

на правах рукописи



Хрустов Евгений Николаевич

**ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ
НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, МОЛИБДЕНА И
ВОЛЬФРАМА С РЕГУЛИРУЕМОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ И
СОСТАВОМ**

Специальность 05.02.01. – Материаловедение (металлургия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва - 2007

Работа выполнена на кафедре Высокотемпературных процессов материалов и алмазов
Государственного технологического университета «Московский институт стали и
сплавов»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Дмитрий Иванович Рыжонков

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Алёхин Валентин Павлович

кандидат технических наук, в.н.с.
Секачёв Михаил Алексеевич

Ведущая организация: ФНЦБ ОАО «Раменское приборостроительное
конструкторское бюро»

Защита диссертации состоится 18 октября 2007 г. в 15 часов (аудитория Б-607) на
заседании диссертационного совета Д 212.132.03 Государственного технологического
университета «Московский институт стали и сплавов». Адрес университета: 117936,
Москва, Ленинский проспект, д.4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного технологического
университета «Московский институт стали и сплавов».

Автореферат разослан «____» _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Я.М. Муковский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

На сегодняшний день одним из перспективных направлений развития материаловедения является изучение и использование нового класса материалов – наноразмерных систем. Интерес, проявляемый к наноматериалам, связан, прежде всего, с наблюдаемыми изменениями свойств, обусловленными чрезвычайно малыми размерами составляющих их частиц (менее 100 нм). Применение наноразмерных систем позволяет получить доступ не только к новым технологиям, но и модернизировать существующие технологические процессы. Использование наноматериалов в качестве замены традиционных материалов или в качестве добавок в процессе получения продукта, позволяет изменять функциональные свойства изделий.

Одной из технологий, где возможно эффективное применение наноматериалов, является создание металлокерамических сплавов с требуемыми свойствами, такими как прочность, твёрдость, износостойкость и др. Улучшения этих характеристик можно добиться созданием композиционных материалов, состоящих из наноразмерных керамической и металлической составляющих.

Учитывая интерес к металлоксидным наноматериалам и важность их практического приложения, актуальной является разработка методов получения этих материалов, позволяющих в широком диапазоне регулировать состав и свойства нанопродукта.

Цель работы.

Целью работы являлась разработка метода получения металлоксидных наноразмерных порошков на основе никеля, молибдена, вольфрама и оксида алюминия, позволяющего регулировать в ходе получения дисперсность и состав наноматериала для использования в качестве добавок к СВС-сплавам СТИМ-2 с целью улучшения их механических свойств.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать условия получения кислородсодержащих нанопорошков на основе никеля, молибдена, вольфрама и алюминия с заданным химическим составом и дисперсностью с использованием методов химического диспергирования;

- установить возможность регулирования состава и дисперсности Ni–Al₂O₃, Mo–Al₂O₃, W–Al₂O₃ нанокompозиций разного состава на отдельных этапах их формирования;
- выявить характер влияния добавки оксидной составляющей на свойства металлооксидных нанокompозиций;
- определить эффективность применения полученных наноразмерных материалов в технологиях получения СВС-сплавов для улучшения их механических свойств.

Научная новизна.

Изучены физико-химические закономерности влияния параметров осаждения и условий восстановления на состав и дисперсность Ni–Al₂O₃, Mo–Al₂O₃, W–Al₂O₃ нанокompозиций.

Установлены кинетические закономерности, определены порядок реакции и рассчитаны величины кажущейся энергии активации на стадиях металлизации нанокompозиций различных составов на основе никеля, молибдена, вольфрама.

Впервые показан различный характер влияния добавок оксида алюминия на дисперсность нанокompозиций и период решетки металлических составляющих металлооксидных систем.

Установлены оптимальные режимы получения нанокompозиций для использования при синтезе модифицированных СВС-сплавов СТИМ-2 с повышенной твердостью.

Практическая значимость.

На основании разработанных режимов созданы нанокompозиции для использования в процессах синтеза СВС-сплавов СТИМ-2. Показана эффективность использования полученных наноматериалов для увеличения твердости и уменьшения размера зерна СВС-сплавов.

Основные положения, выносимые на защиту.

Физико-химические закономерности получения двухкомпонентных металлооксидных нанокompозиций на основе никеля, молибдена, вольфрама и оксида алюминия заданных составов и дисперсности химическим методом, включающим осаждение кислородсодержащих соединений из их солей и последующее их

восстановление. Результаты исследования химического и фазового составов, дисперсности нанопорошков в зависимости от количества добавки оксида алюминия и условий восстановления. Результаты применения разработанных наноматериалов при практическом использовании в технологиях СВС.

Апробация работы.

По материалам работы опубликованы четыре статьи в реферируемых журналах. Результаты работы были представлены на: I Всероссийской школе-конференции «Молодые учёные – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность» (Иваново, 26-29 сентября 2005), VII Всероссийской конф. «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Ершово, Моск. обл., 22-24 ноября 2005), Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (4 Ставеровские чтения)» (Красноярск, 28-29 сентября 2006), II Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2007» (Новосибирск, 13-16 марта 2007).

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, включая литературный обзор, и списка цитируемой литературы, состоящего из 112 наименований. Работа изложена на 100 страницах машинописного текста, иллюстрирована 27 рисунками и содержит 16 таблиц.

Содержание работы.

Работа содержит аналитический обзор литературы, где рассмотрены: методы получения металлоксидных наноразмерных материалов, свойства металлоксидных наноконпозиций, области практического применения полученных нанопорошков.

Основными требованиями, предъявляемыми к методам получения наноматериалов являются: возможность получения порошков заданного состава с требуемыми свойствами, возможность регулирования процесса на каждой стадии получения, универсальность, техническая простота, гибкость метода в условиях масштабирования, возможность регулирования свойств промежуточных и конечных продуктов в ходе их формирования.

