

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)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

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

Официальные оппоненты: Алексеев Сергей Владимирович, д.т.н., профессор, главный технолог проектного офиса «Новая платформа» АО «Концерн Росэнергоатом»

Винтайкин Борис Евгеньевич, д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры физики МГТУ им. Н.Э. Баумана

Долматов Валерий Юрьевич, доктор технических наук, начальник научно-исследовательской лаборатории В.Ю.Долматова СКТБ «Технолог» (Санкт-Петербург)

Ведущая организация: АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (АО «ВНИИХТ»), 115409 г. Москва, Каширское шоссе, д.33

Защита диссертации состоится 29 марта 2018 года в 15.00 часов в аудитории Б-607 на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049 Москва, Ленинский проспект, 4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049 Москва, Ленинский проспект, 4

Автореферат разослан «_____» декабря 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.132.12,
к.т.н.

Горшенков М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности 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. Исследования в области разработки нанокompозиционных материалов ведутся практически во всех научных центрах. Отличительной особенностью нанопорошков, включая наноалмазы, является их агломерация. Размещение агломератов, обладающих пониженной прочностью, в металлической матрице приводит к снижению прочностных показателей. Именно поэтому весьма актуальны исследования, направленные на разработку композитов с неагломерированными упрочняющими частицами, позволяющими повысить уровень механических характеристик. 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.

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.Адауров, 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 нанокompозитов с порошкообразными (в том числе, с наноалмазными) упрочняющими частицами. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке МОН РФ (соглашение 14.587.21.0030, уникальный идентификатор проекта 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 металломатричных композитов литейными способами;
- разработать способы применения металлических наноматериалов для формирования матрицы металломатричных 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 металломатричных 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 металломатричных 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 финансируемого Министерством образования и науки РФ проекта на тему: «Применение синхротронного излучения для исследования металломатричных нанокompозитов с объемной долей упрочняющих наночастиц от 1 до 40%, полученных по различным технологическим режимам» (соглашение 14.587.21.0030, уникальный идентификатор проекта 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 титана и 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.

Личный вклад автора состоял в постановке целей и задач исследований, выполнения основного объема экспериментальных работ. Автором проведены обработка и анализ полученных результатов, формулировка общих выводов и основных положений, выносимых на защиту.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 285 страницах, состоит из введения, 6 глав, заключения с общими выводами, списка литературы и приложений. Работа включает 33 таблицы, 193 рисунка. Список литературы включает 299 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, а также сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В **Главе 1** Обобщены и проанализированы литературные данные, относящиеся к способам получения и свойствам различных нанопорошков, способам получения композиционных материалов, способам компактирования композиционных материалов.

Глава 2 посвящена исследованию структуры и свойств наночастиц, применяемых для упрочнения металлической матрицы. В работе для упрочнения металлической матрицы применяли наноалмазы, луковичнообразные углеродные наночастицы, частицы карбида кремния, карбида вольфрама, оксида алюминия, бороводородных соединений, оксида кремния в различных формах (кристаллические микрочастицы, аморфные наночастицы, диатомит). Структура и свойства упрочняющих частиц играют значительную роль в формировании композиционного материала, поэтому их изучение является важной частью данной работы.

Для исследований применяли наноалмазы детонационного синтеза. В исходных алмазных наночастицах детонационного синтеза преобладают частицы с правильной монокристаллической структурой (Рисунок 1а), однако значительная часть частиц содержит различные дефекты кристаллического строения: двойники с плоскостью двойникования {111}; большеугловые границы, как при встрече различных двойников, так и между блоками (Рисунок 1б) и т.п. Первичные наноалмазные частицы размером 4-6 нм объединены в агломераты (Рисунок 1в), размер которых может достигать нескольких миллиметров.

Наноалмазы при термической обработке в вакууме претерпевают превращение в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН). Для выяснения некоторых аспектов

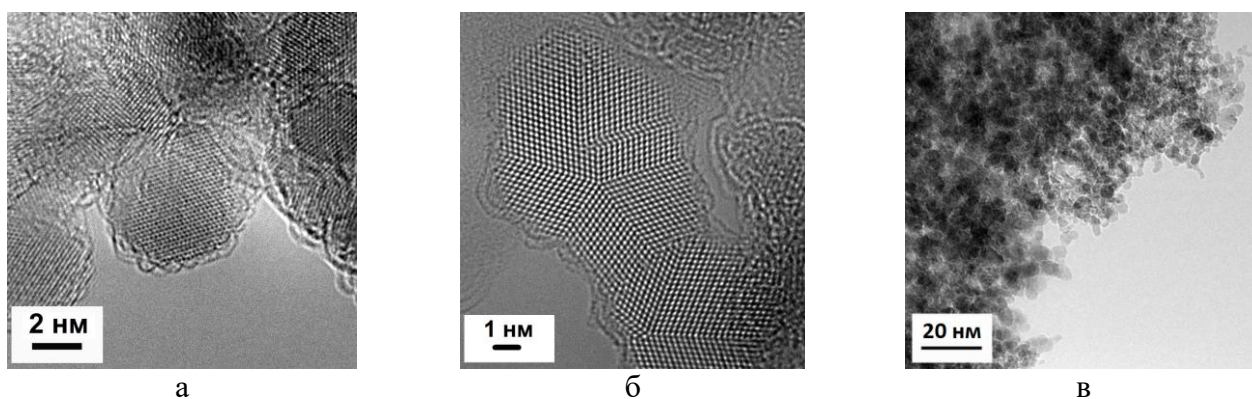


Рисунок 1 - Алмазные наночастицы: а, б – первичные наноалмазные частицы; в – агломерат

трансформации наноалмазов в ЛУН провели отжиги в интервале температур 800 - 2000 °С в течение одного часа в вакууме 10^{-5} торр. Исследование порошков после термической обработки проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (результаты представлены на Рисунках 2-5), а также методами прямого разрешения кристаллической решетки, нанодифракции и EELS - Electron Energy Loss Spectroscopy (спектроскопия характеристических потерь энергии электронами) на просвечивающих электронных микроскопах. Исследования зависимости относительной доли sp^3 -связанных атомов от температуры обработки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) подтвердили полученные данные (Таблица 1).

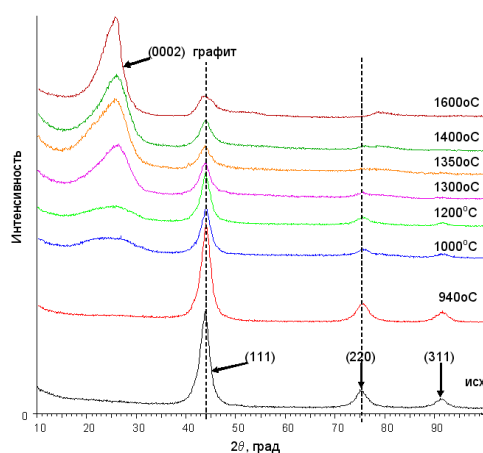


Рисунок 2 - Дифрактограммы исходных наноалмазных порошков и продуктов отжига при температурах 940–1600 °С

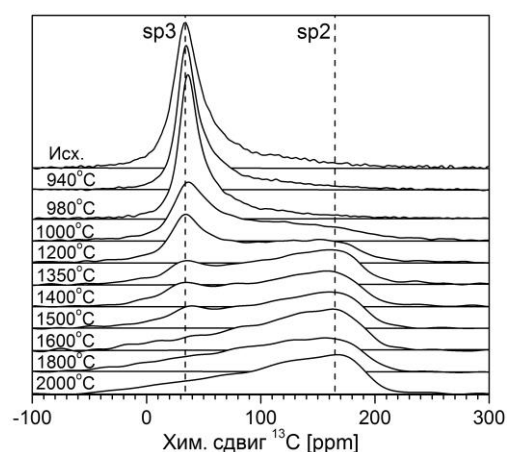


Рисунок 3 - Статические спектры ЯМР ^{13}C в исходном образце и после отжига при температурах от 940 до 2000 °С

