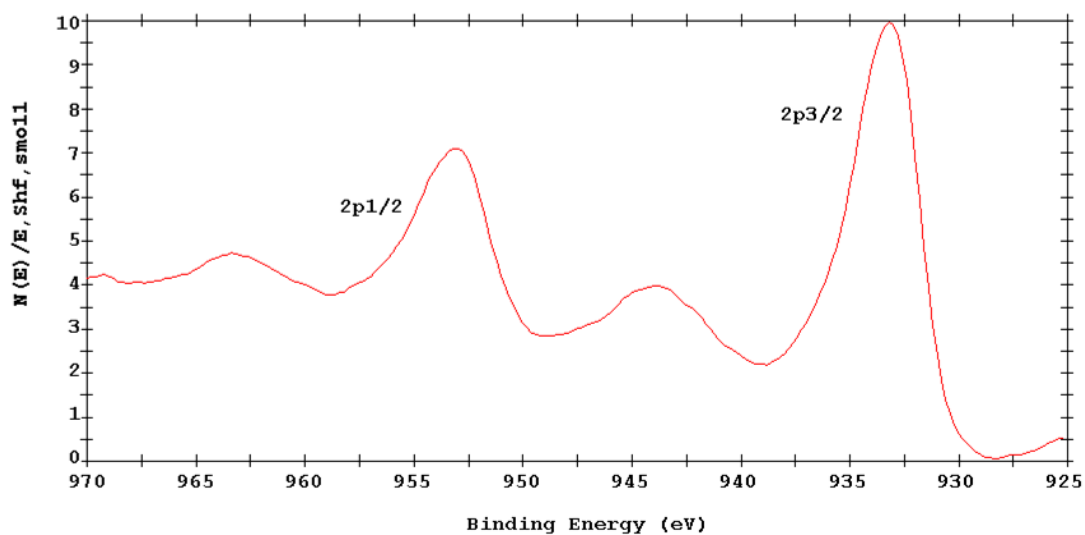
a)



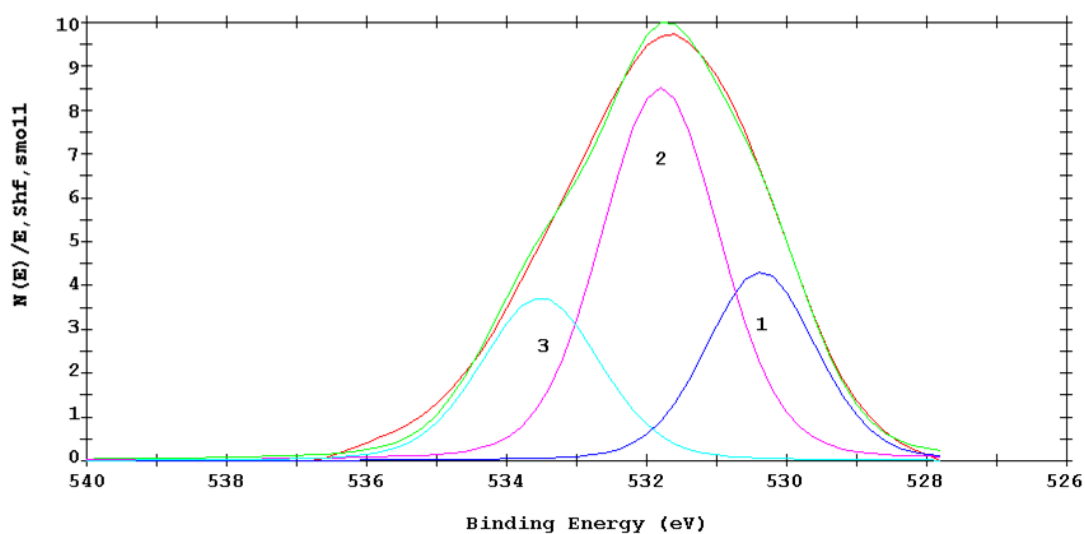
б)

Рисунок Г.4 – Спектры Cu2p (а) и O1s (б) образца № 1 роров (Cu + 20 % НА-обработка в планетарной мельнице 60 мин)

На Рисунке Г.5 представлены спектры Cu2p (а) и O1s (б) образца № 1сис (Cu+35 % НА). В этом образце Есв Cu2p3/2 - 933,2 эВ, пик широкий; Есв пика 1 в O1s – 530,3 эВ – это соответствует CuO+Cu₂O.



а)

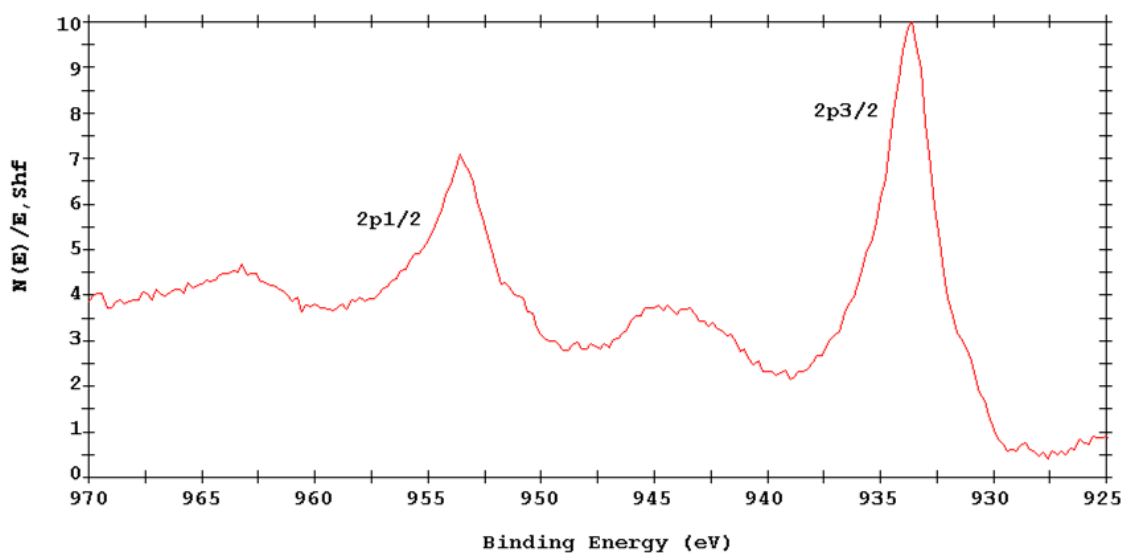


б)

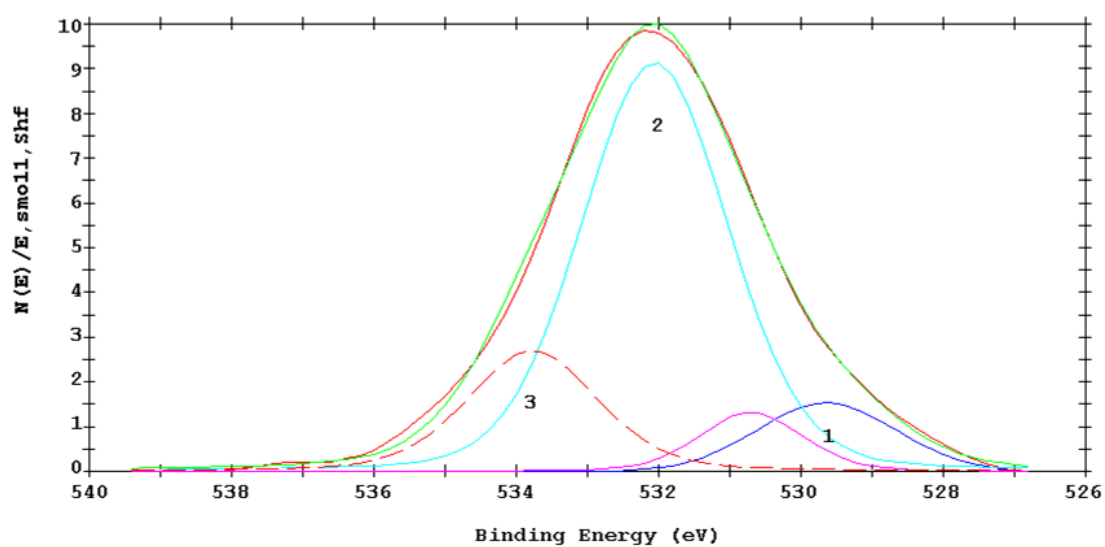
Рисунок Г.5 – Спектры Cu2p (а) и O1s (б) образца № 1сис (Cu+35 % НА)

На Рисунке Г.6 показаны спектры Cu2p (а) и O1s (б) образца № 2сис (Cu+35 % НА). В этом образце Есв Cu2p3/2 - 933,6 эВ; Есв пика 1 в O1s – 529,6 эВ – это

свидетельствует о CuO , возможно, что есть небольшая доля Cu_2O (необозначенный пик на $\text{O}1s$)



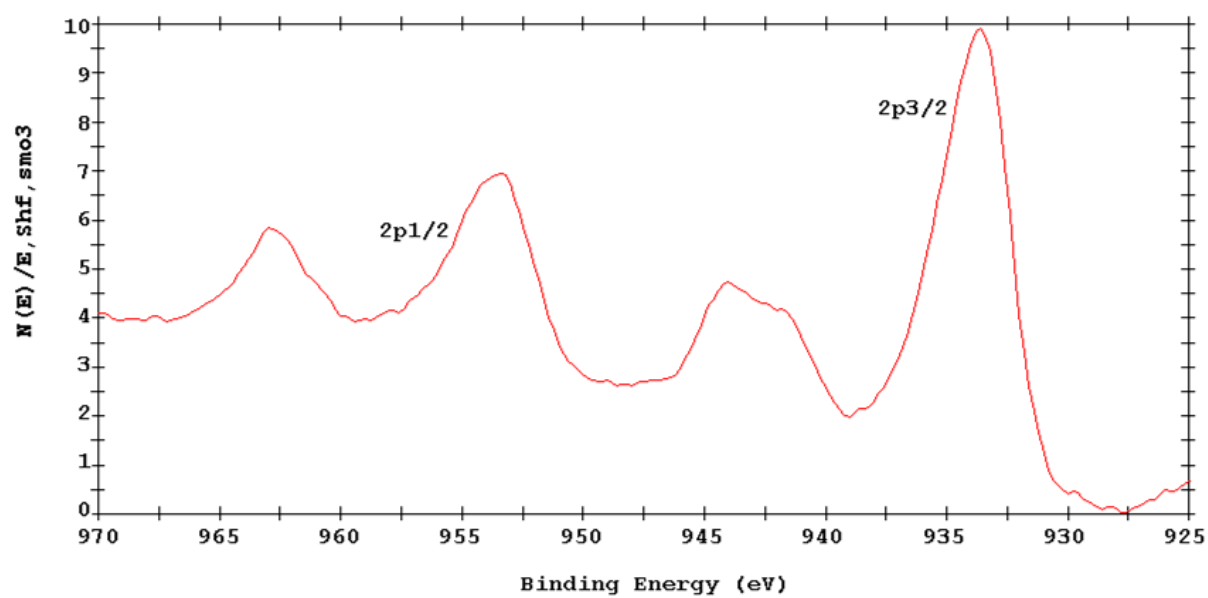
а)



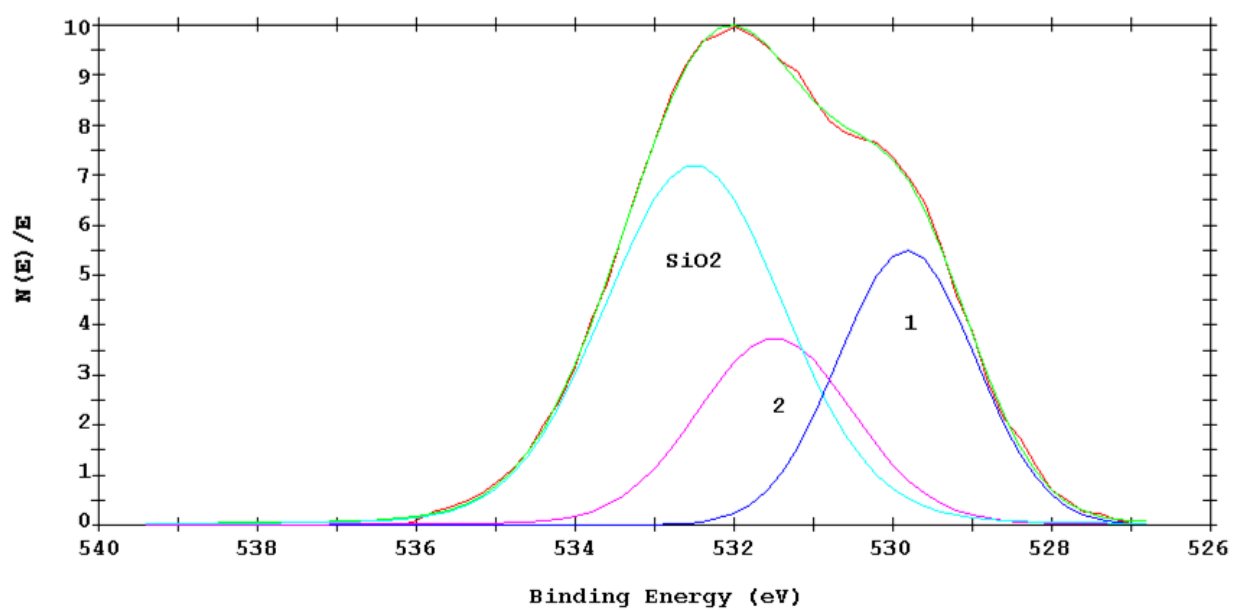
б)