В приведенном литературном обзоре показано, что выбор варианта метода получения осуществляется на основании конкретных задач по получению наноматериала с заданными свойствами. С точки зрения регулирования свойств в процессе получения, метод химического диспергирования является наиболее перспективным: его достоинствами являются техническая простота, высокая чистота конечных материалов, возможность использования дешёвого промышленного и вторичного сырья и общая экономическая целесообразность. Анализ всех методов, показал, что многостадийность данного метода при правильном соотношении параметров отдельных стадий позволяет точно регулировать характеристики конечного продукта.

Наноразмерные материалы на основе тугоплавких оксидов и металлов уже в настоящее время получили широкое распространение во многих областях и имеют широкую перспективу в будущем для создания функционально-градиентных материалов, износостойких покрытий, катализаторов, топливных элементов.

В методах получения металлоксидных наноконпозиций, описанных в литературных источниках, недостаточно уделяется внимания возможности регулирования свойств нанопродуктов на всех стадиях получения. Следует отметить, что в литературе практически отсутствует информация о структуре получаемых металлоксидных наноматериалов и механизмах их формирования: мало внимания уделено практическому применению получаемых материалов.

Исходные материалы и методика исследования

В качестве исходных материалов для получения использовались: соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марок “чда” и “ч” соответственно; кислоты H_2WO_4 и H_2MoO_4 марки “чда”. Осадителем являлся гидроксид натрия NaOH марки “чда”. Растворителем служила дистиллированная вода. В качестве газа-восстановителя использовался осушенный водород.

Нанопорошки получали методами осаждения и соосаждения из растворов соответствующих солей или пиролизом кислот. Полученные материалы восстанавливали в трубчатой печи при температурах 700-900°C. Осаждение гидроксидов проводили при комнатной температуре и значениях pH равных 7, 9 и 11. Использовали концентрации растворов солей (масс. %): 5, 10, 20.

Кинетические закономерности восстановления исследовали на установке “Sinku-Rico TA-1500” (Япония) в режиме линейного нагрева со скоростью 0,17 °C/с в атмосфере водорода. Масса навесок составляла 60-70 мг, чувствительность весов - $2 \cdot 10^{-9}$ кг.

Погрешность определения массы $\pm 1\%$. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Измерение величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) исследуемых материалов проводили на анализаторе удельной поверхности и пористости «Accusorb 2100» (Франция) по низкотемпературной адсорбции азота. Погрешность измерений величины $S_{\text{уд}}$ не превышала 2%. Морфологию исследуемых материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе “JSM-6700F” фирмы “JEOL” (Япония).

Исследования фазового состава, структуры и дисперсности проводились на рентгеновском дифрактометре «Гайгерфлекс» фирмы «Rigaku» на железном K_α -излучении.

Измерение истинного физического уширения проводили методом аппроксимации и Фурье-анализа, эталоном служила отоженная медь. Расчет среднего размера кристаллитов (D_{HKL}) проводили по формуле Селякова-Шеррера:

$$D_{\text{HKL}} = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \vartheta_{\text{HKL}}}, \quad (1)$$

где λ – длина волны используемого излучения; β – истинное физическое уширение линии исследуемого образца; θ – угол дифракции;

а также по методике, предложенной Селивановым и Смысловым:

$$\overline{A_V} = \frac{4 \cdot A_K \cdot A_\Gamma}{2 \cdot A_\Gamma + \sqrt{A_\Gamma^2 + 9 \cdot A_I^2}}, \quad (2)$$

Размеры A_K и A_Γ находили из экспериментальных данных на основе уширений Коши и Гаусса. Данная модель применима для систем, в которых частицы не имеют внутренних микронапряжений, а форма частиц близка к сферической. Кроме того, по данной методике был проведен расчет распределения ОКР по размерам с использованием оригинальной компьютерной программы по формуле:

$$g(A) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot A \cdot \ln \sigma} \cdot \exp\left(-\frac{\ln^2(A/\mu)}{2 \cdot \ln^2 \sigma}\right), \quad (3)$$

где A – текущий диаметр сферических кристаллитов; μ и σ – медиана и дисперсия распределения, соответственно.

Для исследуемых материалов на основе карбида титана TiC (сплав СТИМ-2), модифицированных нанодисперсными порошками, определяли твердость по Виккерсу на приборе марки “HVS-50” при нагрузке 10 кг (ГОСТ 2999-75). Для определения предела прочности ($\sigma_{\text{изг.}}$) (ГОСТ 2055-43) применяли метод трехточечного изгиба на

универсальной сервогидравлической машине марки “Walter+Bai AG LF-100kN” (Швейцария), предназначенной для проведения испытаний механических свойств.

Регулирование свойств нанокompозиций на основе оксида алюминия в процессе получения

Одной из задач настоящего исследования являлось установление оптимальных параметров получения наноматериалов с точки зрения дисперсности продукта. На формирование структуры и дисперсности нанопорошков, получаемых методом химического диспергирования, оказывают процессы, происходящие в ходе осаждения и металлизации кислородсодержащих композиций.

В работе проведено определение влияния следующих параметров на свойства нанокompозиций: концентрация исходных растворов солей, из которых осаждались гидроксиды, pH реакционной среды, способ отмывки осадка от ионов, температура сушки, температура восстановления, масса восстанавливаемой навески.

На примере нанокompозиций $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (табл. 1) показано влияние условий осаждения на состав и дисперсность получаемых кислородсодержащих нанокompозиций. Наибольшее влияние на величину удельной поверхности оказывают температура сушки осадка и pH осаждения.

На рис.1 представлены кривые металлизации чистых металлов и металлоксидных нанопорошков.