Существуют различные предположения о протекании процессов трансформации наноалмазов в ЛУН. В работе предлагается следующая схема. В исходном состоянии все наночастицы объединены в агломераты (Рисунок ба). При нагреве вначале претерпевают превращение наноалмазные частицы, которые находятся на поверхности агломерата (Рисунок бб). Это происходит, по-видимому, по нескольким причинам. Во-первых, энергетическое состояние поверхности частиц, расположенных в наружных слоях агломерата (той части поверхности, которая обращена в сторону от агломерата и не контактирует с внутренними частицами), отличается от энергетического состояния поверхности частиц, расположенных в глубине агломерата. Во-вторых, для начала процесса трансформации необходим «центр кристаллизации». Таким центром может выступить слой аморфного углерода, который образуется на поверхности частиц, находящихся в наружных слоях. Превращение отдельной наноалмазной частицы в ЛУН протекает за очень короткое время.

Затем, при дальнейшем нагреве, трансформации подвергаются наноалмазные частицы, находящиеся в следующих по глубине слоях (в этом случае «центром кристаллизации» может служить граница сопряжения вновь образованной ЛУН с наноалмазом), и так далее, пока весь агломерат не претерпит превращение (Рисунок 6в). Это означает, что в промежуточном состоянии агломерат состоит из алмазной сердцевинки, покрытой слоем луковичнообразных углеродных наночастиц. Все полученные результаты подтверждают такую схему трансформации, в том числе и просвечивающая электронная микроскопия (Рисунок 7).

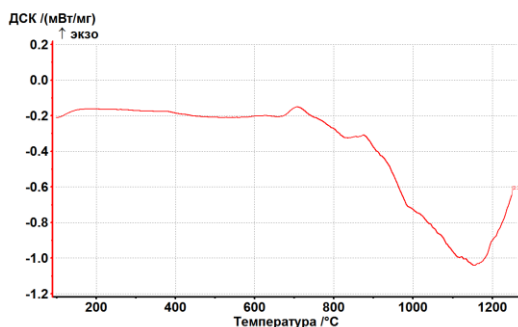


Рисунок 4 - Кривая ДСК, полученная при анализе порошков наноалмазов

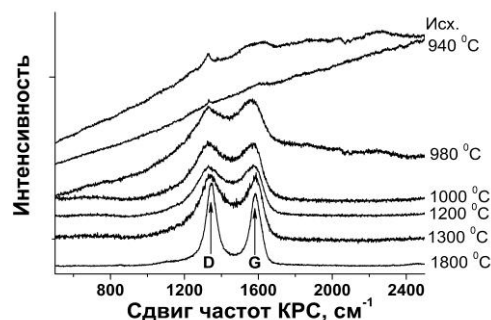


Рисунок 5 - Спектры КРС исходных и отожжённых порошков наноалмазов

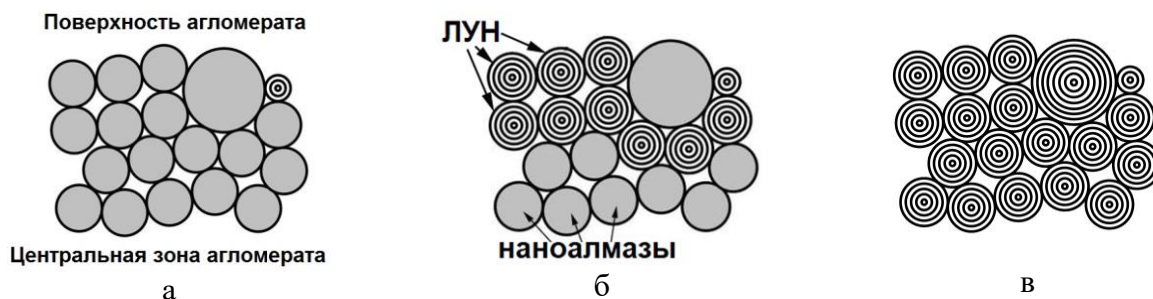


Рисунок 6 - Схема протекания трансформации наноалмазов в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН): а), б) последовательная трансформация в приповерхностных слоях агломерата; в) полная трансформация всего агломерата

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 8). Спектры (Рисунки 8 б, в) указывают на то, что в центральных областях частиц с sp^2 связями намного меньше, чем в приповерхностных слоях. Следует учесть, что при изучении центральных участков затрагивается и часть приповерхностных частиц. В работе было проведено детальное исследование структуры ЛУН методом ПЭМ (Рисунок 9).

В качестве упрочняющих частиц для композиционных материалов в работе было также 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 и с плотностью около 1 г/см^3 . Были проведены исследования по применению таких материалов в композитах.

Таблица 1 - Зависимость относительной доли sp^3 -связанных атомов от температуры обработки

Температура обработки, °C	Относительная доля sp^3 -связанных атомов, %
Без обработки	98 ± 2
1000	70 ± 5
1200	42 ± 5
1400	0

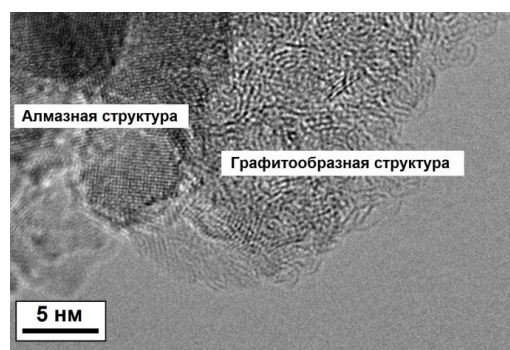
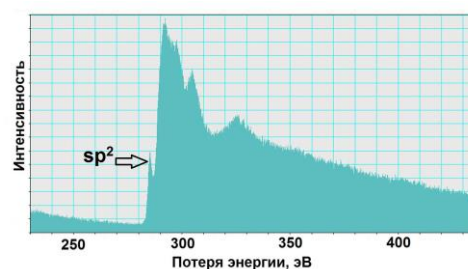
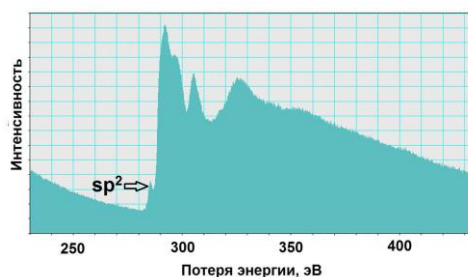
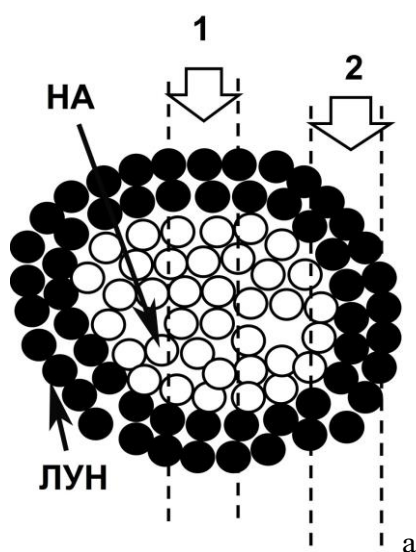


Рисунок 7 – Участки агломерата с исходной алмазной структурой и участки, подвергнутые полной трансформации



б

в



Рисунок 9 - Луковичнообразные углеродные наночастицы, образовавшиеся после отжига при 1400 °C в вакууме

Рисунок 8 – Схема проведения исследований с применением метода EELS (а) и полученные спектры: б) спектр из зоны 1; в) спектр из зоны 2

В работе были проведены также исследования структуры исходных частиц карбида и оксида кремния, включая и наноразмерные, приведены результаты исследований методами просвечивающей электронной микроскопии.