Рисунок Г.6 – Спектры $\text{Cu}2p$ (а) и $\text{O}1s$ (б) образца № 2сис ($\text{Cu}+35\% \text{HA}$)

На Рисунке Г.7 показаны спектры $\text{Cu}2p$ (а) и $\text{O}1s$ (б) образца № 3сис ($\text{Cu}+30\% \text{SiO}_2 + 5\% \text{HA}$). В этом образце $E_{\text{св}} \text{Cu}2p_{3/2} - 933,6 \text{ эВ}$; $E_{\text{св}}$ пика 1 в $\text{O}1s - 529,8 \text{ эВ}$ – это свидетельствует о CuO .



a)



б)

Рисунок Г.7 – Спектры Cu2p (а) и O1s (б)
образца № 3сис (Cu+30 % SiO₂ + 5 % НА)

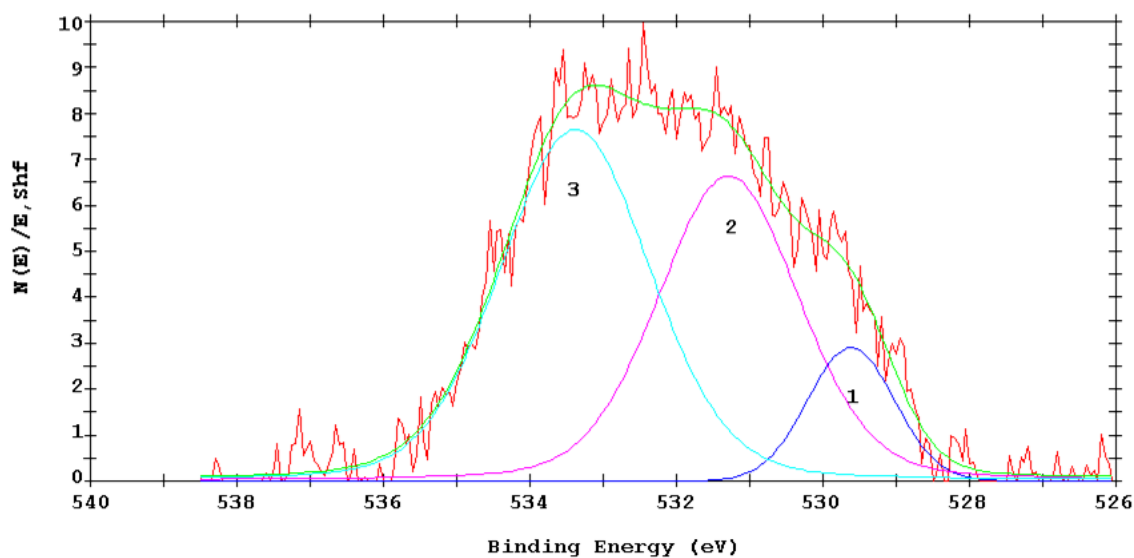


Рисунок Г.8 – Спектр O1s образца № 10cuc (Cu + 10 % HA)
(Есв пика 1 в O1s – 529,6 эВ)

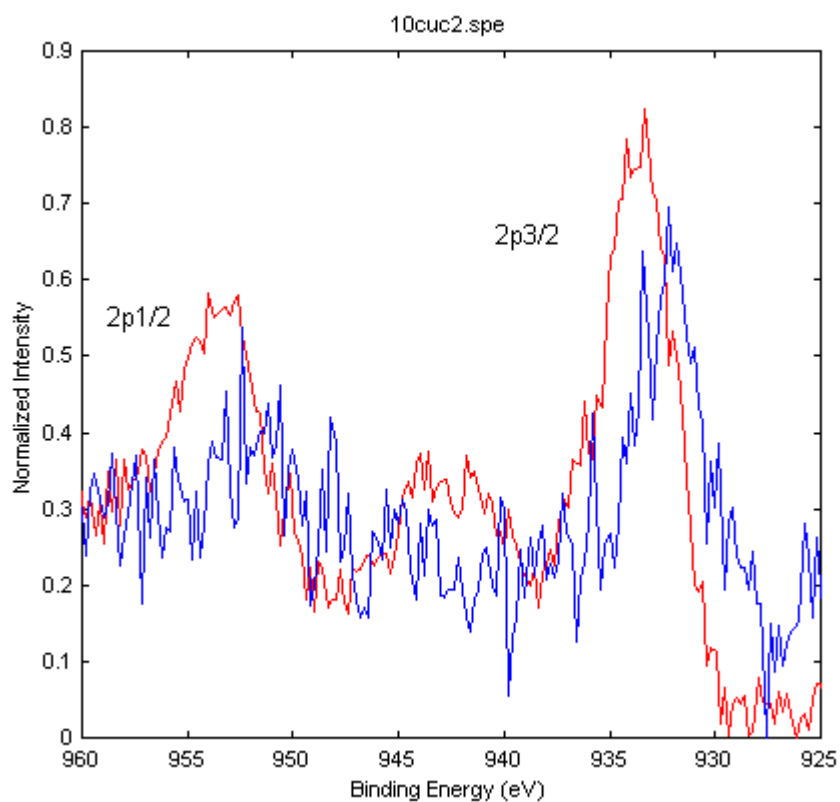
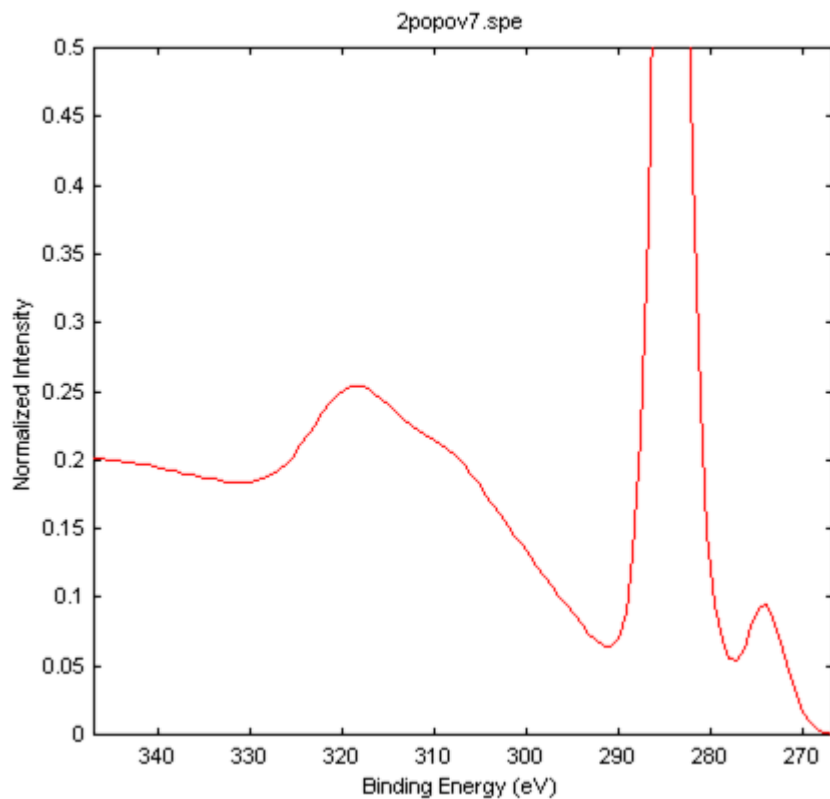
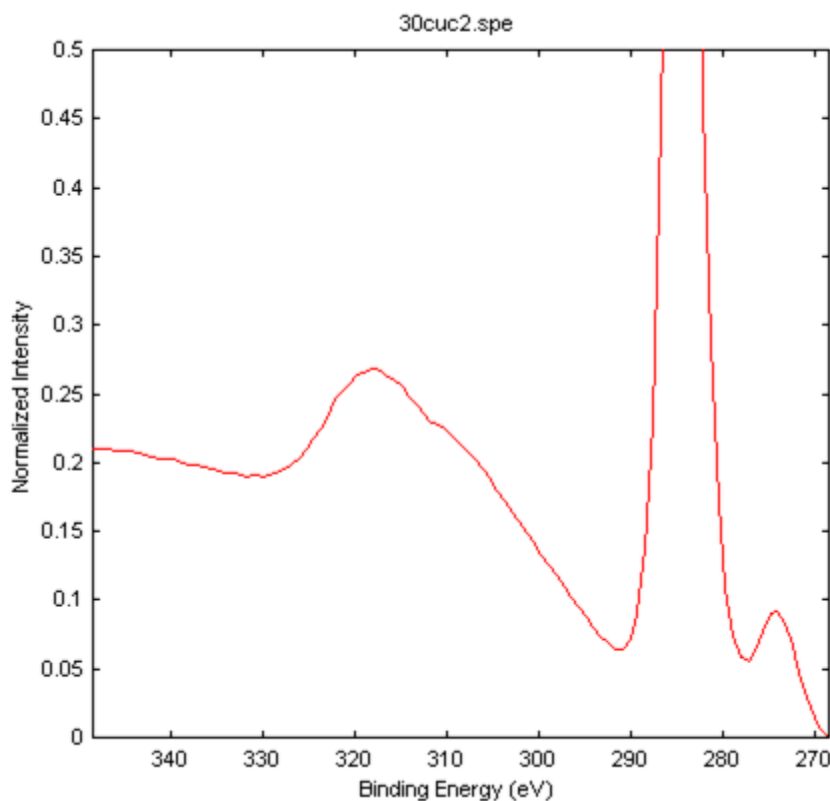


Рисунок Г.9 - Спектры Cu2p: красный – образец № 10cuc (Cu + 10 % HA) (933,6 эВ - CuO), синий – образец (Cu + 30 % HA) № 30cuc (932,5 эВ – Cu/Cu₂O)

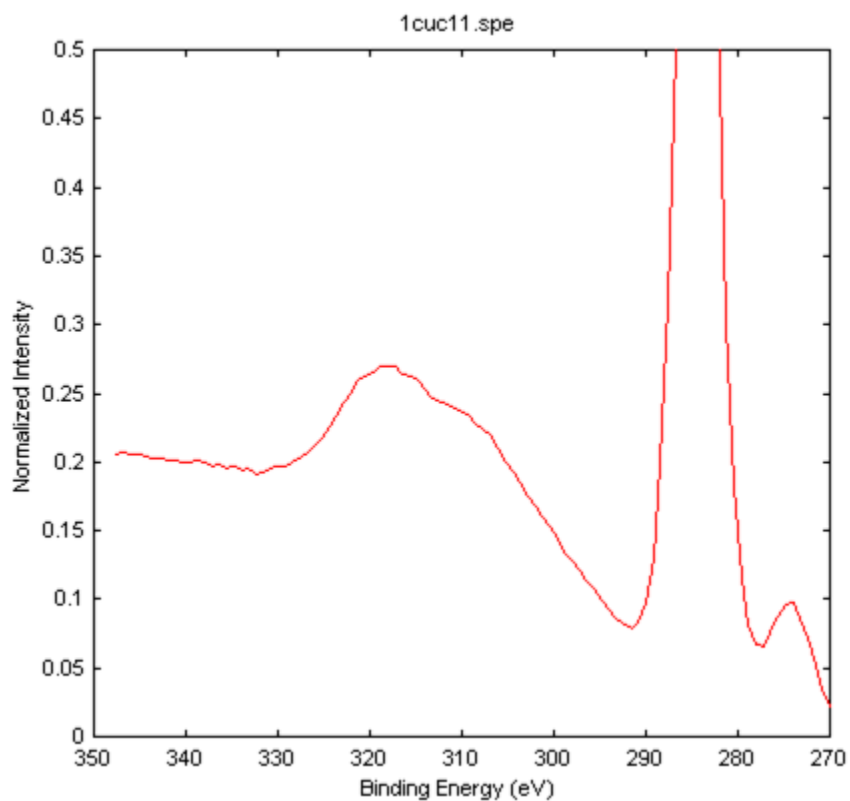


a)