Сравнение влияния условий осаждения на закономерности формирования $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ образцов позволили обнаружить, что при концентрации никеля 54% (рис.1, б) уменьшаются скорости процесса на стадиях удаления структурной воды и восстановления. Можно предположить, что при приблизительно равном соотношении компонентов в ходе соосаждения, образуется совместный гидроксид, который восстанавливается в температурном интервале 370-800°C. Максимальная скорость процесса ($3 \cdot 10^{-8}$ кг/с) фиксируется при 330°C. При этом происходит восстановление NiO , выраженное размытым пиком, что связано с наложением процессов дегидратации никель-алюминиевого гидроксида и восстановления оксида никеля. Установлено, что металлизация образцов, осажденных при pH равным 9, протекает в наиболее узком температурном интервале.

Фиксирующиеся на кинетических кривых пики, соответствующие восстановлению оксидов молибдена до металла в системе $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ (рис.1, д), имеют максимумы, смещенные в сторону низких температур на 60-70°C, по сравнению с металлизацией

молибденовой кислоты (рис.1, в). Также наблюдается уменьшение температурных интервалов процесса металлизации, это дает возможность получения более дисперсных нанопродуктов.

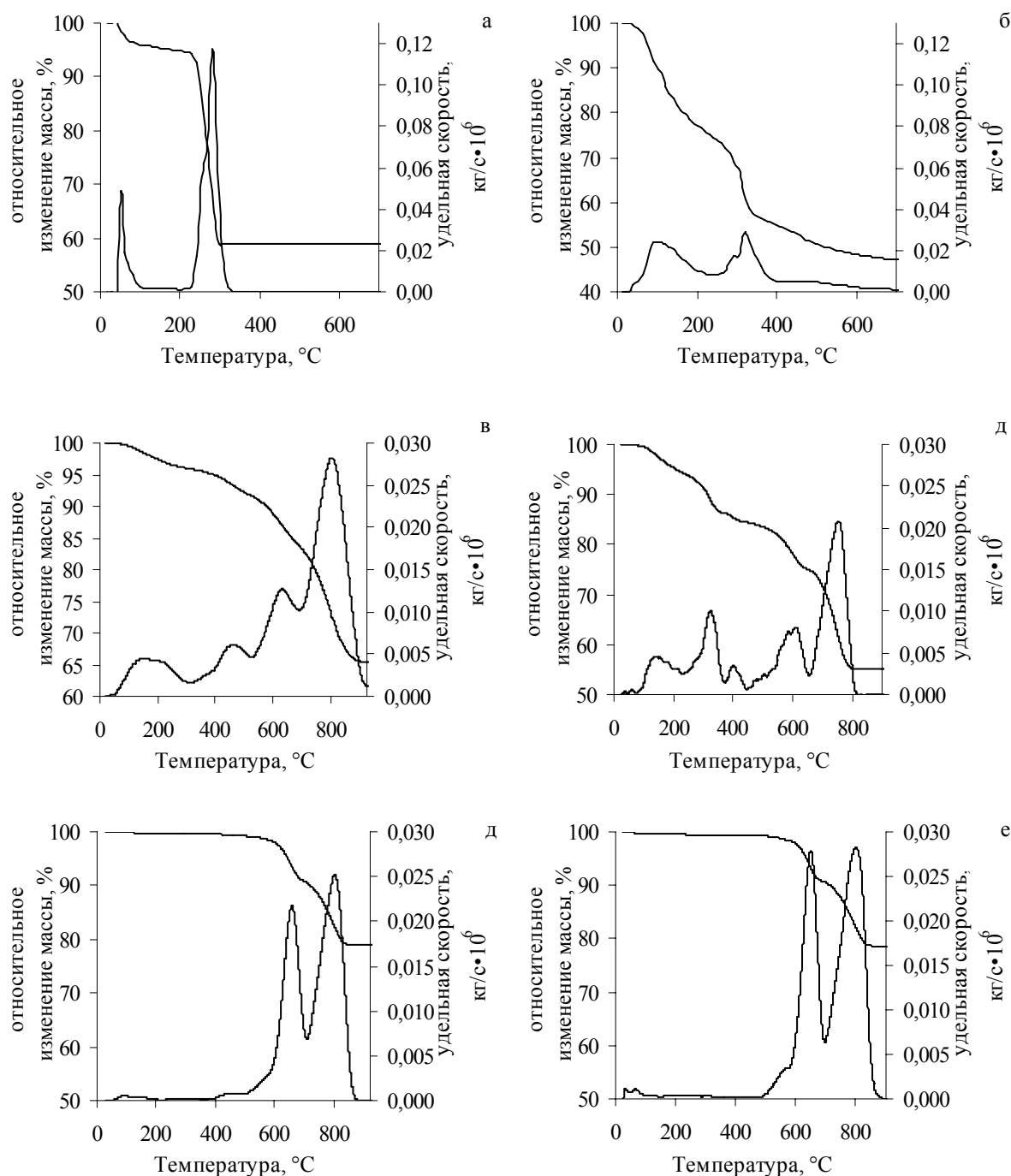
Таблица 1

Влияние условий осаждения на состав и дисперсность никель-алюминиевых кислородсодержащих наноконпозиций.