В Главе 3 проведена теоретическая оценка возможности применения наноразмерных упрочняющих частиц в композитах и разработка способа применения металлических нанопорошков для получения металломатричных композитов. Одним из направлений развития металломатричных композитов (ММК) является разработка способов их получения с малым 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 оксидной пленки на поверхности порошков, препятствующей образованию прочного соединения между металлом матрицы и упрочняющими частицами. Обычными литейными способами получить ММК с объемной долей упрочняющих частиц более 5% и их размером менее 1 мкм чрезвычайно трудно; т.к. смачивание частиц малых размеров при обычном замешивании затруднено. 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. В работе проведена теоретическая оценка равномерности распределения элементов в системе «расплав (Al+Si) – частицы карбида кремния». Показано, что отношение

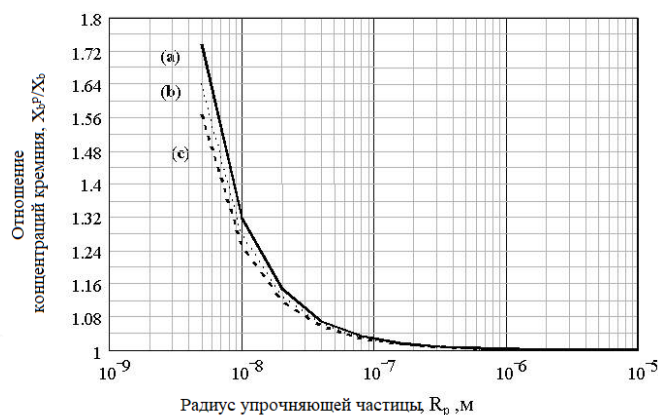
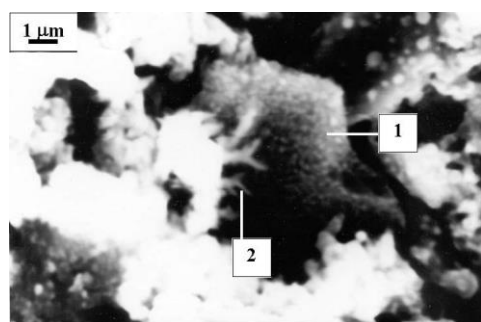


Рисунок 10 - Зависимость отношения концентраций кремния X_b^P/X_b от размера частиц карбида кремния в расплаве при температуре 600 °C – а; 700 °C – б; 800 °C – с

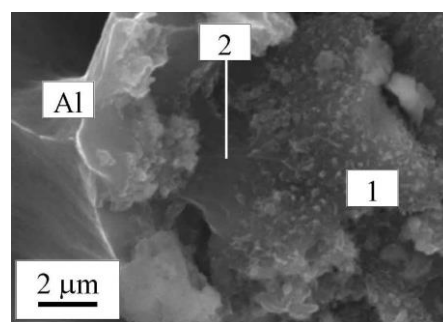
концентраций растворенного вещества (Si) вблизи частицы X_b^P и в расплаве X_b зависит от температуры, размера частиц (Рисунок 10) и их объемной доли. Отношение концентраций кремния X_b^P/X_b увеличивается с уменьшением температуры. Для частиц меньшего размера это увеличение становится еще значительней. С увеличением объемной доли упрочняющих частиц отношение концентраций кремния растет, то есть увеличение объемной доли упрочняющих частиц в сплаве увеличивает неоднородность химического состава сплава. 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 отношения концентраций кремния, т. е. малые размеры упрочняющих частиц должны привести к значительной химической неоднородности сплава. Последнее, в свою очередь, означает ухудшение свойств материала. Также видно (Рисунок 10), что естественное уменьшение температуры (при охлаждении) только усиливает нежелательную тенденцию к химической неоднородности сплава. Предложено по возможности избегать расплавления матрицы при производстве композитов.

В связи с этими рекомендациями 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. С применением сканирующей электронной микроскопии исследовали границу раздела алюминиевого расплава с частицами карбида кремния, покрытыми алюминиевыми нанопорошинками. На Рисунке 11 показан общий вид этой границы и прилегающих к ней участков. Видно (поз. 1), что наночастицы равномерно распределены по поверхности частицы карбида кремния. Это позволяет алюминиевому



а



б

Рисунок 11 - Вид изломов образцов, состоящих из смеси порошка SiC с малым количеством алюминиевого нанопорошка, после помещения в расплав алюминия и быстрого охлаждения:

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

расплаву эффективно смачивать частицы карбида кремния, о чем свидетельствует растекание алюминиевого расплава (поз. 2) 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 12 демонстрирует полученный вид алюминиевых наночастиц на поверхности частицы карбида кремния. Никакой предварительной обработки поверхности частиц карбида кремния не применяли. Видно, 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.

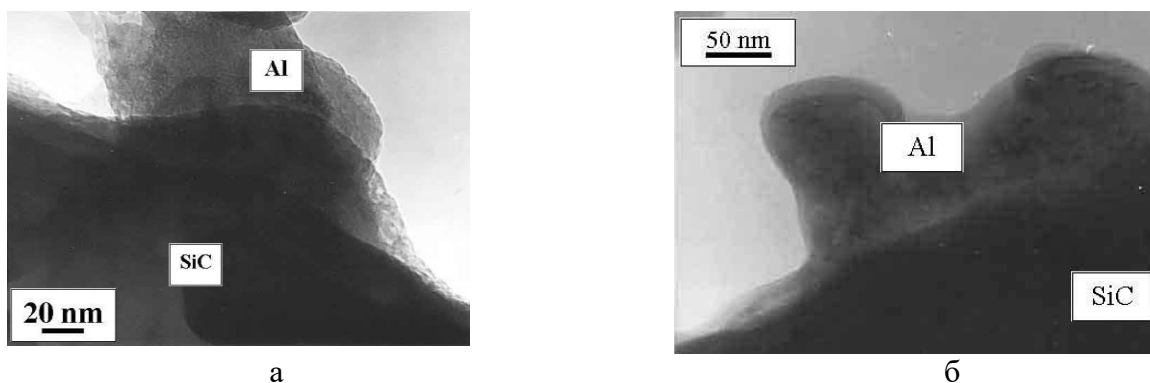


Рисунок 12 - Вид алюминиевых наночастиц на поверхности частиц карбида кремния

В работе также описан способ приготовления нанопорошков для исследования с применением электровзрыва для получения металло-матричных композитов, методика смешивания нанопорошков и методика магнитно-импульсного прессования порошковых смесей ММК. Было проведено исследование структуры и свойств объемных композитов с металлической матрицей, полученных с применением металлических наноматериалов. Наиболее сложными проблемами получения металло-матричных композитов с алюминиевой матрицей, усиленных частицами карбида кремния, является слабая смачиваемость частиц карбида кремния алюминиевым расплавом при литейных способах производства и наличие слоя оксида алюминия на частицах алюминия при производстве методами порошковой металлургии. Исследования показали, что при разработанном способе достигается плотный контакт между матрицей и частицами кремния после магнитно-импульсного прессования. 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 13). 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