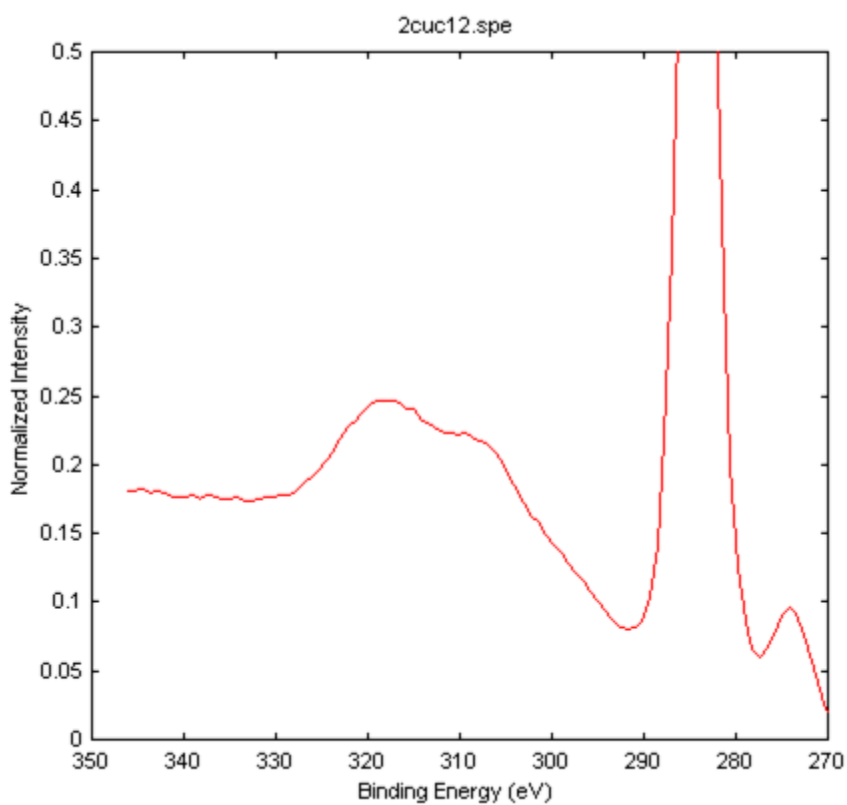


б)

Рисунок Г.10 - Спектры углерода C1s и его сателлита – спектра плазмонных потерь: а) – образец № 2popov (Cu + 20 % НА, обработка в гравитационной мельнице в течение 84 часов) б) – образец № 30cuc (Cu + 30 % НА, обработка в планетарной мельнице в течение 2 часов)



а)



б)

Рисунок Г.11 - Спектры углерода C1s и его сателлита – спектра плазмонных потерь: а) образец № 1сис (Cu+35 % НА, время обработки – 3 ч), б) образец № 2сис (Cu+35 % НА, время обработки – 5 ч)

Итак, исследования, проведенные при помощи РФЭС, показали, что:

1) Увеличение содержания наноалмазных порошков в композите более, чем 20 % приводит к затруднению равномерного распределения упрочняющих частиц в матрице.

2) Увеличение времени обработки позволяет повысить равномерность распределения упрочняющих частиц в матрице

3) Увеличение времени обработки не приводит к снижению алмазной фазы, то есть обработка в планетарной мельнице смеси матричных частиц и наноалмазных частиц не приводит к графитизации последних.

4) Метод РФЭС подтвердил, что обработка в гравитационных мельницах не может привести к получению композиционного материала с наноалмазными упрочняющими частицами, так как даже после обработки в течение 84 часов наноалмазные частицы остаются на поверхности медных матричных частиц.

5) Увеличение содержания наноалмазных упрочняющих частиц приводит к появлению в смеси оксидов меди оксида одновалентной меди (заиси меди) Cu_2O в случае доступа воздуха к обработанному порошку (см. п. 4.1.3).

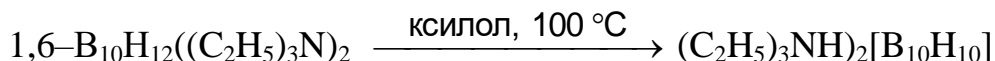
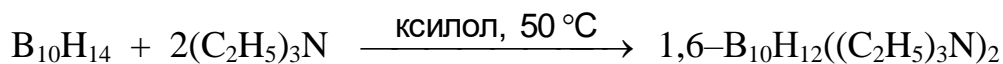
Приложение Д

Структура частиц бороводородных соединений

В качестве упрочняющих частиц или наполнителя для композиционных материалов в последнее время предложено применять бороводородные соединения. В области химии бора исследования проводятся, в основном, для разработки легководорастворимых материалов для лекарств. В процессе синтеза и исследований свойств полученных соединений выяснилось, что среди множества новых материалов встречаются соединения неводорастворимые, пожаробезопасные (температура разложения превышает 500 °C), с плотностью около 1 г/см³. Были проведены исследования по применению таких материалов в композитах. В качестве соединений бора в исследованиях применили следующие соединения: $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$, $((\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH})[\text{CuB}_{10}\text{H}_{10}]$.

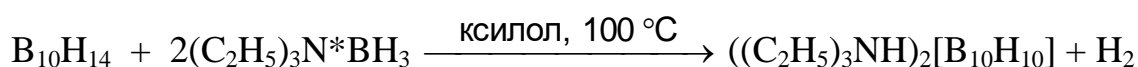
Полиэдрические бороводородные анионы $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ представляют собой замкнутые и выпуклые многогранники с треугольными гранями из атомов бора. Треугольная форма является наиболее предпочтительным фрагментом построения остова полиэдрических бороводородных анионов, так как это обеспечивает максимальное перекрывание В-В-В трехцентровых связей и максимальную делокализацию электронов в полиэдре, стабилизируя тем самым полиэдрическую частицу в целом. Экспериментально установлено, что чем ближе структура борного остова полиэдрического гидроборатного иона к икосаэдру (B_{12}), тем он устойчивее. Наиболее характерными свойствами анионов $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ является их кинетическая стабильность и термическая устойчивость, а также многообразие реакций замещения, позволяющих использовать соединения этих анионов в направленном синтезе веществ с заданными свойствами.

Для синтеза солей клозо-боратных анионов $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ были использованы различные методы. Так, синтез аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ проводили через стадию синтеза 1,6-бис (триэтиламин-декаборана) по схеме:



Выпавший в результате синтеза осадок $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ отфильтровывали, промывали и перекристаллизовывали из горячей воды. Соль $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ получали с выходом по бору 87 %.

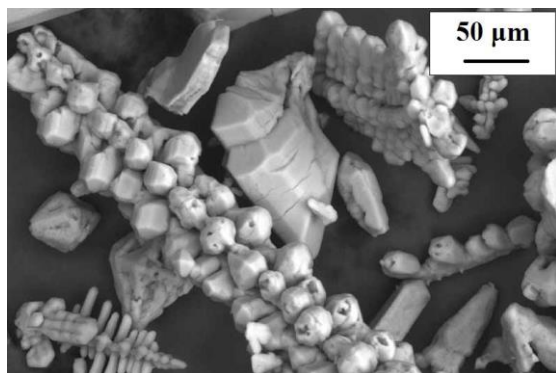
Додекагидро-клозо-додекаборатный анион, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^2$ получали пиролизом раствора декаборана в триэтиламинборане согласно схеме:



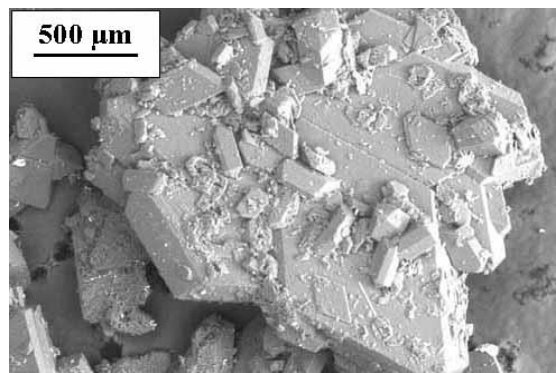
После перекристаллизации из воды выход целевого продукта составил 85 % в расчете на $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.

Алкиламмониевые, тетрафенилфосфониевые и цезиевые соли клозо-боратных анионов $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ и $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ получали из водного раствора соответствующих натриевых солей переосаждением соответствующим галогенидом. Полученные соли высушивали в вакуумном сушильном шкафу ($p=0,05$ Па) при 50°C до полного удаления влаги. Состав солей подтвержден элементным анализом и данными ИК спектроскопии.

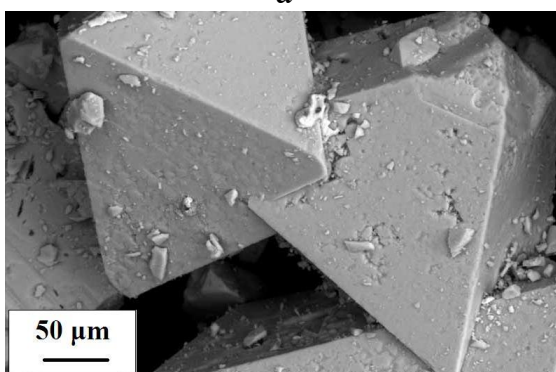
Видно (Рисунок Д.1), что форма и размеры соединений бора могут быть самыми разными, но одно качество их объединяет: все большие кристаллы не являются монолитным прочным материалом, а состоят из более мелких частиц. Такие мелкие частицы были исследованы на сканирующем зондовом микроскопе - наноинденторе «Наноскан» /56/ для определения свойств частицы на наноуровне. Окно сканирования составляло $4,9 \times 4,9 \times 0,3$ мкм. Из Рисунка Д.2 видно, что даже мелкие частицы не являются однородными, а похожи на агломераты еще более мелких частиц. В зависимости от вида соединения эти мелкие частицы могут иметь размеры от нескольких микрон до нанометров. Это было подтверждено исследованием структуры методами просвечивающей электронной микроскопии с нормальной и с малой интенсивностью пучка.



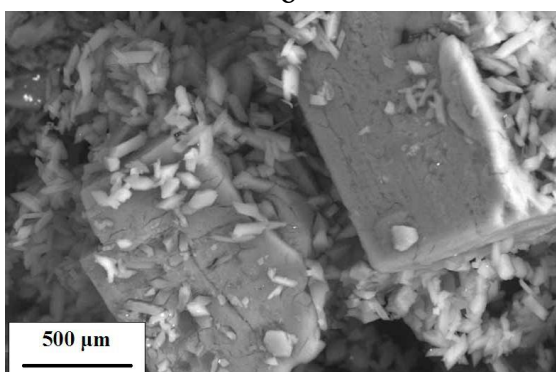
а



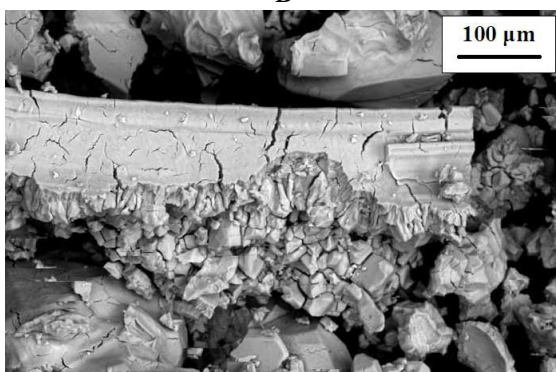
б



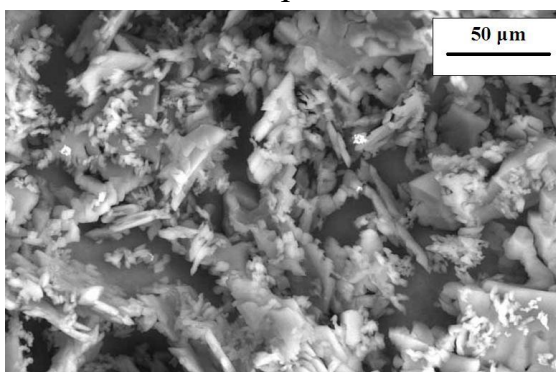
в



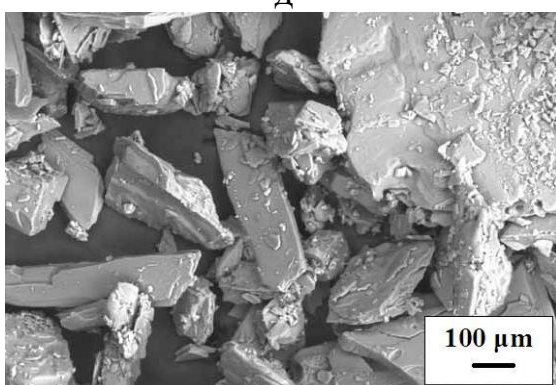
г



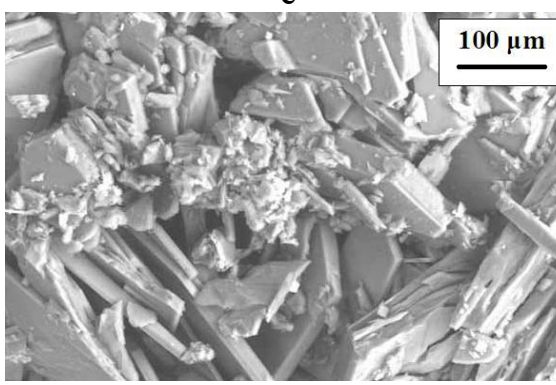
д



е



ж



з

Рисунок Д.1 - Общий вид соединений бора: а) $[(C_2H_5)_3NH]_2B_{10}Cl_{10}$, б) $[(C_6H_5)_4P]_2B_{10}H_{10}$, в) $Cs_2B_{12}H_{12}$, г) $[(C_4H_9)_4N]_2B_{12}H_{12}$, д) $Cs_2B_{10}H_{10}$, е) $[(C_6H_5)_4P]_2B_{12}H_{12}$, ж) $((C_2H_5)_3NH)[CuB_{10}H_{10}]$, з) $[(C_4H_9)_3NH]_2B_{12}H_{12}$