Образец на состав, масс. %	Условия получения				Фазовый состав	S _{уд.} , м ² /г
	pH	Температура сушки, °C	Способ отмывки	Концентрация растворов, масс. %		
100Ni	9	110	Фильтрация	10	Ni(OH) ₂	75,3
95Ni–5Al ₂ O ₃	9	110	Фильтрация	10	Ni(OH) ₂	93,3
54Ni–46Al ₂ O ₃	7	110	Фильтрация	10	Ni(OH) ₂ AlOOH	71,2
	9	110	Фильтрация	10	Ni(OH) ₂ AlOOH	107
	9	25	Фильтрация	10	Ni(OH) ₂ Al(OH) ₃	40,3
	9	110	Декантация	10	Ni(OH) ₂ AlOOH	80,5
	9	110	Фильтрация	5	Ni(OH) ₂ AlOOH	95,3
	9	110	Фильтрация	20	Ni(OH) ₂ AlOOH	87,4
	11	110	Фильтрация	10	Ni(OH) ₂ AlOOH	90,4
25Ni–75Al ₂ O ₃	9	110	Фильтрация	10	-	235
5Ni–95Al ₂ O ₃	9	110	Фильтрация	10	-	135
100Al ₂ O ₃	9	110	Фильтрация	10	-	257

При металлизации наноконпозиции W-Al₂O₃ наблюдаются более высокие скорости металлизации по сравнению с чистой вольфрамовой кислотой, но смещения температурных интервалов восстановления не наблюдается.

Снижение температуры восстановления в системе Mo–Al₂O₃, возможно, связано с летучестью оксидов молибдена, участвующих в реакции: оксиды молибдена имеют возможность более активно восстанавливаться, оседая на поверхности присутствующего в системе оксида алюминия. В системе W–Al₂O₃ подобной зависимости не наблюдается, поскольку при температуре восстановления 700°C летучесть оксида вольфрама проявляется слабо.



Состав, масс. %: а – 100%Ni; б – 54%Ni–46%Al₂O₃; в – 100%Mo; г – 99%Mo–1%Al₂O₃; д – 100%W; е – 99%W–1%Al₂O₃

Рис. 1. Кривые металлизации металлоксидных наноконпозиций.

Присутствие оксида алюминия в наноконпозиции и его количество определяют кинетические закономерности металлизации наноразмерных систем: в зависимости от состава образца температура достижения максимальной скорости снижается на 20-80°C. В ряде случаев уменьшается температурный интервал восстановления, увеличивается скорость металлизации, что дает возможность получения более дисперсных

наноконпозиций, чем в случае индивидуальных металлических одноконпонентных систем.

Рассчитаны порядок реакции и энергии активации стадии металлизации наноконпозиций с помощью разностно-дифференциального метода. Значения свидетельствуют, что процессы металлизации протекают в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Во всех наноконпозициях при увеличении содержания оксида алюминия наблюдается увеличение значений энергии активации, что говорит об уменьшении влияния диффузионных стадий процесса. Последнее, вероятно, связано с увеличением дисперсности и как следствие менее затрудненной диффузией газообразных реагентов.

Проведенный рентгенофазовый анализ восстановленных наноконпозиций показал присутствие в образцах металлических фаз Ni, Mo, W и оксида алюминия. Следует отметить, что исследование фазового состава осажденных гидроксидов и гидроксидных систем не во всех случаях представлялось возможным из-за высокой дисперсности образцов.

Состав наноконпозиций был выборочно проанализирован методом энергодисперсионной спектроскопии, погрешность анализа составляла до 5%. Анализ показал, что фактические составы образцов близки к заданным и находятся в пределах погрешности метода.

Варьируя различные параметры стадий получения металлоксидных наноконпозиций, можно добиться получения нанопродуктов с заданными свойствами. На рис. 2. представлена схема исследований, по которой осуществлялся последовательный подбор параметров, обеспечивающих получение наноконпозиции состава Ni-Al₂O₃ с максимальной дисперсностью и минимальным распределением частиц по размерам.

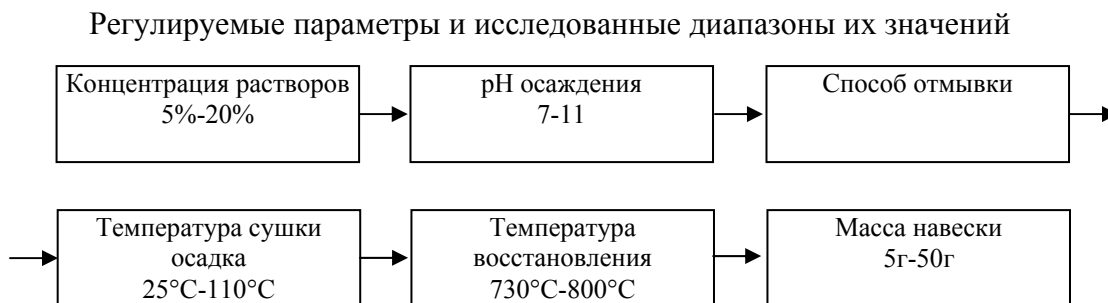


Рис.2. Схема получения наноконпозиций Ni-Al₂O₃.

Влияние количества добавок оксида алюминия и условий формирования на структуру и дисперсность Ni-Al₂O₃, Mo-Al₂O₃ и W-Al₂O₃ нанокomпозиций

Получение металлоксидных нанопорошков является многостадийным процессом, где свойства продукта существенно зависят от условий проведения различных стадий. Добавки оксида алюминия (особенно малые, до 5%) к изученным металлам оказывают существенное влияние на дисперсность нанопорошков.

Из табл. 2, где представлены значения, характеризующие влияние количества добавки Al₂O₃ на период решетки молибдена и вольфрама, измеренные с точностью $\pm 0,0004 \text{ \AA}$, видно, что период решетки молибдена монотонно уменьшается с ростом содержания оксида алюминия в образце, тогда как период решетки вольфрама колеблется в пределах ошибки. Данные результаты, вероятно, связаны с разным влиянием природы металла на закономерности формирования частиц.

Таблица 2

Периоды решетки металлических фаз в зависимости от содержания оксида алюминия в Mo-Al₂O₃ и W-Al₂O₃ нанокomпозициях разного состава.