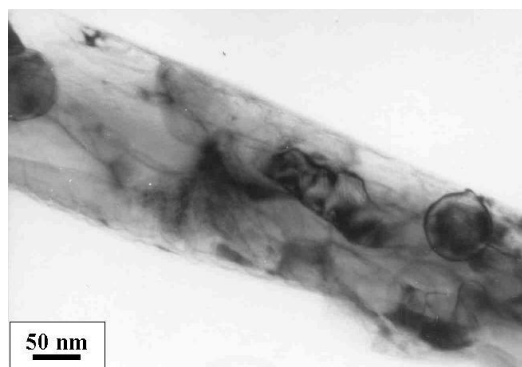


Рисунок 13 - Зазоры между частицами SiC, полностью заполненные алюминиевыми наночастицами

Исследования показали, что при разработанном способе достигается плотный контакт между матрицей и частицами кремния после магнитно-импульсного прессования. 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 13). 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. В процессе обработки происходит развитие структуры матрицы. Вначале алюминиевые частицы имеют сферическую форму (Рисунок 14а). После компактирования форма частиц изменяется. Многочисленные дефекты появляются внутри частиц. Некоторое время спустя количество дефектов снижается, при этом наночастицы становятся нанозернами матрицы с плотным контактом между собой, в дальнейшем наблюдается рост зерен по механизму собирательной рекристаллизации (Рисунки 14б и 14в). Разработанный способ позволяет получать ММК с равномерным распределением частиц в алюминиевой и медной матрицах (Рисунок 15).

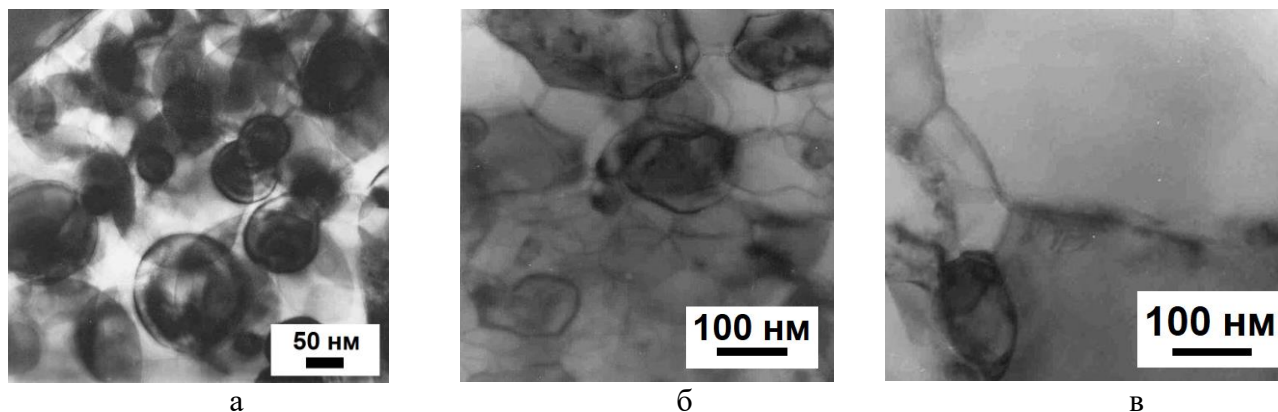


Рисунок 14 - Стадии формирования структуры матрицы

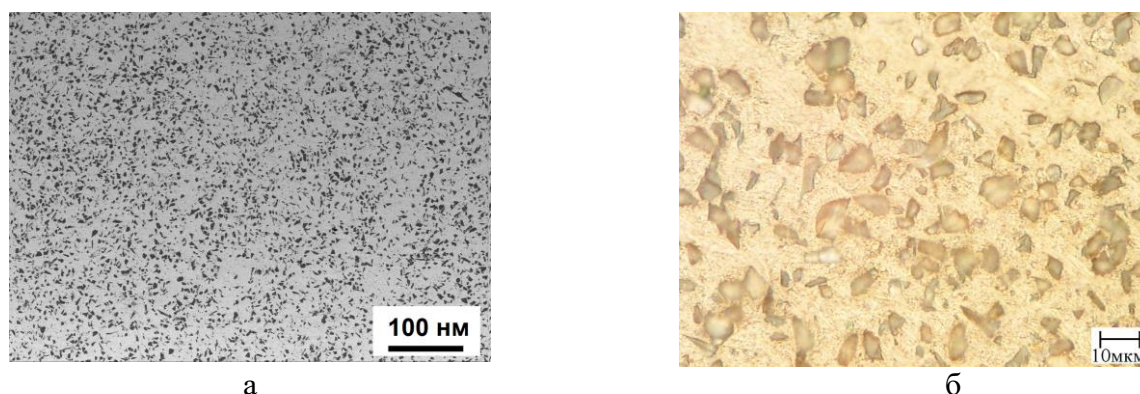


Рисунок 15 - Равномерное распределение упрочняющих частиц в алюминиевой (а) и медной (б) матрицах, сформированных из нанопорошков

В **Главе 4** представлены разработка методов получения и результаты исследования гранул металломатричных композитов с наноразмерными упрочняющими частицами с применением метода механического легирования. Для матрицы применили алюминий, медь, цинк, никель или их сплавы. Основным видом упрочняющих частиц служили наноалмазы, но также были исследованы луковичнообразные углеродные наночастицы, частицы карбида кремния, оксида кремния (в различных формах), оксида алюминия и карбида вольфрама.

При механическом легировании в результате чередующихся процессов деформации, разрушения и сварки обрабатываемых частиц образуются гранулы композиционного материала. Форма и морфология поверхности гранул определяется этими процессами. 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 об. % наноалмазов. После обработки в планетарной мельнице в течение 15, 30, 45, 60, 90 и 100 мин проводили отбор проб из барабанов.

После 15 мин обработки (Рисунок 16а) значительных изменений в форме частиц не наблюдается, только отдельные частицы подвергаются деформации. После 30 минут совместной обработки деформация частиц становится заметной, но отношение Фере Φ составляет величину всего около 0,3. После 45 минут обработки начинается наслаивание разнородных чешуек и их скручивание в неплотные гранулы. Размеры частиц уменьшаются. Следующие 15 минут обработки приводят к большому сближению медных и латунных частиц и уплотнению формирующихся гранул. Начинает появляться слоистая структура. После 90 минут обработки (Рисунок 16б) гранулы материала приобретают более равноосную форму (отношение Фере $\Phi=0,55$) (Рисунок 17), их размеры уменьшают. Внутри этих гранул наблюдается композитная структура: чередование плотно сваренных слоев исходных компонентов – меди и латуни. После 100 минут обработки (Рисунок 16в) все гранулы материала приобретают компактную равноосную форму ($\Phi=0,66$). Структура гранул полностью гомогенна. Непровзаимодействовавшие между собой частицы меди и латуни отсутствуют.