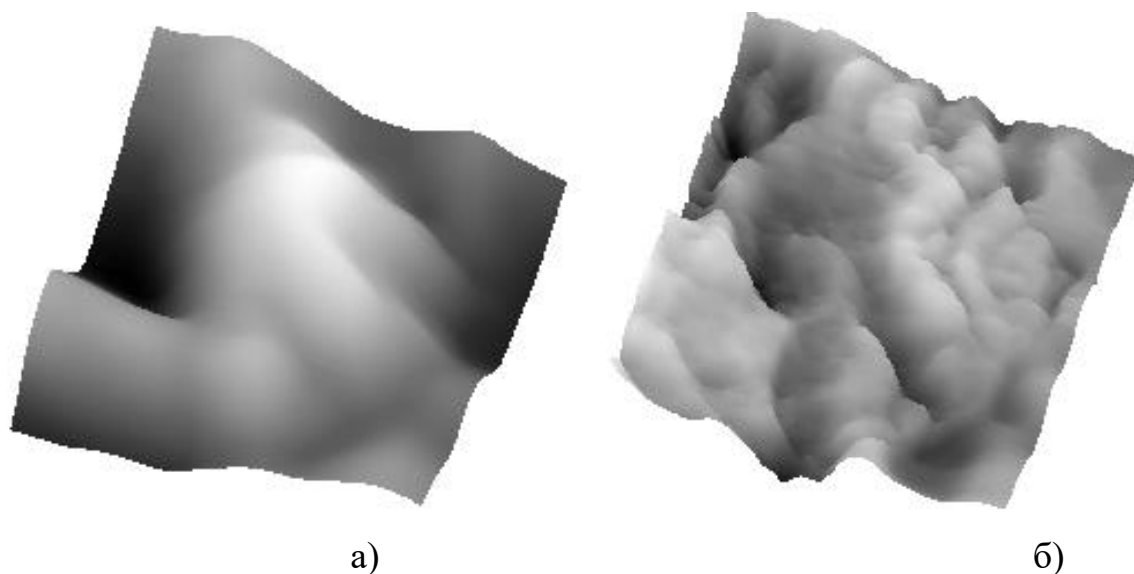
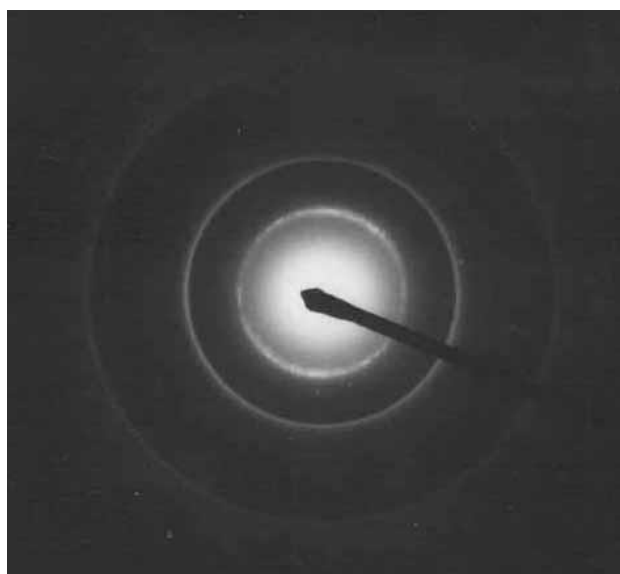


Рисунок Д.2 - Результаты сканирования частицы соединения бора на установке НАНОСКАН: а) рельеф поверхности; б) карта модуля упругости

Образцы для исследования методами просвечивающей (трансмиссионной) микроскопии были приготовлены растиранием в ступке в особочистом этиловом спирте с последующей обработкой суспензии ультразвуком в течение нескольких минут. В результате обработки получилась устойчивая мутно-серая суспензия. Суспензия была нанесена на стандартные микроскопические сеточки, покрытые дырчатой углеродной пленкой, и высушена на воздухе при комнатной температуре.

При изучении материалов с помощью просвечивающего электронного микроскопа проводили анализ электронограмм (Рисунок Д.3), который показал, что исследуемый материал, в основном, имеет кристаллическое строение, однако на некоторых образцах получали картину аморфного материала. Такой материал был исследован с применением специальной методики с экстремально низкими интенсивностями пучка. Исследование показало (Рисунок Д.4), что исходные частицы имеют правильную кристаллическую структуру, которая деградирует до полностью аморфной в течение 30-60 с даже в условиях экстремально низкой интенсивности. По всей видимости, при стандартных условиях наблюдения

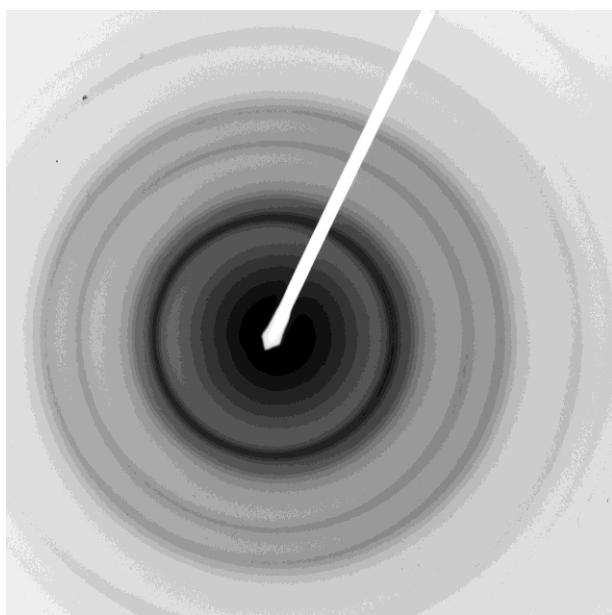
распад кристаллической структуры происходит чрезвычайно быстро, что исключает возможность ее регистрации.



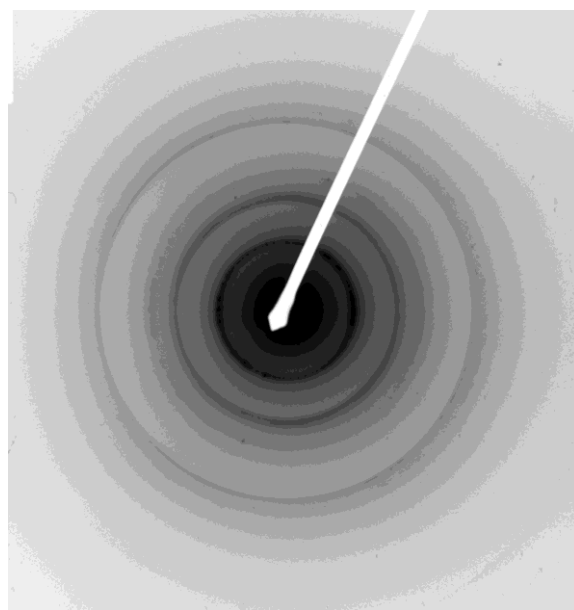
а



б

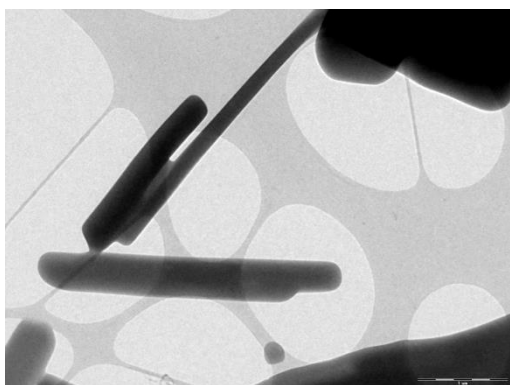


в

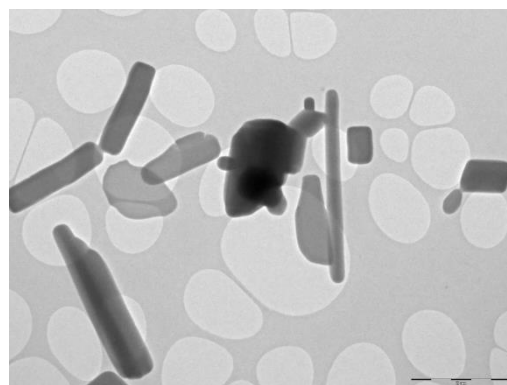


г

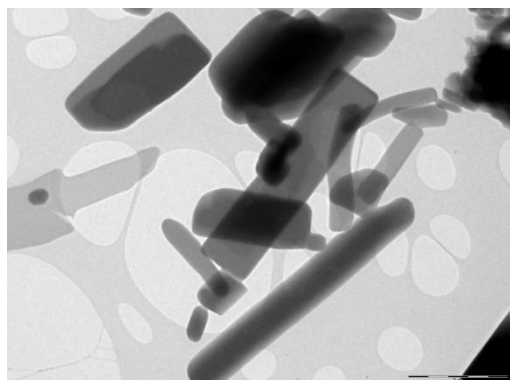
Рисунок Д.3 - Характерные электронограммы синтезированных материалов



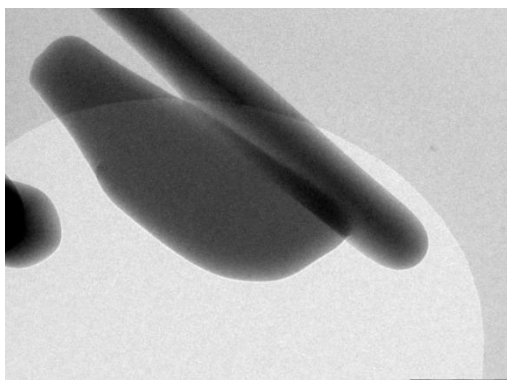
А



Б



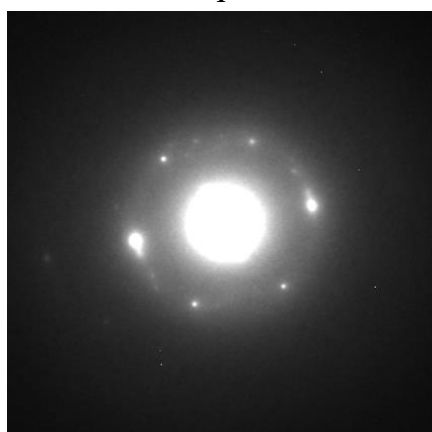
В



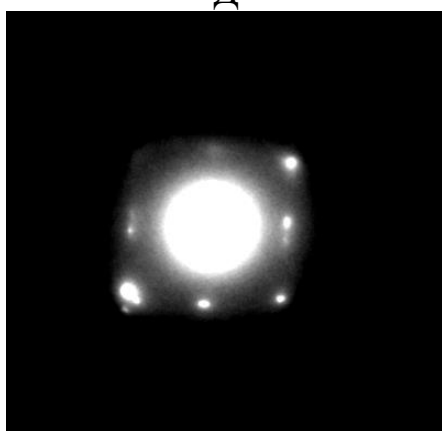
Г



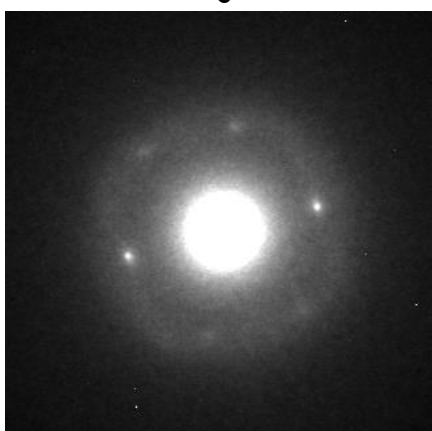
Д



Е

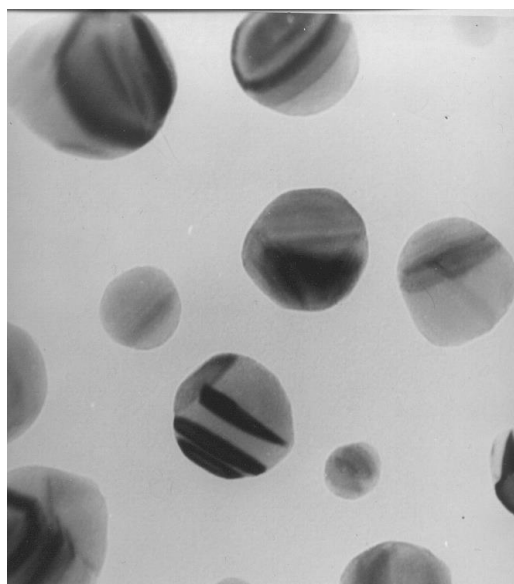


Ж

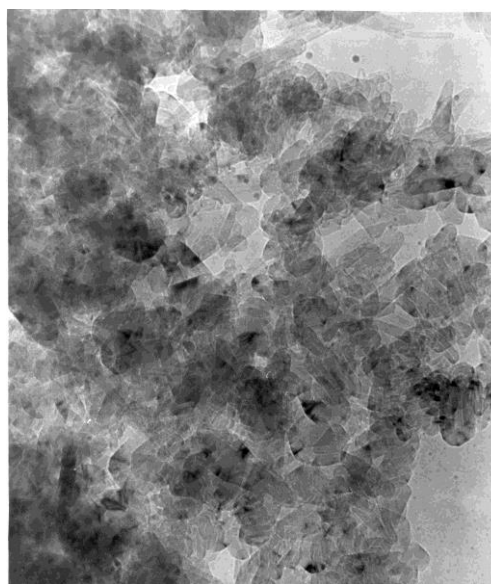


З

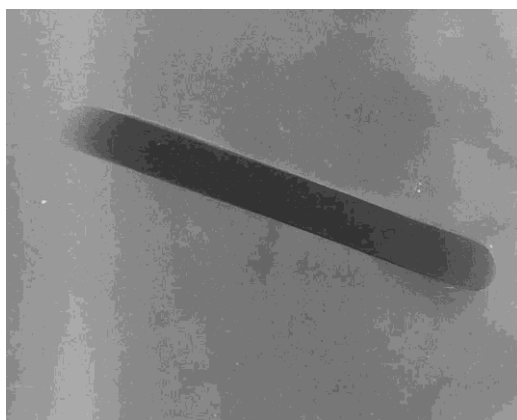
Рисунок Д.4 - Результаты исследований структуры на просвечивающем электронном микроскопе с применением специальной методики с экстремально низкими интенсивностями пучка