Содержание оксида алюминия, массовая доля, %	Период решётки, Å	
	Mo	W
0	3,1411	3,1577
0,5	3,1411	3,1580
1	3,1398	3,1577
2	3,1399	3,1582
5	3,1393	3,1581
10	3,1393	3,1584
25	3,1392	3,1582
50	3,1392	3,1580
75	3,1391	3,1580
90	3,1391	-

Согласно расчетам, периоды решеток чистых нанопорошков Ni, Mo и W, полученных химическим методом, меньше характерных для этих металлов в массивном состоянии: 0,35238; 0,31589 и 0,31467 нм, соответственно.

Методами аппроксимации и Фурье-анализа в работе анализировались уширения линий (110) и (220) фаз Mo и W, а также линий (111) и (222) для Ni. Средний размер частиц (связанный со средним размером ОКР - областей когерентного рассеяния) рассчитывался по уширению пиков (110) и (111). Результаты влияния добавки оксида алюминия на размер ОКР металлических составляющих представлены на рис. 3.

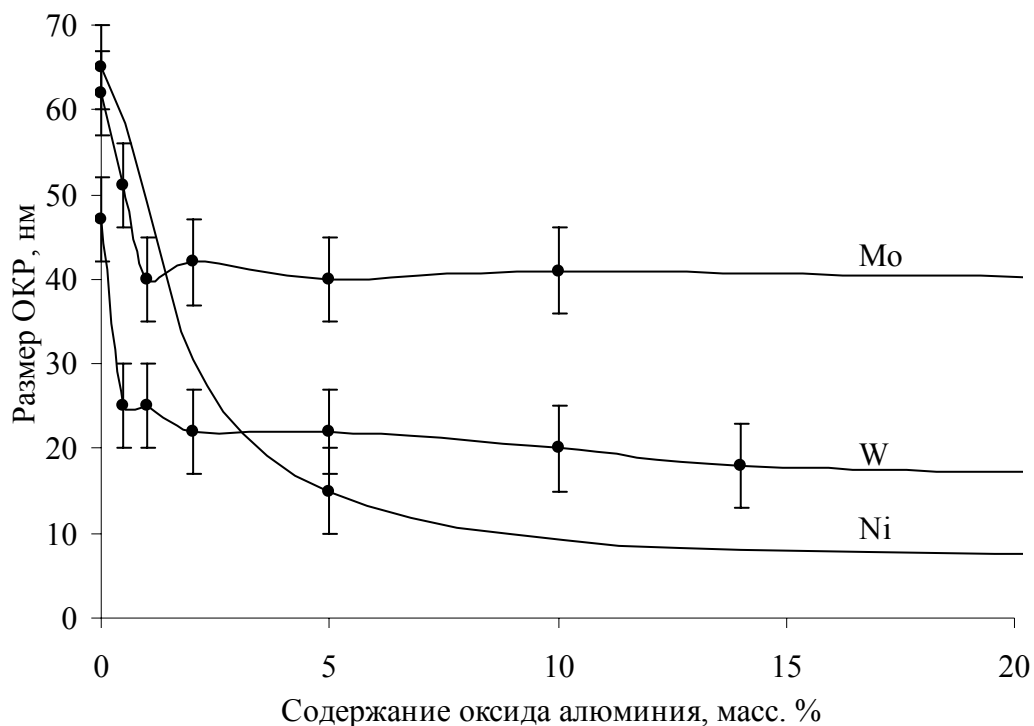
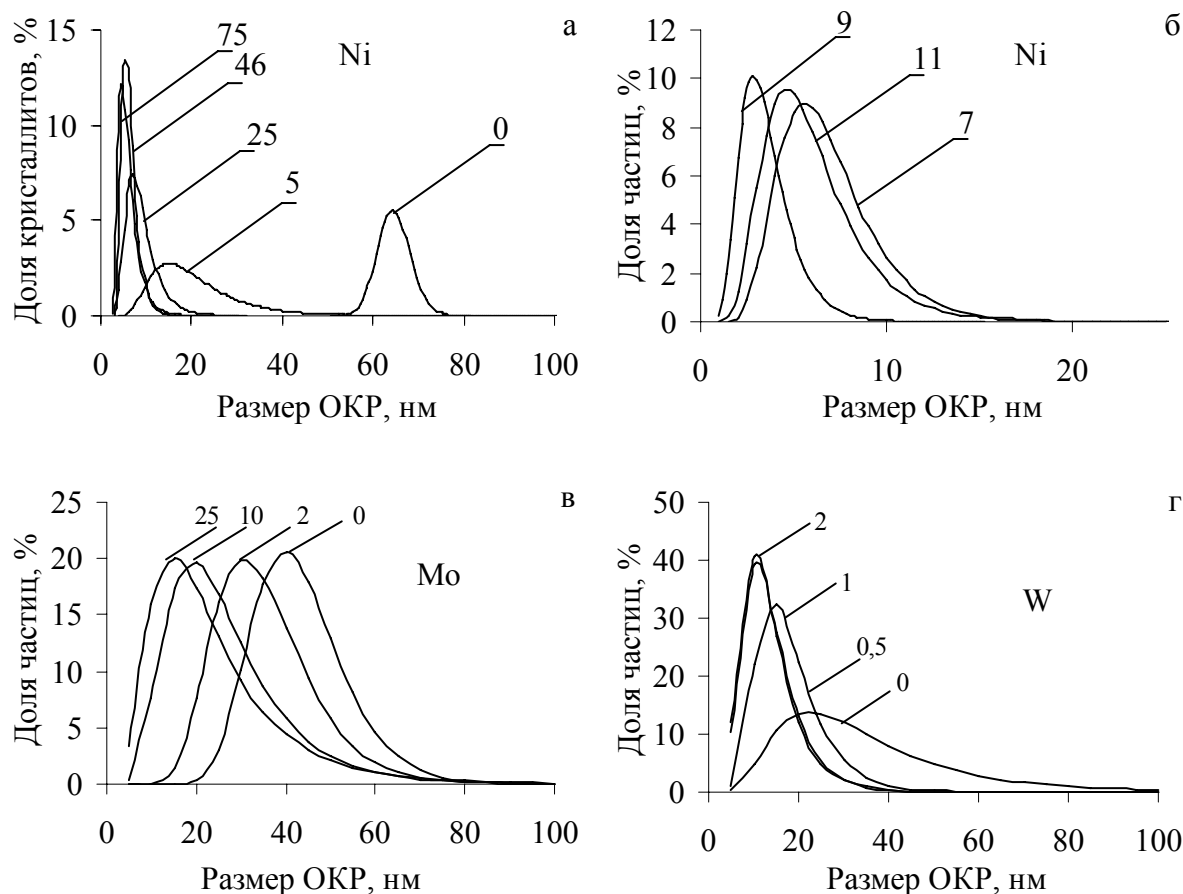