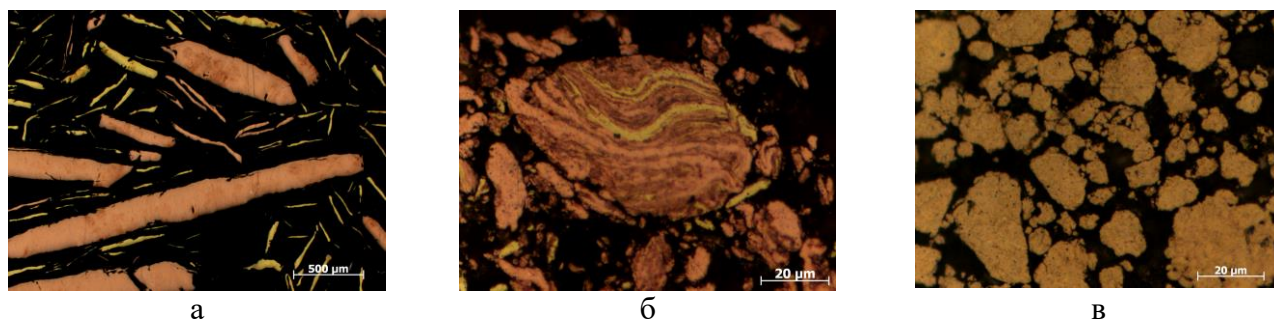


Рисунок 16 - Структура гранул композиционного материала «медь-латунь-20 % наноалмазов» после различного времени обработки в планетарной мельнице: а) после 15 мин; б) после 90 мин; в) после 100 мин

Методом рентгеновской дифрактометрии провели исследование гранул на разных стадиях формирования. Эти исследования полностью подтвердили полученные оптической микроскопией данные. Рисунок 18 демонстрирует дифрактограммы гранул после различного времени обработки. После обработки на начальных этапах выделяются два пика: дифракционные отражения меди (правый пик) и латуни (левый пик). После 100 мин обработки картина резко меняется. На дифрактограмме наблюдается только один пик. Это дифракционное отражение новой фазы с параметром кристаллической решетки 3,667 Å. 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.

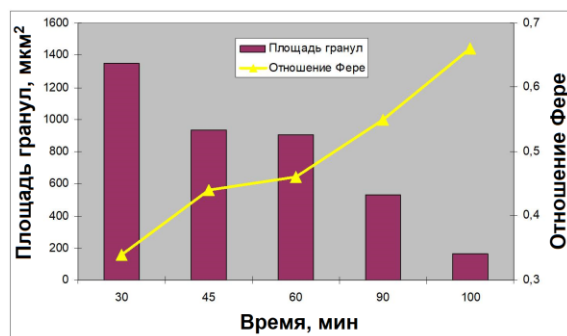


Рисунок 17 - Зависимость площади и отношения Фере композиционных гранул от времени обработки в мельнице

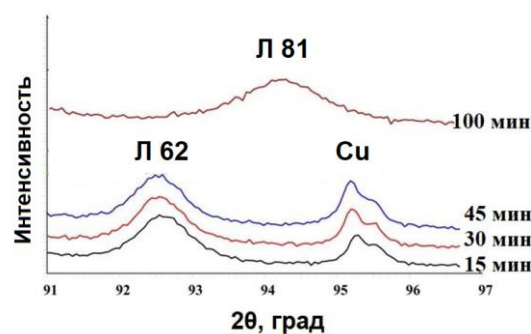
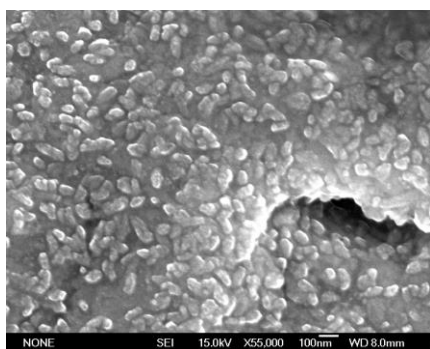


Рисунок 18 – Дифрактограммы образцов после различного времени обработки

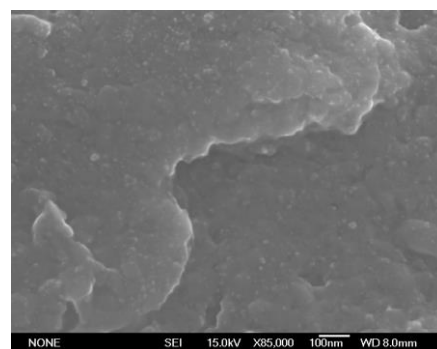
При разработке композитов с наноразмерными упрочняющими частицами для введения упрочняющих частиц в металлическую матрицу применили два принципиально различных

метода: 1) внесение уже готовых частиц в матрицу, для этого применили механическое легирование; 2) синтез упрочняющих частиц непосредственно в матрице композиционного материала в процессе механического легирования.

Важной частью диссертации является разработка композиционных материалов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами. Исследования показали, что механизм внедрения наноалмазных частиц в металлическую матрицу имеет свои особенности и зависит от режимов обработки, формы мелющих тел и количества упрочняющих частиц. Для исследований применили гравитационные мельницы и планетарные мельницы с технологическим мелющим инструментом в виде шаров и квазицилиндрического мелющего тела. Обработка в течение 84 часов в гравитационной мельнице не привела к равномерному распределению наноалмазных частиц в матрице. Большая часть наноалмазных частиц осталась на поверхности гранул. При этом не все агломераты наноалмазных частиц были раздроблены. 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 19 а). При увеличении времени обработки происходит полное раздробление агломератов и равномерное распределение наноалмазных частиц в матрице (Рисунок 19 б).



а



б

Рисунок 19 - Вид поверхности гранул композита Cu+5 %НА после обработки в планетарной мельнице: а) после 30 мин обработки; б) после 90 мин обработки

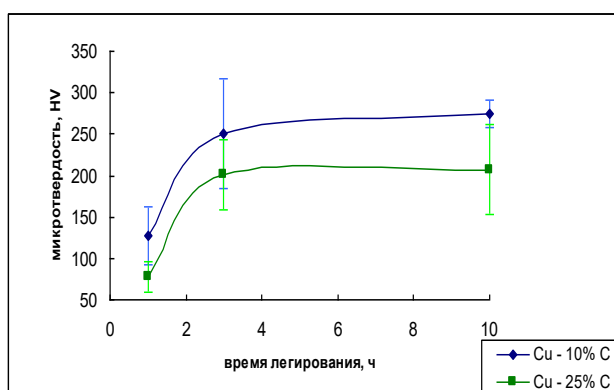


Рисунок 20 - Зависимость микротвердости гранул медных композитов с различным содержанием наноалмазных упрочняющих частиц от времени обработки

Время обработки определяет и твердость гранул (Рисунок 20). Гранулы композиционных материалов с медной матрицей были исследованы с применением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), которые показали, что: 1) увеличение содержания наноалмазных порошков в композите более 20 % приводит к повышению количества алмазной фазы на поверхности гранул, то есть к затруднению равномерного распределения упрочняющих частиц в матрице; 2) увеличение времени обработки приводит к снижению количества алмазной фазы на поверхности гранул, то есть приводит к повышению равномерности распределения упрочняющих частиц в матрице; 3) увеличение времени обработки не приводит к снижению количества алмазной фазы в целом в образцах, то есть обработка в планетарной мельнице смеси матричных частиц и наноалмазных частиц не приводит к графитизации

последних; 4) обработка в гравитационных мельницах не может привести к получению композиционного материала с нанодиазными упрочняющими частицами, так как даже после обработки в течение 84 часов нанодиазные частицы остаются на поверхности медных матричных частиц; 5) увеличение содержания нанодиазных упрочняющих частиц приводит к появлению в смеси оксидов меди оксида одновалентной меди (заиси меди) Cu_2O в случае доступа воздуха к обработанному порошку.