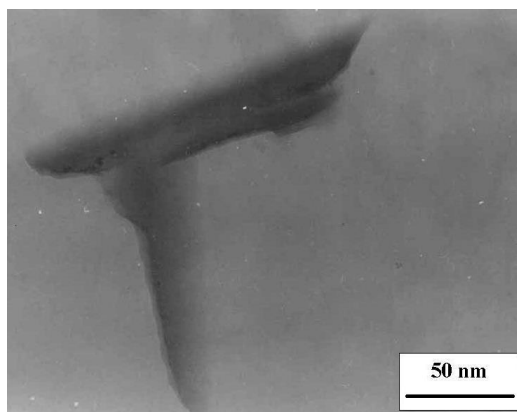
а)



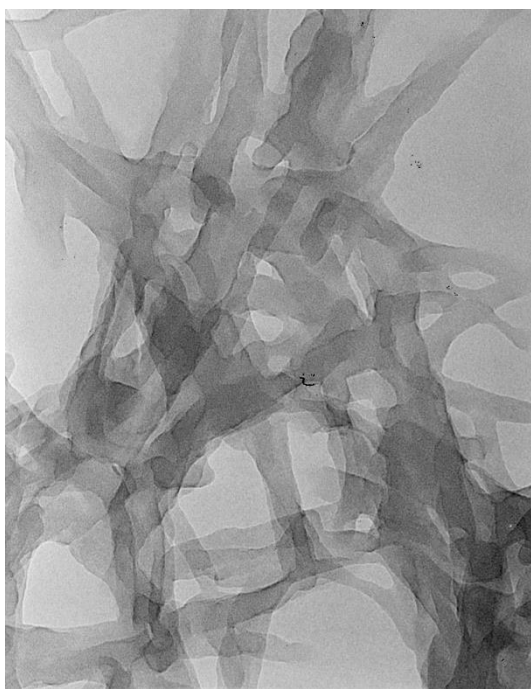
б)



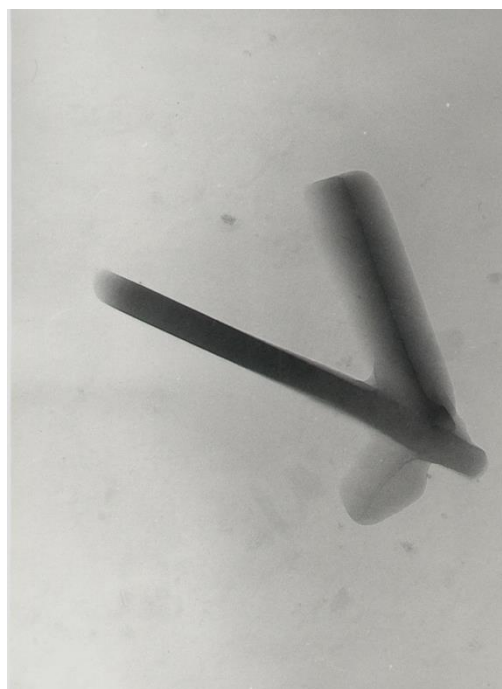
в)



г)



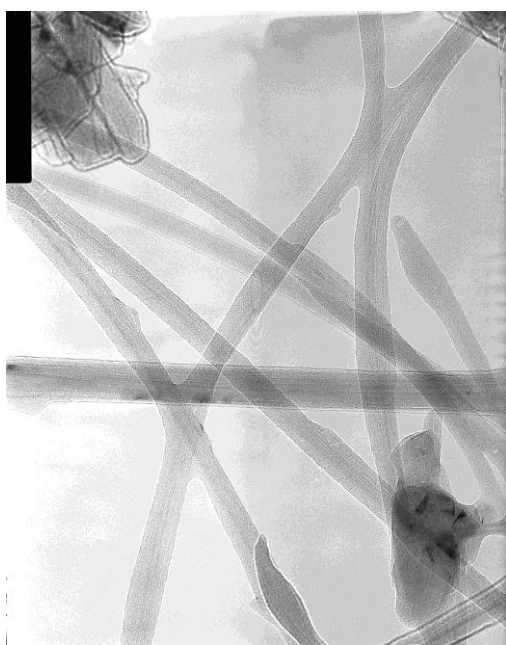
д)



е)

Рисунок Д.5 - Наночастицы бороводородных соединений
а) и б)- порошкообразного типа; в)-е) – стержневого типа

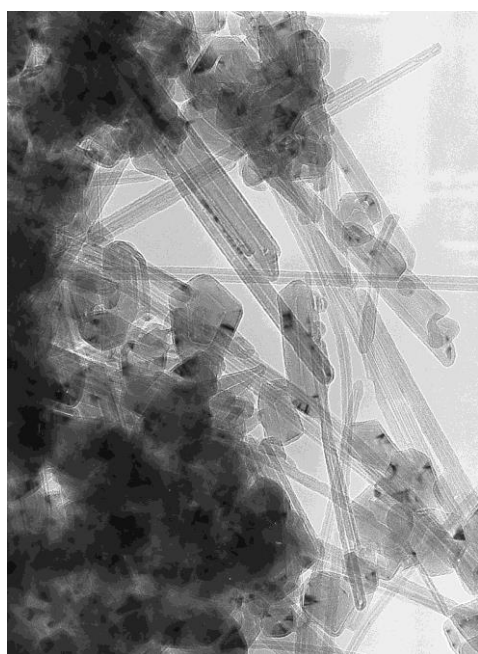
Кроме этого, значительный интерес вызвал тот факт, что в присутствии катализаторов (железо, кобальт, никель, хром) происходит рост нанотрубок и наностержней (Рисунок Д.6). Известен факт существования многочисленных неуглеродных трубок, однако нанотрубки из бороводородных соединений могут вызвать повышенный интерес как материал для упрочнения полимерных материалов, вызванный той легкостью, с которой получают эти нанообъекты.



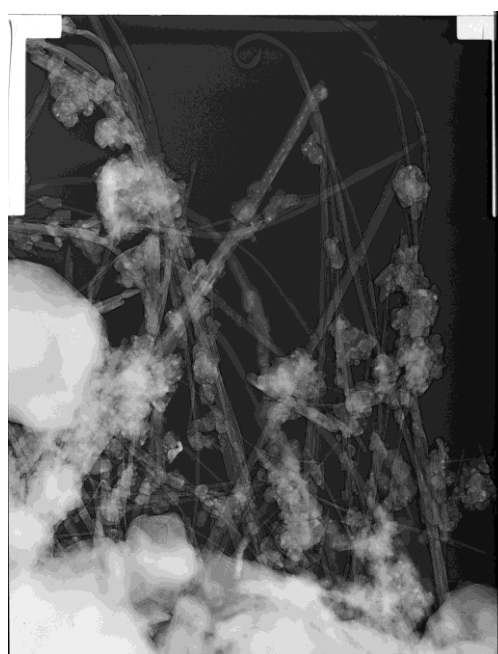
а)



б)

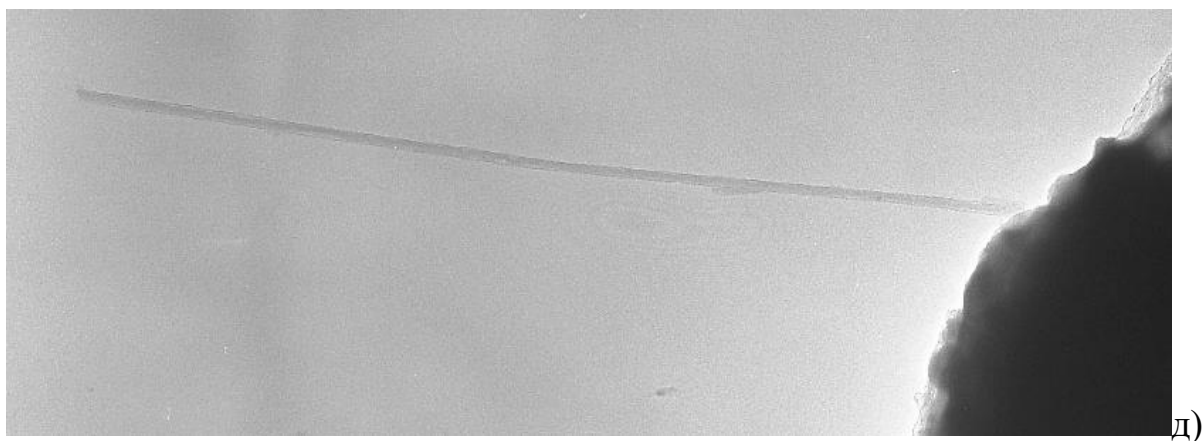


в)



г)

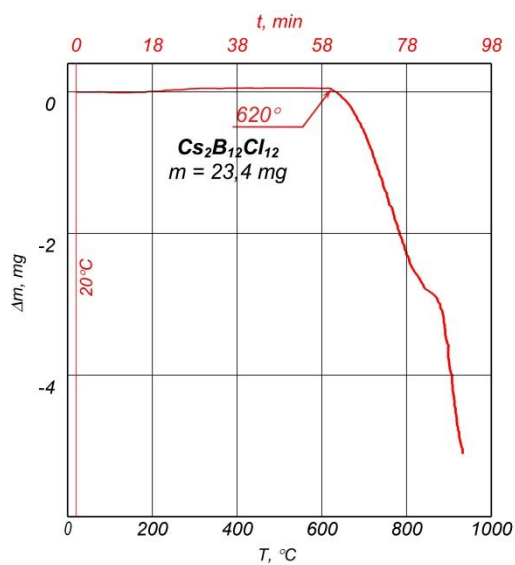
Рисунок Д.6 - Наностержни и нанотрубки из бороводородных соединений



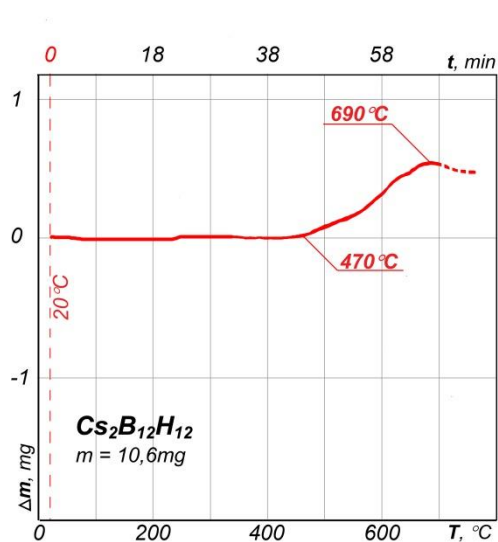
д)

Продолжение Рисунка Д.6

Для определения рабочих температур материала провели его термический анализ в среде аргона и на воздухе. В среде аргона соединения стабильны до 700-800 °С. Зависимость массы материала от температуры нагрева на воздухе для некоторых соединений показана на Рисунке Д.7, откуда видно, что материал остается стабильным до 200-600 °С.