Рис. 3. Средний размер ОКР в зависимости от содержания оксида алюминия в металлоксидных нанопорошках.

Дисперсноупрочняющее влияние оксида алюминия наблюдается уже при малых добавках. Добавка Al_2O_3 в количестве 5% вызывают измельчение частиц W и Mo примерно в 2 раза, а частиц никеля – в 4,5. Оксид алюминия, вероятно, способствует появлению центров зарождения металлической фазы, вследствие чего увеличивается скорость образования зародышей.

Характер распределения кристаллитов по размерам в зависимости от содержания оксида алюминия и условий получения меняется (рис. 4). При увеличении содержания Al_2O_3 распределение размера ОКР металлических составляющих для всех металлоксидных нанокомпозиций сужается и смещается в сторону меньших размеров. Наиболее оптимальным значением pH для получения нанокомпозиции Ni- Al_2O_3 является pH=9, при других значениях нанопорошок становится более полидисперсным.



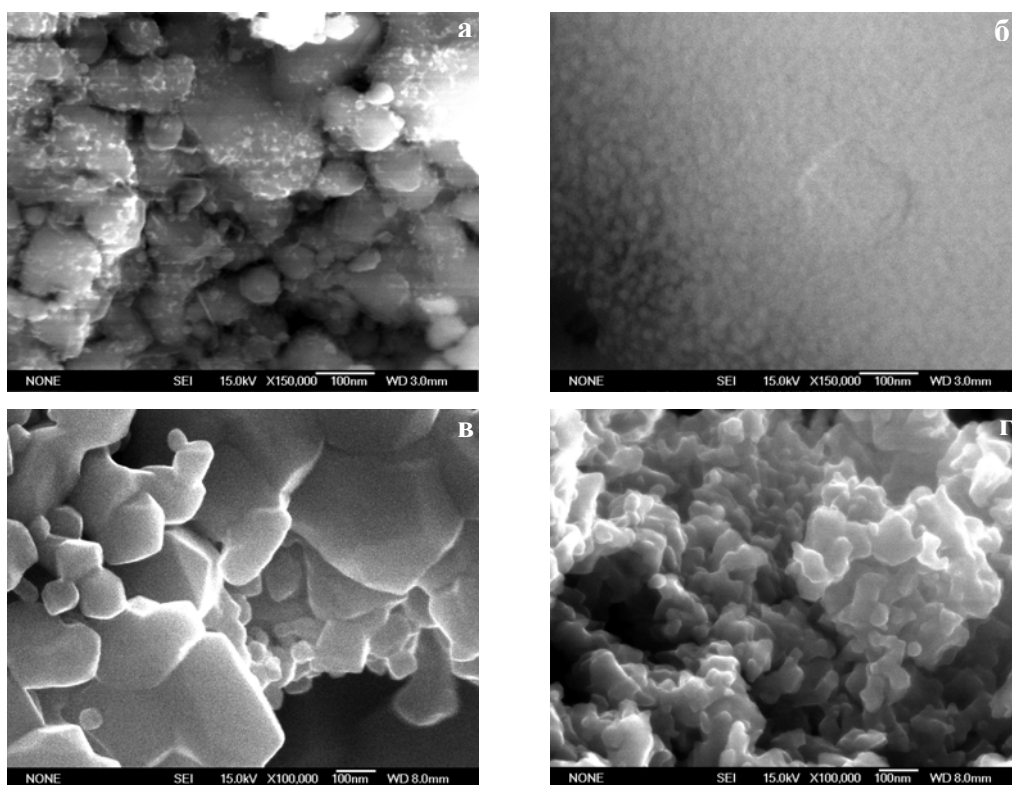
а, в, г – Ni, Mo и W, соответственно, в зависимости от содержания Al_2O_3 , масс. %;
 б – Ni в зависимости от pH осаждения

Рис. 4. Распределение частиц по размерам в зависимости от условий получения и содержания оксида алюминия.

На рис. 5 представлены микрофотографии нанокomпозиций разного состава, подтверждающие диспергирующее действие Al_2O_3 : при увеличении содержания оксида частицы становятся более мелкими и монодисперсными.

В табл. 3 представлены характеристики дисперсности для металлоксидных нанокomпозиций, полученные разными методами. Анализ представленных данных показывает, что нанокomпозиции с большим содержанием оксида алюминия имеют большую удельную поверхность. Это обусловлено сильно развитой поверхностью оксида алюминия. Размеры ОКР, рассчитанные разными методами, дают схожие результаты. Размер частиц по данным микроскопического анализа, больше, чем размер ОКР, что говорит о том, что частица, вероятно, состоит из нескольких ОКР.

Обнаружено явление агрегирования наночастиц. Средние размеры агрегатов, рассчитанные из величины удельной поверхности, превышают в 4-6 раз средний размер частиц, полученный с помощью электронной микроскопии.