Интенсивность и продолжительность воздействия технологического инструмента на нанодиазные агломераты в процессе механического легирования определяет процессы их раздробления и равномерного распределения неагломерированных нанодиазных 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 нанодиазных упрочняющих частиц происходит повышение прочностных характеристик композита и интенсивности воздействия становится недостаточно для полного раздробления агломератов. В структуре остаются нано- и микро-агломераты (Рисунок 21). Для создания дополнительного воздействия на агломераты (для повышения

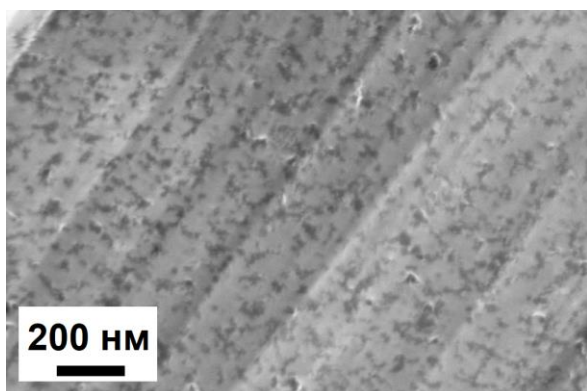


Рисунок 21 - Нано- и микро-агломераты нанодиазных частиц в металлической матрице

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 нанодиформаций и микронапряжений вокруг микро- и наноагломератов нанодиазов, то есть к дополнительному воздействию на агломераты, что и приведет к полному их разрушению. Такие технологические приемы позволяют получить равномерное распределение неагломерированных нанодиазных упрочняющих частиц в металлической матрице.

В Таблице 2 представлены составы исходных

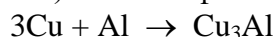
материалов и технологические схемы для исследования влияния протекания фазовых превращений на раздробление агломератов. Технологические схемы были выбраны из следующих соображений. Одновременная загрузка всех компонентов облегчает обслуживание оборудования при механическом легировании, так как не требуется 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,

Таблица 2 – 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 нанодиазами, 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 осуществили обработку еще в течение 2,5 ч.

поэтому были предложены также схемы, при которых вначале осуществляют раздробление макро-агломератов (обработка смеси меди с нанодиамаами), а затем добавляют второй металл для осуществления протекания фазовых превращений. В этом случае протекание фазовых превращений происходит после раздробления макро-агломератов, что облегчает полное раздробление агломератов и равномерное распределение неагломерированных нанодиамаахных частиц в металлической матрице. Дифрактограммы показывают, что 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 , а также некоторое количество $\text{Cu}_{11.5}\text{Al}_9$, $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{17}$ и Cu_3Al_2 . При этом такой состав характерен для всех образцов, в независимости от соотношения между количеством меди и алюминия и технологической схемы обработки.

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. Возьмем, например, реакцию



В левой части сумма трех молярных объема меди и одного молярного объема алюминия составляет $31,34 \text{ см}^3$, 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 фазовых превращениях даже нанодиамаахные шихты будут изменять свой объем, что приведет к появлению микронапряжений и будет способствовать дроблению агломератов. Технологическая схема проведения обработки играет свою роль. В случае одновременной засыпки всех компонентов или малого времени обработки после размещения алюминия в барабанах для совместной обработки остается некоторое количество нераздробленных первичных нанодиамаахных агломератов, хотя существуют участки структуры с наличием неагломерированных упрочняющих нанодиамаахных частиц. При протекании фазовых превращений в процессе механическом легировании происходит полное раздробление агломератов нанодиамаахных и равномерное распределение неагломерированных наночастиц в металлической матрице (Рисунок 22).

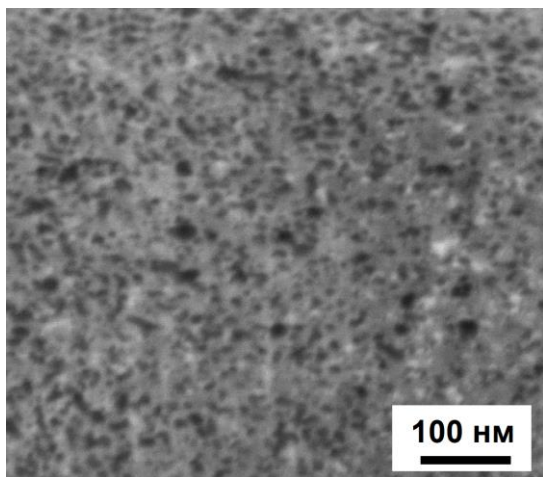


Рисунок 22 – Равномерное распределение неагломерированных нанодиамаахных частиц в металлической матрице

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: 1) фаза α - граничный твердый раствор на основе Cu; 2) фаза $\text{CuZn-}\beta$; 3) фаза Cu_5Zn_8 - γ (γ -латунь); 4) фаза CuZn_5 - ϵ - неупорядоченный ГПУ-твердый раствор; 5) η -фаза - граничный твердый раствор на основе Zn. С ростом содержания цинка в фазах плотность падает. В образцах, изготовленных из смеси меди и цинка, многочисленных интерметаллидов нет. Однако в процессе механического легирования имело место

образование всего спектра интерметаллидов. 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 нанодиамааами, 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. За этот период времени агломераты больших размеров, в основном, разбиваются.

В работе было проведено определение зависимости температуры начала образования карбида алюминия от размера алмазных частиц. 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), а реакция с наноалмазными начинается при значительно более низких температурах. Для определения влияния размера алмазных частиц на температуру начала образования карбида алюминия 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 (в эксперименте образец выше не нагревали). Поэтому композиты изготовили с применением механического легирования при времени обработки 15-30 мин. Для определения температуры начала протекания реакции образования карбида алюминия провели исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Рисунок 23 демонстрирует полученные ДСК кривые. Исследования показали, что неагломерированные наноалмазные частицы вступают в реакцию образования карбида алюминия уже при 450 °С (Рисунок 23 а). Увеличение размера алмазных частиц в композите приводит к увеличению температуры начала реакции образования карбида алюминия. Так как микропорошки имеют мелкую фракцию (с учетом раздробления при механическом легировании) и крупные частицы, то вначале в реакцию вступают более мелкие частицы, а затем более крупные. Это объясняет наличие нескольких экзотермических пиков на ДСК кривых (Рисунок 23 б), полученных при исследовании композитов с крупными упрочняющими частицами. То, что при нагреве происходит образование карбида алюминия, подтверждается рентгенофазовым анализом (Рисунок 24).

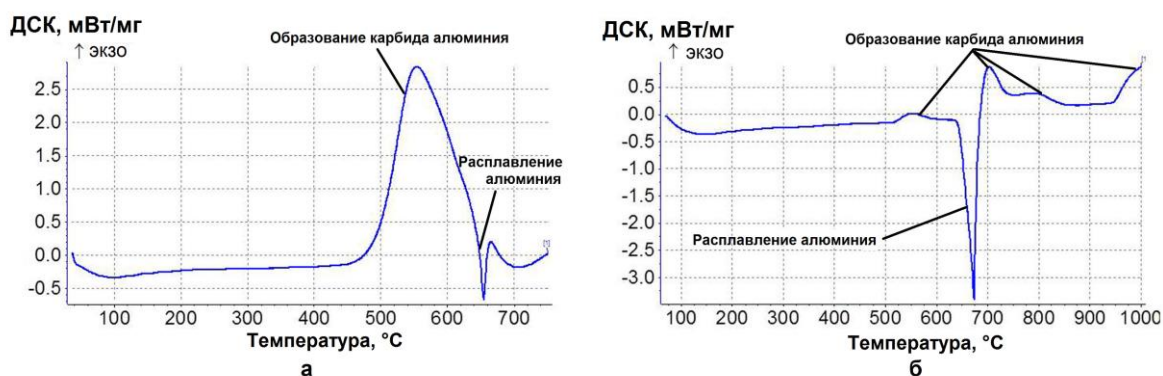


Рисунок 23 – Результаты ДСК исследований композитов с алюминиевой матрицей и упрочняющими алмазными частицами различных размеров: а) неагломерированные наноалмазные частицы размером 4-6 нм; б) алмазные микрочастицы размером 40-60 мкм

Важной частью работы являются исследования, направленные на идентификацию неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице. Для демонстрации проблемы 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 25 представлены дифрактограммы, полученные от этих образцов при помощи традиционного рентгеновского дифрактометра. Как видно из этого рисунка, снижение размеров алмазных частиц приводит к падению интенсивности дифракционных пиков от алмазной фазы, появляется уширение алюминиевых пиков, то есть идентификация наноалмазов становится затруднительной.