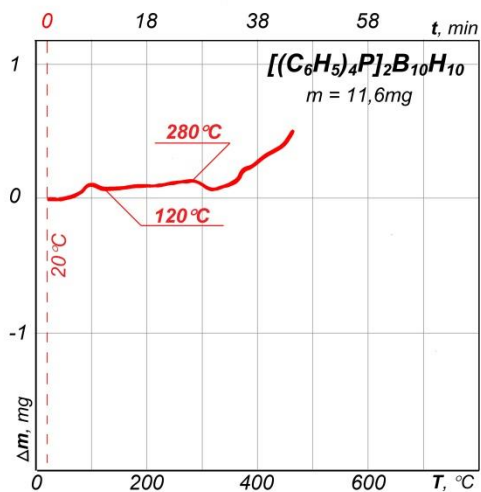


а

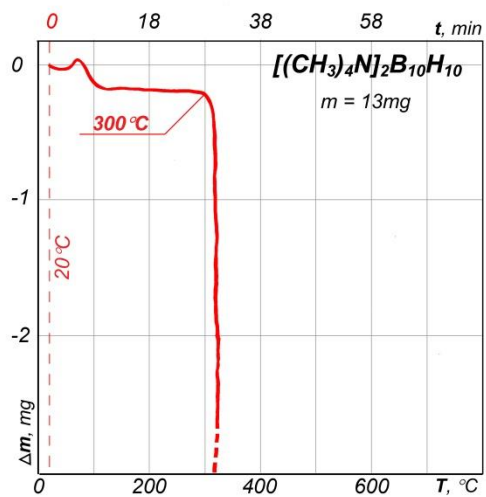


б

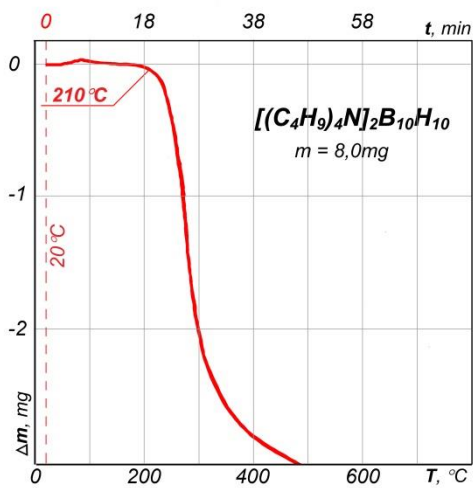
Рисунок Д.7 - Кривые термомассометрии бороводородных соединений



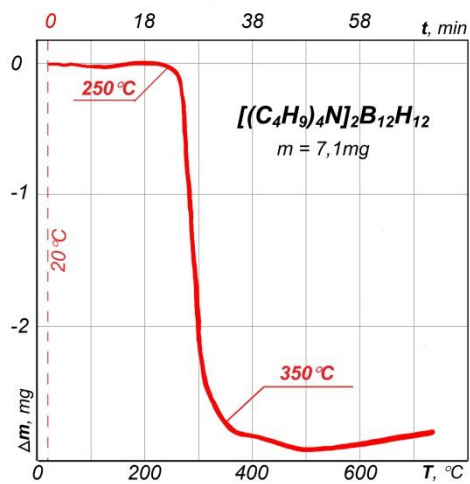
В



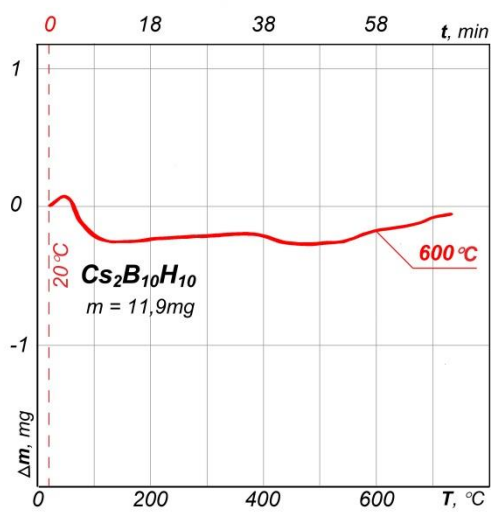
Г



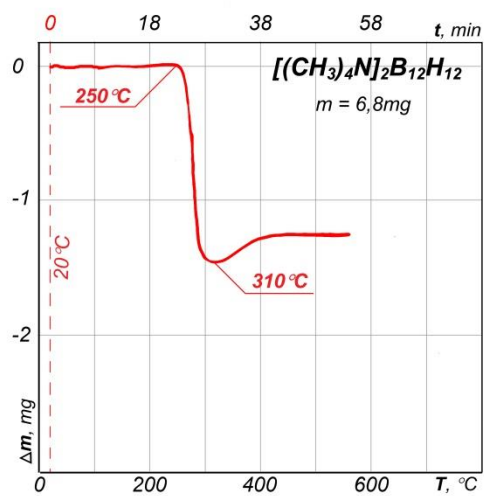
Д



е

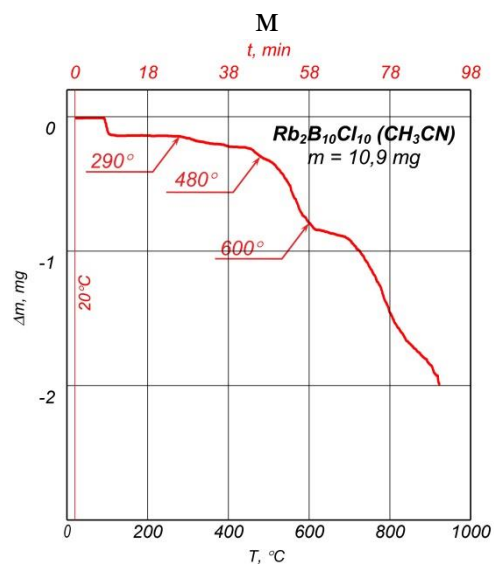
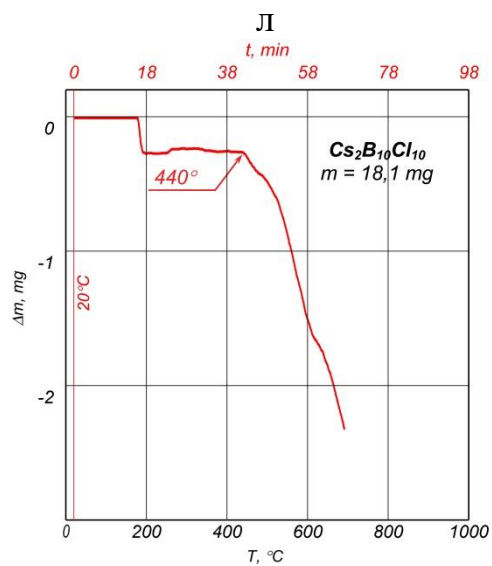
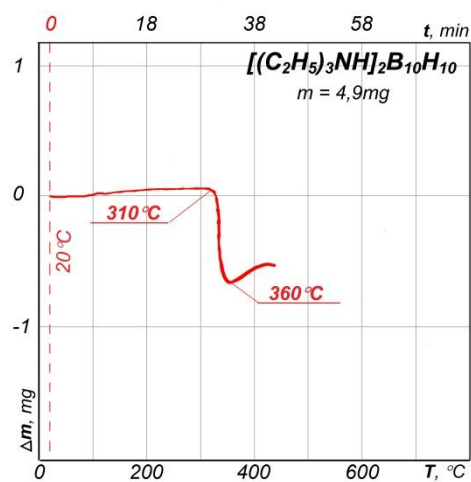
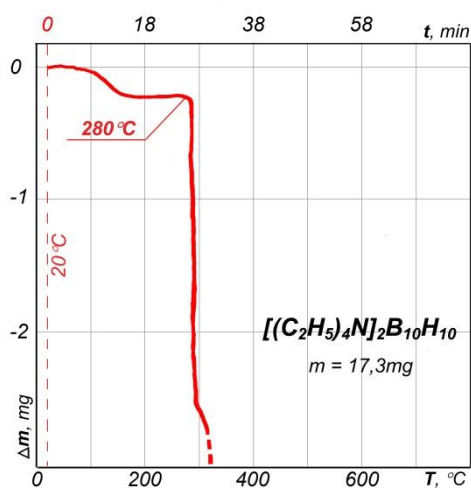
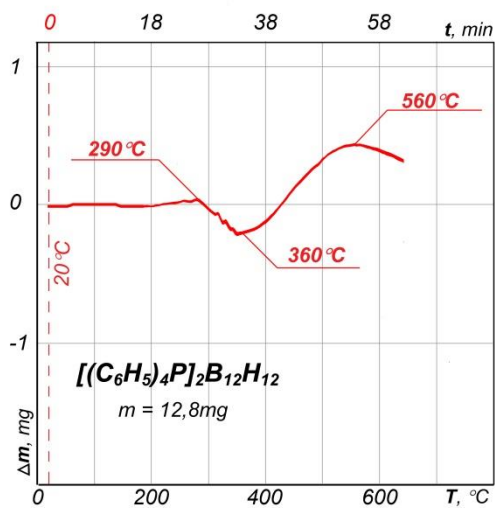
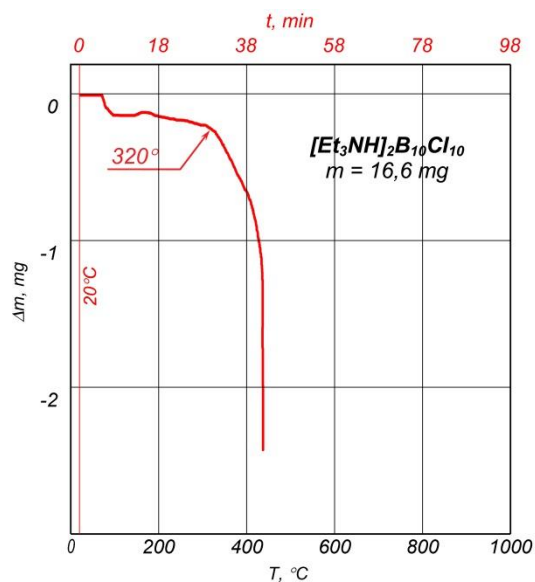


Ж

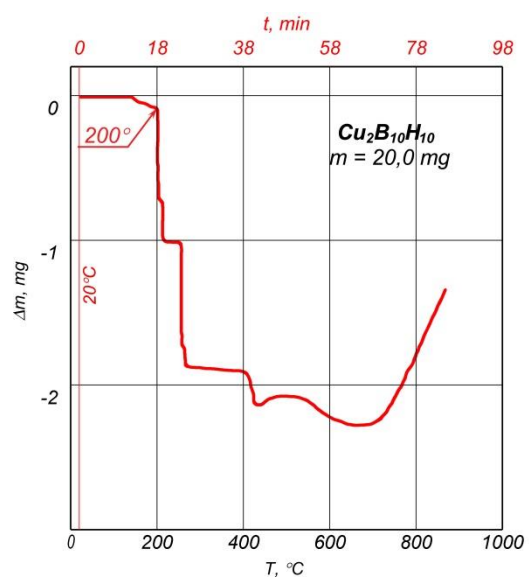


З

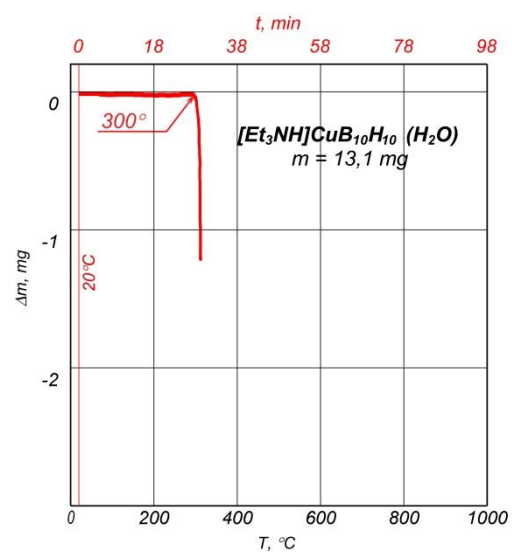
Продолжение Рисунка Д.7



Продолжение Рисунка Д.7



П



Р

Продолжение Рисунка Д.7

Приложение Е

Методика приготовления нанопорошков с применением электровзрыва для получения металломатричных композитов и методика магнитно-импульсного прессования

Е.1 Методика приготовления нанопорошков с применением электровзрыва для получения металломатричных композитов

Нанопорошок Al и Cu получили по методике и на оборудовании Института электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург). Использовали установку для получения нанопорошков методом электрического взрыва проволоки (ЭВП). Этот метод заключается в следующем [Kotov, Yu. Producing Al and Al₂O₃ Nanopowders by Electrical Explosion of Wire / Yu. Kotov, E. Azarkevich, I. beketov, et al. // Key Engineering Materials/ - 1997. – V.132-136. – P.173-176]. При пропускании через проводник импульса тока высокой плотности (10^4 - 10^6 А/мм²), получаемого обычно при разряде конденсаторной батареи, наблюдается взрывное разрушение металла, сопровождаемое вспышкой света, ударной волной и диспергированием металла на частицы размером от десятков микрометров до нанометров.