Состав, масс. %: а – 95%Ni-5%Al₂O₃; б – 54%Ni-46%Al₂O₃; в – 100%Mo-0%Al₂O₃; г – 99%Mo-1%Al₂O₃

Рис. 5. Микрофотографии изученных нанокomпозиций.

Использование металлоксидных нанокomпозиций в качестве добавок к СВС-сплавам для улучшения их физико-механических свойств

С использованием установленных оптимальных режимов были получены опытные партии металлоксидных нанокomпозиций Mo-Al₂O₃ с содержанием оксида алюминия (масс. %): 0,5, 10, 25 для использования в качестве модифицирующей добавки к СВС-сплаву СТИМ-2. Нанопорошки в количестве 7% об. были добавлены в шихту для получения сплава. Микроструктура сплава СТИМ-2, модифицированного нанодобавками, в сравнении со сплавом без добавок, представлена на рис. 6.

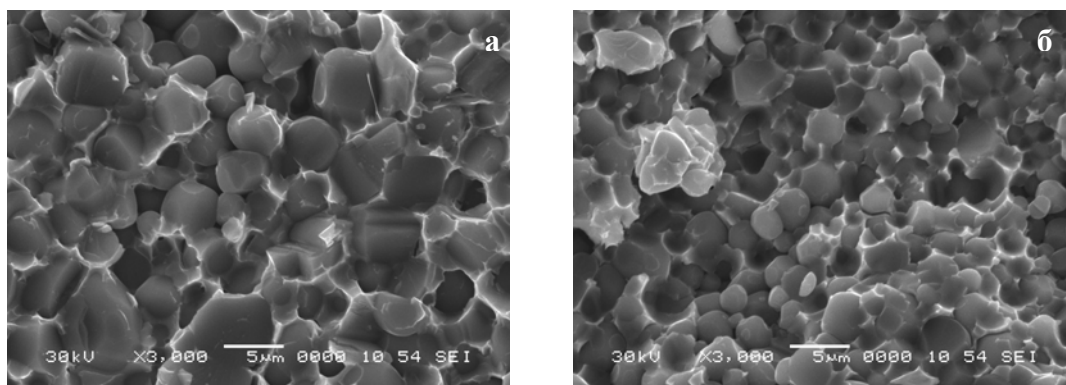
Визуально наблюдается измельчение структуры по сравнению со сплавом без добавок. Механизм влияния на размер зерна в структуре сплава, скорее всего, связан с увеличением скоростей зародышеобразования за счет присутствия в сплаве наночастиц. Нанопорошки, попадая в расплав, увеличивают число центров кристаллизации,

способствуя гетерогенному зародышеобразованию уже на стадии первичного структурообразования.

Таблица 3

Дисперсность изученных наноконпозиций по данным различных методов.

Состав материала, масс. %	Удельная поверхность, м ² /г	Размер агрегатов по данным SEM, нм	Размер ОКР	
			Метод Селякова- Шеррера, нм	Метод Селиванова- Смыслова, нм
100Ni	0,1	-	90	65
95Ni-5Al ₂ O ₃	11,3	-	20	15
75Ni-25Al ₂ O ₃	43,5	-	10	7
54Ni-46Al ₂ O ₃	120	-	7	6
25Ni-75Al ₂ O ₃	106	-	7	5
5Ni-95Al ₂ O ₃	154	-	-	-
100Mo	3,4	-	62	65
99,5Mo-0,5Al ₂ O ₃	3,6	-	51	53
99Mo-1Al ₂ O ₃	5,9	67	40	37
98Mo-2Al ₂ O ₃	7,5	59	42	45
95Mo-5Al ₂ O ₃	12,9	-	40	40
90Mo-10Al ₂ O ₃	21,1	-	41	39
75Mo-25Al ₂ O ₃	47,8	-	40	42
50Mo-50Al ₂ O ₃	90	53	39	43
25Mo-75Al ₂ O ₃	151	-	35	34
10Mo-90Al ₂ O ₃	203	-	31	28
100W	4,5	178	47	46
99,5W-0,5Al ₂ O ₃	5,6	-	25	27
99W-1Al ₂ O ₃	7,8	69	25	24
98W-2Al ₂ O ₃	9,3	60	22	22
95W-5Al ₂ O ₃	14,1	75	22	21
90W-10Al ₂ O ₃	21,2	-	20	19
86W-14Al ₂ O ₃	26,0	-	18	19
75W-25Al ₂ O ₃	43,0	70	17	18
50W-50Al ₂ O ₃	96	-	18	21
25W-75Al ₂ O ₃	139	53	19	21
10W-90Al ₂ O ₃	158	-	17	18



а) без добавки, б) с добавлением 75%Mo-25%Al₂O₃

Рис. 6. Микроструктура сплавов на основе СТИМ-2.

Результаты рентгенофазового анализа сплавов показывают изменение фазового состава сплавов и образование твердого раствора на основе никеля.

В табл. 4 приведены результаты исследований физико-механических характеристик дисперсноупрочненных материалов на основе СТИМ-2. Здесь же приведены значения плотности (ρ) сплавов и среднего размера зерна основной карбидной фазы.

Таблица 4

Свойства сплавов на основе СТИМ-2

Материал	Средний размер зерен, мкм	ρ , г/см ³	$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа	Твердость HV, ГПа
СТИМ-2 без добавок	3,8	5,40	857	13,9
СТИМ-2 + 99,5%Mo-0,5%Al ₂ O ₃	3,0	5,58	824	17,1
СТИМ-2 + 90%Mo-10%Al ₂ O ₃	2,9	5,55	417	16,9
СТИМ-2 + 75%Mo-25%Al ₂ O ₃	2,3	5,50	497	16,5

При введении в исходный сплав нанокompозиций Mo-Al₂O₃ разного состава твердость материала увеличивается, причем наибольшее влияние оказывает добавка нанокompозиции 99,5%Mo-0,5%Al₂O₃. Твердость сплава при этом достигает значения 17,1 ГПа.