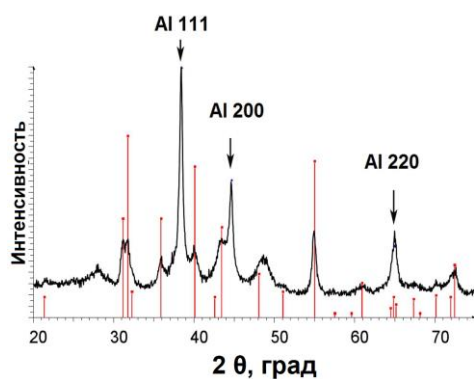


Рисунок 24 – Дифрактограмма композита с алюминиевой матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами после отжига при 600 °С (вертикальные линии индексируют Al_4C_3)

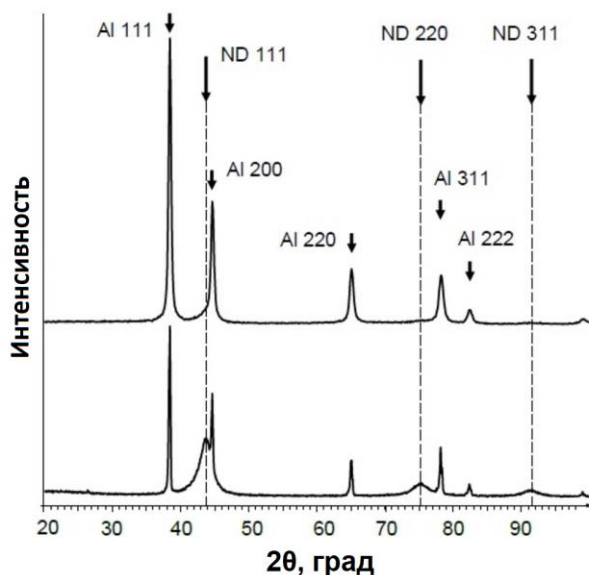


Рисунок 25 - Дифрактограммы, полученные от смеси исходных алюминиевых и наноалмазных порошков (нижняя кривая) и от композита после 5 часов обработки

Рисунок 26 представляет дифрактограммы от композитов с содержанием наноалмазов 3 и 10 %. Синхротронное излучение позволяет идентифицировать алмазный пик 311, что говорит о наличии наноалмазов в композите.

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 частиц (агломератов наночастиц) равен B (например, 100 мкм), а другом случае размер неагломерированных наноалмазных частиц равен b (например, 5 нм). 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,

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 4-6 нм, то есть меньше в 10-20 тысяч раз) и размером областей когерентного рассеяния алюминиевой матрицы. Изменение вида дифрактограмм наблюдается только в случае значительной разности у материалов матрицы и упрочняющих частиц 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 $1,5406 \text{ \AA}$ (8048 эВ). При этой длине волны станция КМС-2 выпускает 10^8 фотонов на мм^2 в секунду, поэтому достигается хорошая статистика для определения наноалмазов.

Образцы были приготовлены следующим образом. Коммерчески доступный алюминиевый порошок и наноалмазы (3 и 10 %) были применены как исходные материалы. Композиты были получены механическим легированием в планетарной мельнице Retch PM-400. Для исследований применили пучок диаметром 0,2 мм и детектор ВАНТЕК-2000, отстоящий от образца на 544 мм. Дифрактограммы, полученные от исходного наноалмазного порошка, позволили определить область когерентного рассеяния – 2,9(9) нм.

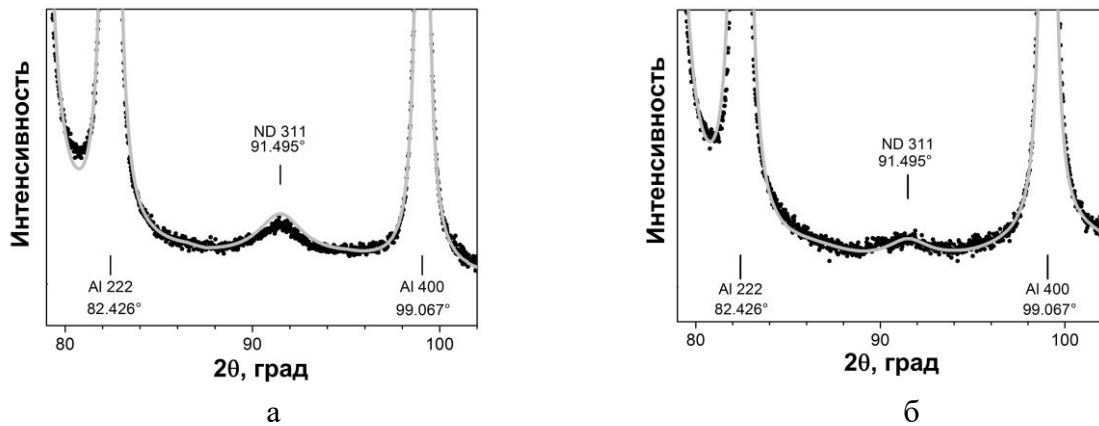


Рисунок 26 - Дифрактограммы от образцов композитов с алюминиевой матрицей и неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами: а) 10 %ND, б) 3 %ND, полученные при использовании синхротронного излучения (представлены в виде точек) и теоретической оценки (представлены линиями)

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 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 27а показана модель равномерного распределения агломератов наночастиц в алюминиевой матрице при содержании упрочняющих частиц 20 об. %.

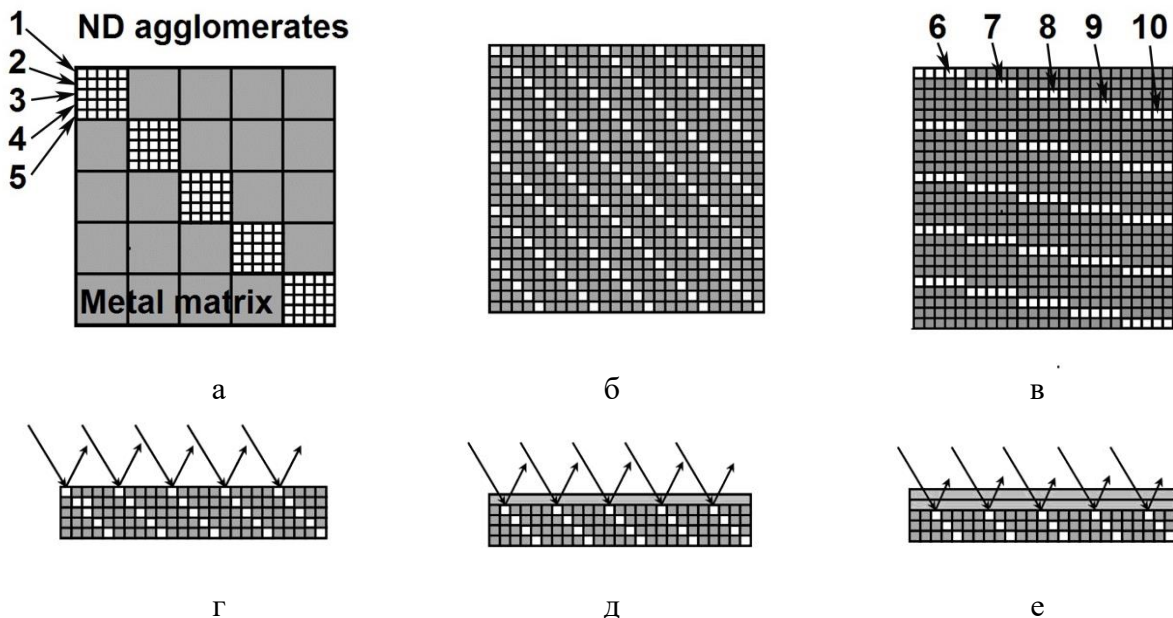


Рисунок 27 - Схема равномерного распределения упрочняющих частиц в металлической матрице: а) для агломератов наноалмазов в металлической матрице; б - в) для неагломерированных наноалмазных частиц; г-д) схема для проведения расчетов в каждом отдельном слое композита

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 27б демонстрирует

модель равномерного распределения неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице, которую можно представить также и так, как показано на Рисунке 27в, 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 27г-27е). Влияние формы частицы на интенсивность отражения учитывать не будем.