За счет инерционности расширения металла и высокой скорости ввода энергии (10^{-8} – 10^{-5} с) при ЭВП можно существенно перегревать исходный материал, вводя в проволоку до 3 и более энергий связи ее материала. В результате происходит разлет перегретых паров и кипящих капель. Так как концентрация паров в начале разлета очень высокая, их конденсация идет с предельной скоростью и при постоянно изменяющейся концентрации. Получаемые частицы имеют сферическую форму и успевают достигать размеров $d=50$ - 300 нм, Выполненные ранее исследования показали, что для уменьшения характерного размера частиц d и σ необходимо уменьшать диаметр проволоки D , увеличивать перегрев K материала ($K=W/W_s$, где W -введенная в материал энергия и W_s - энергия сублимации этого материала) и снижать давление окружающего газа. Однако эти меры ведут или к росту энергопотребления или к

снижению производительности, поэтому в каждом конкретном случае расчетным способом находят компромисс между требованиями к порошкам и производительностью их получения.

В связи с высокой активностью образующихся при ЭВП наночастиц при получении нанопорошков металлов в качестве рабочего газа используют нейтральные газы, обычно аргон, из-за его дешевизны и доступности. В этом же газе производят упаковку и консервацию порошка.

Т.к. в порошке отсутствуют частицы микронных размеров, наночастицы эффективно улавливаются двумя циклонами и механическим фильтром. Схема прокачки рабочего газа была следующей: вентилятор-взрывная камера-ловушка - первый циклон - второй циклон - механический фильтр – вентилятор; Бункеры циклонов были снабжены специальными штуцерами для подсоединения сосудов с гексаном, что позволяло консервировать порошок без разгерметизации установки непосредственно в рабочем газе.

Таким методом были получены алюминиевые (Рисунок 3.7) и медные (Рисунок 3.8) нанопорошки. Изготовили в атмосфере аргона и законсервировали гексаном в той же атмосфере несколько партий порошков Al, из которых получили смеси, отличающиеся концентрацией SiC (подготовка частиц карбида кремния описана в главе 1) и размерами частиц Al порошков:

№ 1 – Al с $S=8,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=260 \text{ нм}$, и 20 % мас. SiC на 8 образцов с концентрацией 20 % мас. SiC.

№ 2 – Al с $S=16 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=140 \text{ нм}$, . и 20% мас. SiC на 2 образца.

№ 3 - Al с $S=8,9 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=250 \text{ нм}$, . и 40% мас. SiC на 10 образцов.

№ 4 – Al с $S=15 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=150 \text{ нм}$, . и 40% мас. SiC на 4 образца.

№ 5 - Al с $S=8,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=260 \text{ нм}$, . и 60% мас. SiC на 7 образцов.

№ 6 - Al с $S=14 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=160 \text{ нм}$, . и 60% мас. SiC на 5 образцов

№7 - 80% мас Al ($S=18,5 \text{ м}^2/\text{г}$) и 20% мас. SiC ($S=9,4 \text{ м}^2/\text{г}$) – на 9 образцов;

№8 - 60% мас Al($S=18,5 \text{ м}^2/\text{г}$) и 40% мас. SiC ($S=9,4 \text{ м}^2/\text{г}$) – на 3 образца;

№9 - 40% мас Al($S=18,5 \text{ м}^2/\text{г}$) и 60% мас. SiC ($S=9,4 \text{ м}^2/\text{г}$) – на 3 образца.

№10 - 80% мас Al ($S= 7,8 \text{ м}^2/\text{г}$) и 20% мас. SiC ($S=20 \text{ м}^2/\text{г}$) – на 3 образца;

№11 - 60% мас Al ($S=17,8 \text{ м}^2/\text{г}$) и 40% мас. SiC ($S=20 \text{ м}^2/\text{г}$) – на 3 образца;

№12 - 40% мас Al ($S=17,8 \text{ м}^2/\text{г}$) и 60% мас. SiC ($S=20 \text{ м}^2/\text{г}$) – на 3 образца.

Исследовали также медные порошки с различным диаметром частиц, которые законсервировали гексаном и аттестовали по удельной поверхности и фазовому составу. Также выполнили их ТГ и ДТ анализы и электронную микроскопию. Установлено, что порошки с размером частиц ~ 60 нм содержат не более 1 % окиси меди, по-видимому, Cu_2O , которая не создает сплошного покрытия. Микроскопия порошков (Рисунок 3.8) показала, что они достаточно сильно агломерированы, поскольку скорость закалки частиц в установке, видимо, недостаточна для получения слабо агломерированных металлических порошков.

На основе полученных медных порошков изготовили 3 партии смесей с порошками карбида кремния SiC ($S=11,6 \text{ м}^2/\text{г}$):

№13 Cu с $S=10,3 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=63$ нм и 8,2% мас. SiC – на 6 образцов (эта масса соответствует 20 % объемных SiC);

№14 Cu с $S=9,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=70$ нм и 19,3% мас. SiC – на 4 образца (эта масса соответствует 40 % объемных SiC);

№15 Cu с $S=10 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=67$ нм и 35,3% мас. SiC – на 2 образца (эта масса соответствует 60 % объемных SiC).

№16 Cu с $S=9,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{ВЕТ}}=70$ нм и 35,3% мас. SiC ($S=9,4 \text{ м}^2/\text{г}$) – на 4 образца.

Смеси готовили непосредственно перед прессованием. Сначала в течение часа выполняли диспергирование алюминиевого порошка в 0,2 л гексана на диспергаторе УЗДН-1, затем в него добавляли требуемое количество продиспергированного в гексане порошка SiC. Эту смесь диспергировали с одновременным перемешиванием и испарением гексана в течение 1,5 часов. Полученную сметанообразную массу передавали на компактирование.

Е.2 Методика магнитно-импульсного прессования порошковых смесей ММК

Для прессования порошковых смесей ММК использовали одноосный магнитно-импульсный пресс Института электрофизики УрО РАН. Установка

(Рисунок Е.1) включает следующее оборудование: одноосный магнитно-импульсный пресс 1, вакуумируемые пресс-формы 4, датчик давления 5, генератор импульсных токов 6, блок дегазации 7, пульт управления 8, электронный блок датчика давления 9, цифровой запоминающий осциллограф 10 и персональный компьютер 11.

Основными частями пресса являются плоский спиральный индуктор 2 и механический концентратор 3, заключенные в жесткую О-образную раму, где предусмотрено место для размещения вакуумной камеры с пресс-формой 4 и датчика для измерения импульсного давления 5. Перед прессованием датчик и пресс-форму устанавливают центрированно вдоль оси индукторной системы вплотную к нижней поверхности концентратора. При этом выбор зазоров производится с помощью подъемного механизма, размещенного в нижней части рамы. Таким образом, концентратор, пресс - форма и датчик образуют осесимметричную колонну, вдоль оси которой перемещаются концентратор и пуансоны пресс-формы в ходе прессования. Импульсная сила, сжимающая порошок в пресс-форме, генерируется в результате взаимодействия импульсного магнитного поля индуктора и обращенной к нему проводящей поверхности концентратора. Индукторная система снабжена возвратным механизмом, приводящим концентратор в исходное положение после акта прессования.

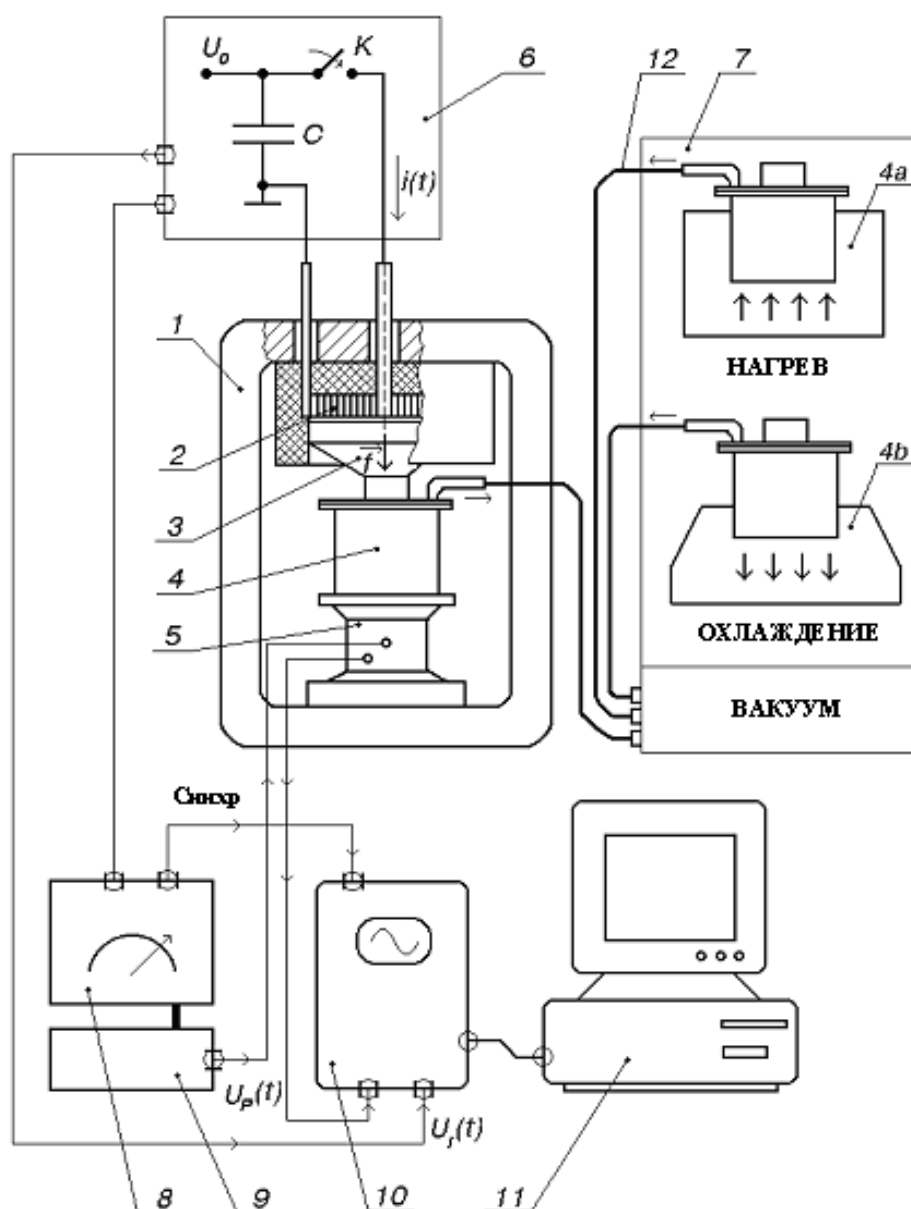
Мощные импульсы тока для питания индуктора генерируются в блоке 6 путем разряда емкостного накопителя энергии C (2400 мкф, 5 кВ) при управляемом включении разрядника K . Амплитуду импульсов тока в рабочих режимах варьировали в пределах 5-60 кА путем управления напряжением заряда накопителя U_0 . Длительность первой полуволны импульса тока зависит от режима работы индуктора и находится в пределах 300-600 мкс. В установке предусмотрено измерение импульсного тока $i(t)$ и импульсного прессующего давления $P(t)$. С помощью соответствующих датчиков информация об этих характеристиках в ходе прессования поступает в виде импульсов напряжения $U_I(t)$ и $U_P(t)$ на цифровой запоминающий осциллограф 10. Амплитуда импульсной прессующей силы на данной установке может достигать 800 кН.

Блок дегазации 7 предназначен для удаления пористых газов и адсорбированных веществ из пресс-форм, заполненных порошком, что осуществляется путем непрерывной вакуумной откачки герметичной камеры с расположенной внутри пресс-формой с возможностью нагрева и охлаждения порошка в диапазоне температур 20-500 С. Камера снабжена переходником, что обеспечивает прессование порошков как в вакууме, так и в атмосфере воздуха.

Пресс-инструмент. В работе применяли пресс-инструмент двух типов. Во-первых, использовали разборные пресс-формы, изготовленные из быстрорежущих сталей. Их матрица, формирующая канал прессования диаметром 15 мм, состоит из трех одинаковых секторов, что создает удобство для извлечения спрессованных образцов. Материалы матрицы и пуансонов позволяют производить дегазацию порошков при температурах до 500 °С без ухудшения механических свойств инструмента, прессование при давлениях до 1,6 ГПа. Подобные режимы являются предельными для многократной эксплуатации инструмента.

Во-вторых, под имеющееся оборудование разработали одноразовую пресс-форму, содержащую однократно используемые цилиндрическую матрицу из стали ст.40 и два пуансона из стали Р18. После прессования порошка полученный образец извлекали путем постепенного стачивания тела матрицы. Данная методика позволила прессовать порошки при давлениях, достигающих 2,7 ГПа. Предельное давление прессования ограничено пластической деформацией пуансонов и их заклиниванием в матрице.