Твердость является наиболее важным параметром для создания покрытий по технологии электроискрового легирования, предназначенной для упрочнения и восстановления поверхностей различных деталей машин и инструмента, работающего в

окислительной атмосфере при повышенных температурах. Таким образом, по комплексу изученных свойств, сплав СТИМ-2 с добавкой нанокompозиции $99,5\%Mo-0,5\%Al_2O_3$ является оптимальным для получения твердых покрытий по технологии электроискрового легирования.

Выводы

1. Разработаны методы получения нанокompозиций $Mo-Al_2O_3$, $W-Al_2O_3$ и $Ni-Al_2O_3$ заданного состава восстановлением смесей молибденовой или вольфрамовой кислот с гидроксидом алюминия и соосажденных никель-алюминиевых гидроксидных систем; установлены физико-химические закономерности формирования металлоксидных нанопроductов.

2. На примере $Ni-Al_2O_3$ нанокompозиции изучено влияние pH осаждения, концентраций исходных растворов, температур сушки и восстановления на величину удельной поверхности, размер и форму частиц. Выявлено, что при значении pH соосаждения, равном 9, восстановление протекает в наиболее узком температурном интервале с получением нанокompозиций, характеризующихся минимальным размером частиц.

3. Показан эффект снижения температуры металлизации нанокompозиции $Mo-Al_2O_3$ на $70^\circ C$ по сравнению с чистым молибденом при увеличении содержания Al_2O_3 (до 10%). Выявлено, что количество добавки Al_2O_3 не влияет на температуру металлизации нанокompозиции $W-Al_2O_3$.

4. Установлено явление агрегирования наночастиц на стадии восстановления нанокompозиций. С использованием методов рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и измерений удельной поверхности показано, что размеры агрегатов могут превышать размер частиц в 5 раз.

5. Определены кинетические закономерности, порядок реакции и рассчитаны величины кажущейся энергии активации на стадиях металлизации нанокompозиций $Mo-Al_2O_3$, $W-Al_2O_3$ различных составов. Величина кажущейся энергии активации с увеличением содержания Al_2O_3 возрастает для всех изученных образцов.

6. Выявлено избирательное влияние добавок на значения периода решетки W и Mo в нанокompозициях: увеличение содержания Al_2O_3 в изученных образцах приводит к уменьшению периода решетки молибдена и не изменяет период решетки вольфрама.

7. Установлено диспергирующее влияние добавки оксида алюминия по отношению к металлическим компонентам в нанокompозициях. Небольшие добавки Al_2O_3 (около 5%)

вызывают измельчение частиц W и Mo примерно в 2 раза, а частиц Ni – в 4,5. Показано, что во всех изученных образцах увеличение содержания Al_2O_3 приводит к сужению распределения частиц по размерам и сдвигу максимумов кривых распределения в сторону меньших размеров.

8. Разработаны опытные образцы нанокompозиций Mo- Al_2O_3 и показана эффективность их использования в качестве добавок к СВС-сплавам СТИМ-2: наблюдается увеличение твердости с 13,9 до 17,1 ГПа и уменьшение размера зерна в 1,6 раз.

Список публикаций

1. Хрустов Е.Н. Влияние состава на свойства ультрадисперсных Mo- Al_2O_3 керметов. // Молодые учёные – новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность. I всероссийская школа конференция. Тезисы докладов. – Иваново, 26-29 сентября 2005, с. 192.

2. Хрустов Е.Н., Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Получение наноразмерных Mo- Al_2O_3 керметов методом химического диспергирования. // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: VII Всероссийская конф. Сборник тезисов. – Ершово, Московская обл., 22-24 ноября 2005, с. 85.

3. Хрустов Е.Н., Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, В.А. Арзамасцев. Получение порошковых металлоксидных композиций состава Mo- Al_2O_3 и W- Al_2O_3 методом химического диспергирования. // Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы” (4 Ставеровские чтения). Сборник тезисов докладов, Красноярск, 28-29 сентября 2006, с. 132-134.

4. Сидорова Е.Н., Хрустов Е.Н., Филонов М.Р. Получение и исследование свойств ультрадисперсных кислородсодержащих соединений алюминия. // Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы” (4 Ставеровские чтения). Сборник тезисов докладов, Красноярск, 28-29 сентября 2006, с. 134-135.

5. Сидорова Е.Н., Хрустов Е.Н., Филонов М.Р., Цветкова Е.М. Нанопорошки гидроксида алюминия для защитных покрытий. // Цветные металлы, 2006, № 11, с. 53-55.

6. Филонов М.Р., Хрустов Е.Н., Петржик М.И., Симонов А.С. Влияние добавок наногидроксида Al на свойства защитных керамических покрытий. // Цветные металлы, 2006, № 12, с. 73-75.

7. Хрустов Е.Н., Лёвина В.В., Рыжонков Д.И., Дзидзигури Э.Л. Получение и свойства металлоксидных нанокерметов на основе оксида алюминия. // II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007». Сборник тезисов, Новосибирск, 13-16 марта 2007, с. 403.

8. Хрустов Е.Н., Лёвина В.В., Рыжонков Д.И., Дзидзигури Э.Л. Получение нанопорошков W-Al₂O₃ керметов химическим методом. // Российские нанотехнологии, 2007, т.2, № 3-4, с. 120-123.

9. Хрустов Е.Н., Лёвина В.В., Рыжонков Д.И., Дзидзигури Э.Л. Свойства наноразмерных Mo-Al₂O₃ керметов, полученных химическим методом. // Перспективные материалы, 2007, № 3, с. 68-71.