Особенности прессования консервированных порошков. Для предотвращения дополнительного окисления металлических частиц при загрузке порошковых смесей в пресс-форму отработали специальные процедуры для двух вариантов консервирования порошка: гексаном и аргоном. Порошковую смесь в жидком гексане непосредственно после



1-одноосный магнитно-импульсный пресс; 2- индуктор; 3-конденсатор; 4, 4а, 4б - вакуумируемые пресс-формы; 5- датчик давления; 6- генератор импульсных токов; 7- блок дегазации; 8- пульт управления; 9- электронный блок датчика давления; 10 - цифровой запоминающий осциллограф; 11 - персональный компьютер; 12 – гибкие вакуумные шланги

Рисунок Е.1 - Схема компактирования смеси порошков методом импульсного магнитного прессования

приготовления доводили до слаботекучего состояния и укладывали в матрицу. Далее производили герметизацию в камере и откачку испаряющегося гексана форвакуумным насосом. При этом с целью предотвращения пузырькового кипения давление в камере до удаления гексана поддерживали на уровне чуть выше давления его равновесных паров при 20 °С, равного 210 тор. После удаления жидкого гексана давление в камере быстро снижалось, что позволяло включить ее подогрев. Далее порошок разогревали до требуемой температуры в диапазоне 20-300 °С, при которой выдерживали в течение 1 часа. Общее время удаления гексана и дегазации порошка составляло 4-6 час в зависимости от удельной поверхности металлической составляющей порошковой смеси. Импульсное прессование производили при температуре дегазации.

При использовании порошков, консервированных в аргоне, укладку порошка в пресс-форму производили в атмосфере аргона. Для этого использовали герметичный бокс, в котором перед укладкой порошка располагали пресс-формы, вакуумные камеры и необходимый инструмент. Бокс заполняли аргоном, после чего производили процедуру укладки порошка в матрицу. После этого вакуумную камеру с пресс-формой внутри подключали к блоку дегазации и производили обычную газовую дегазацию порошка в течение 2,5 – 4 часа при заданной температуре.

Магнитно-импульсное прессование порошковых смесей ММК. Прессованию подвергали порошковые смеси чистого наноразмерного порошка Al с частицами карбида кремния в трех объемных пропорциях: Al+20%_(об)SiC, Al+40%_(об)SiC, Al+60%_(об)SiC. При этом варьировали температуру прессования в пределах 20-300 °С, производили измерение импульсного давления в процессе сжатия порошка. Также провели эксперименты по прессованию композитной смеси медного нанопорошка (партия № 1) с частицами карбида кремния состава Cu+20%_(об)SiC, Cu+40%_(об)SiC, Cu+60%_(об)SiC. Все группы ММК порошков были консервированы в гексане.

Характеристики некоторых полученных образцов представлены в табл. 3.1. Зарядное напряжение емкостного накопителя энергии (напряжение прессования)

является аппаратным показателем и характеризует интенсивность процессов импульсного воздействия только качественно. Через знак дроби «/» показаны зарядные напряжения накопителя для последовательных актов импульсного воздействия. Первые значения низких напряжений 1,2 кВ означают слабую предварительную подпрессовку порошка. Вторые более высокие значения напряжений, например, 2,8 кВ означают напряжение накопителя для самого процесса прессования. Последующее пониженное напряжение, умноженное на целое число, означает проведение импульсного удара по спрессованному образцу данное число раз. Например, запись «2,8/2,2*2» означает, что порошковый образец прессовали при зарядном напряжении накопителя 2,8 кВ и затем последовательно деформировали два раза импульсными давлениями при зарядном напряжении накопителя 2,2 кВ. Напряжение накопителя для деформации выбирали такими, чтобы амплитуды импульсов давления при деформировании и предшествующем прессовании были одинаковыми. Характерные зависимости импульсов давления от времени для двух режимов прессования даны на рис. 3.13. Спрессованные образцы оценивали по массе, геометрическим размерам и плотности, которую измеряли методом погружения в жидкость.

Исследование спрессованных при разных режимах образцов показывает, что повышение дисперсности составляющего металлического порошка приводит к некоторому снижению плотности прессовки. Кроме того, к снижению относительной плотности прессовок приводит повышение доли карбида кремния в композите. Третьей закономерностью является повышение плотности прессовок с ростом температуры прессования.

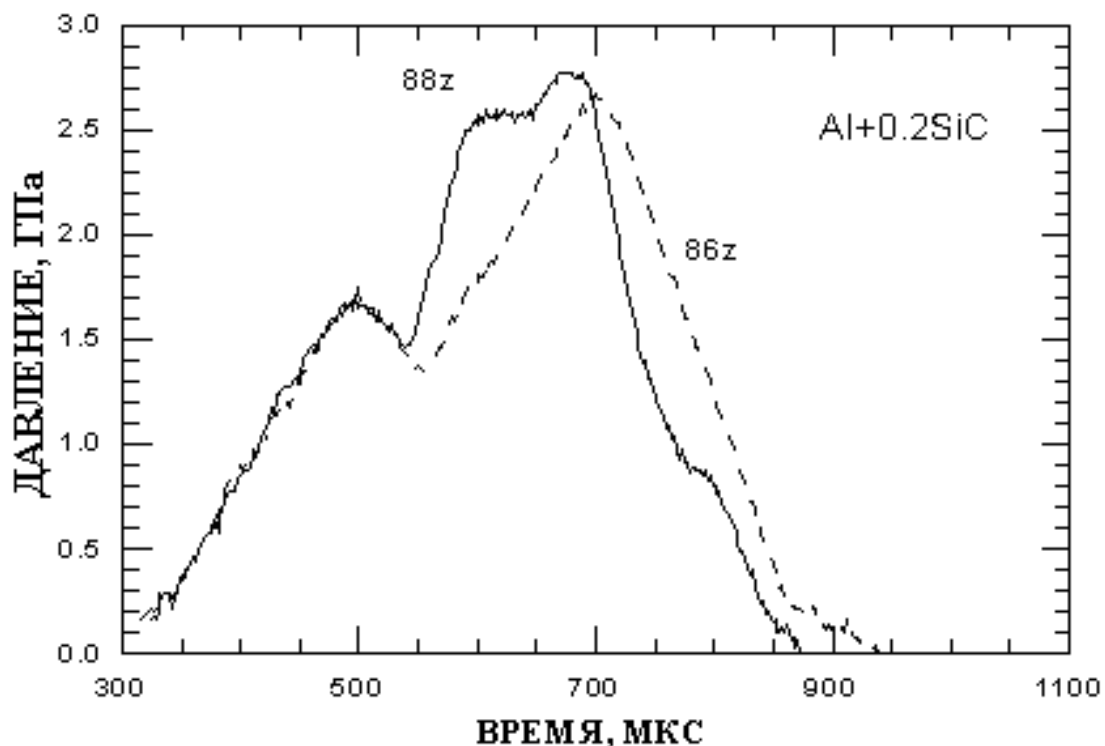


Рисунок Е. 2 - Импульсы давления прессования композита Al+0,2 SiC в двух опытах №86 и 88. Разное поведение кривых с момента времени 550 мкс можно объяснить разным характером деформации одноразовой матрицы

Анализ режимов прессования указывает на то, что однократное воздействие высоким импульсным давлением 2,2-2,3 ГПа в одноразовой матрице по достижимой плотности эквивалентно трехкратному импульсному воздействию более низким давлением 1,2-1,4 ГПа в многоразовой матрице. В многоразовых матрицах воздействие можно повторять многократно, т.е. последовательным деформированием можно повышать плотность материала, тогда как в одноразовой матрице повторение воздействия не целесообразно, оно разрушает образец из-за бочкообразной деформации канала матрицы и собственно образца.

На целесообразность дальнейших экспериментов именно в многоразовых матрицах с многократным деформированием указывает предварительный анализ работы с некоторыми составами композиционных материалов на основе алюминия. Прессование при температуре 200 °С и температуре 300 °С с последующим двойным деформированием приводило практически к одинаковой

плотности образцов. Однако во втором случае имело место значительное вытекание материала (до 25 %) в узкий зазор между каналом матрицы и пуансоном. При однократном воздействии при 300 °С вытекания материала не наблюдали. Это означает, что первичное сжатие порошка импульсным давлением 1,5 ГПа при температуре 300 °С приводит к дополнительному адиабатическому разогреву до температуры плавления, а последующее деформирование выдавливает уже жидкий материал. Кстати при последующем деформировании сжатие материала незначительно, и, следовательно, адиабатический разогрев не должен быть существенным. Проведение большего числа обжатий при первичной температуре порошка 200 °С (до 5 раз) практически не сказывается на плотности прессовки. Эти данные указывают на то, что температура расплавления металлической компоненты композиционного материала на основе алюминия при МИ прессовании давлением 1,5 ГПа достигается при первичной температуре порошка в диапазоне 200-300 °С.

Таблица Е.1 - Характеристики некоторых прессовок металломатричных композитов на основе нанопорошков алюминия и меди, полученных магнитно-импульсным методом

Тип порошка	№ образца	Засыпка:			Напряжение прессования, кВ	Девазация:		Температура прессования, °С	Прессовка:			Плотность, г/см ³ :
		высота, мм	масса, г	Исходная плотность, г/см ³		Т, °С	время, мин.		масса, г	диаметр, мм	толщина, мм	
Cu+20% _(о6) SiC	312z	19,7	11,8	3,33	1,2/2,8/2,2*2	20	120	20	11,816	15,15	9,66	6,898
Cu+20% _(о6) SiC	313z	14,6	10,4	3,93	1,2/2,8/2,2*2	200	120	200	10,404	15,20	7,66	7,567
Cu+20% _(о6) SiC	314z	14,2	11,0	4,32	1,2/2,8/2,2*2	300	120	300	10,989	15,10	8,05	7,668
Cu+40% _(о6) SiC	321z	7,1	4,1	3,18	1,2/2,8	20	120	20	4,074	15,15	7,69	3,003
Cu+40% _(о6) SiC	322z	9,4	4,8	2,92	1,2/2,8	200	120	200	4,810	14,95	6,91	4,894
Cu+40% _(о6) SiC	323z	10,0	6,1	3,45	1,2/2,8	300	120	300	6,127	15,05	7,23	5,761
Cu+60% _(о6) SiC	327z	9,8	4,8	2,70	1,2/2,8/2,2*2	300	120	300	4,825	15,25	5,77	4,791
Al+20% _(о6) SiC2	380z	8,7	2,3	1,45	1,2/2,8	20	240	20	2,304	15,25	4,84	2,683
Al+20% _(о6) SiC2	381z	5,5	1,7	1,75	1,2/2,8	200	240	200	1,747	15,20	4,64	2,747
Al+20% _(о6) SiC2	382z	4,5	1,8	2,18	1,2/2,8	300	240	300	1,770	15,15	4,64	2,773
Al+40% _(о6) SiC2	384z	8,7	2,8	1,74	1,2/2,8	300	320	300	2,768	15,25	5,45	2,846
Al+60% _(о6) SiC2	387z	11,5	3,8	1,81	1,2/2,8	300	290	300	3,808	15,25	7,38	2,875
Al+20% _(о6) SiC3	390z	5,6	1,7	1,62	1,2/2,8	20	210	20	1,654	15,25	3,45	2,651
Al+20% _(о6) SiC3	392z	8,1	1,5	1,03	1,2/2,8	200	225	200	1,516	15,20	3,18	2,671
Al+20% _(о6) SiC3	396z	9,3	1,9	1,15	1,2/2,4	300	265	300	1,908	15,10	3,88	2,755
Al+60% _(о6) SiC3	399z	11,4	2,8	1,36	1,2/2,8	300	250	300	2,789	15,15	5,59	2,794

Al+SiC2 ($S_{yd}(Al)=18,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{yd}(SiC)=9,42 \text{ м}^2/\text{г}$)

Al+SiC3 ($S_{yd}(Al)=17,8 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{yd}(SiC)=20,67 \text{ м}^2/\text{г}$)

Приложение Ж

УТВЕРЖДАЮ



Проректор по научной работе
МГУ им. адм. Г.И.Невельского
д. физ.-мат. наук, проф.

 Букин О.А.

АКТ

испытаний образца на биообрастание

Образец, предоставленный Поповым А.В. (МИСиС, г.Москва), подвергался испытанию на биообрастание выдержкой его в естественной морской среде (б.Федорова, г.Владивосток) в течение летнего сезона 2010 года (с 16.07.2010 г. по 27.10.2010 г. – в течение 103 сут.).

Образец цилиндрической формы ($D = 41$ мм; $h = 9,0$ мм) представляет собой композиционный материал с наноразмерными компонентами для предотвращения биообрастания, содержащий медную матрицу и наноразмерные компоненты.

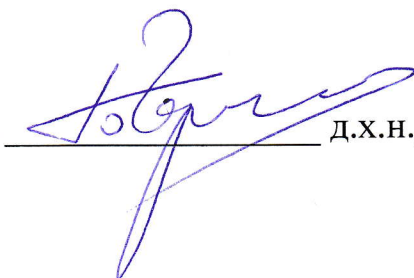
Заключение:

За период испытания образец совершенно не подвергся биообрастанию.

Фотографии результатов испытания прилагаются.

Руководитель работ:

Зав. лабораторией
защиты металлов от коррозии
МГУ им. адм. Г.И.Невельского



д.х.н., проф. Б.Б.Чернов