Уже из сравнения Рисунков 27а и 27в 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 27а) будет одинаковым, так как коэффициент ослабления равен нулю, а отражение от алмазных слоев 7, 8, 9 и 10 (Рисунок 27в) 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.

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

где I_0 – интенсивность исходного рентгеновского излучения,

V – размер агломерата,

k – коэффициент пропорциональности.

Интенсивность излучения, отраженного от агломерата частиц, расположенного во втором слое: $I_{B2R} = I_0 \cdot V \cdot k \exp(-2\mu V)$,

В третьем слое: $I_{B3R} = I_0 \cdot V \cdot k \exp(-4\mu V)$ и аналогично для последующих слоев.

Интенсивность излучения, отраженного от неагломерированных частиц, расположенных в первом слое (слой 6 на Рисунке 28в): от одной частицы $I_{b1R} = I_0 \cdot b \cdot k$, от частиц, эквивалентных одному агломерату в этом слое $I_{\Sigma b1R} = I_0 \cdot b \cdot k \cdot (V/b)$.

По аналогии вычисляются интенсивности для последующих слоев

Для второго слоя: $I_{b2R} = I_0 \cdot b \cdot k \exp(-2\mu b)$; $I_{\Sigma b2R} = I_0 \cdot b \cdot k \exp(-2\mu b) \cdot (V/b)$;

Для третьего слоя: $I_{b3R} = I_0 \cdot b \cdot k \exp(-4\mu b)$; $I_{\Sigma b3R} = I_{0R} \cdot b \cdot k \exp(-4\mu b) \cdot (V/b)$;

Для четвертого слоя: $I_{b4R} = I_0 \cdot b \cdot k \exp(-6\mu b)$; $I_{\Sigma b4R} = I_0 \cdot b \cdot k \exp(-6\mu b) \cdot (V/b)$

и так далее.

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

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

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

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

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

Аналогичные расчеты показывают, что это отношение и для второго слоя агломератов, и для всех последующих также равно 2,825. Следовательно, ослабление интенсивности рентгеновского отражения в целом от образца 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.

А для композиций «медь (медесодержащий материал) – наноалмаз» такие исследования затруднены вследствие того, что параметры кристаллических решеток меди и алмаза очень близки ($\alpha_{Cu} = 3,615 \text{ \AA}$, $\alpha_{алмаз} = 3,567 \text{ \AA}$, $\alpha_{наноалмаз} = 3,575 \text{ \AA}$). Определение наличия наноалмазных частиц в медной матрице осуществляли по дифракционным картинам (электронограммам), получаемым методами просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 28). На электронограмме 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 рефлексy возникают от более крупных кристаллов.

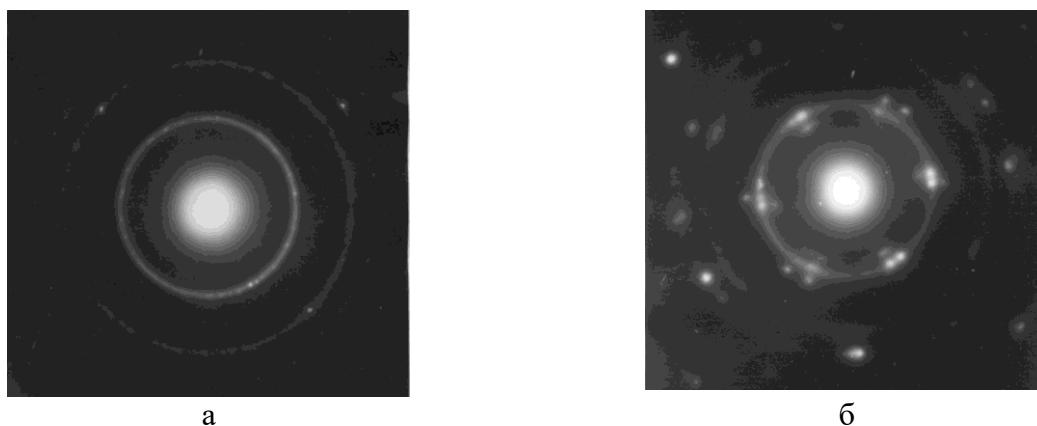


Рисунок 28 - Электронограммы: а) наноалмазная фаза; б) композиция меди и наноалмазов после механического легирования

Изучение электронограмм, полученных от образцов композитов «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. Отражений, соответствующих графиту обнаружено не было, что указывает на отсутствие графитизации при разработанных режимах получения композитов.

Металломатричные композиты с наноалмазными упрочняющими частицами имеют свои характерные особенности. 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 и микронапряжения 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. 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 наноалмазных 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 наноалмазных упрочняющих частиц.

Эффект снижения налипания было предложено использовать и при получении композитов с другими упрочняющими частицами. Так, добавление 3-10 % наноалмазных 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 наноалмазов был обнаружен для всех исследованных материалов матрицы, то есть и для алюминия, и для никеля, и для меди. Появление закиси меди в гранулах, содержание наноалмазов в которых превышает 20 %, было подтверждено также и методом рентгеновской дифракции (Рисунок 29). Однако такое повышенное окисление наблюдается только в случаях

наличия на поверхности гранул скопления раздробленных, отдельно лежащих наноалмазных частиц (Рисунок 30). После 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.

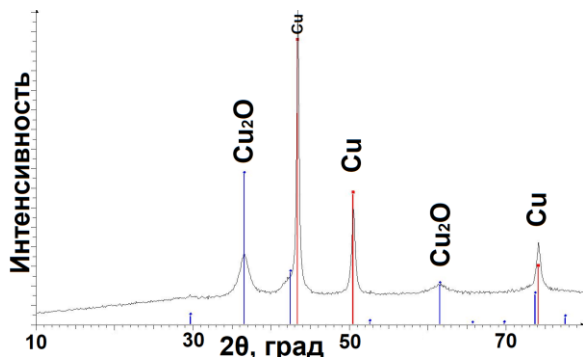


Рисунок 29 - Дифрактограмма образца композиционных гранул Cu+30НА, обработанных в планетарной мельнице в течение 2 часов

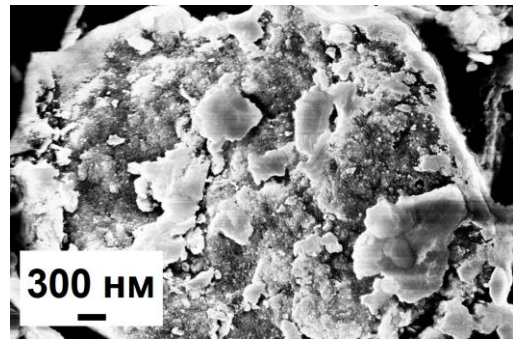


Рисунок 30 - Вид поверхности гранул композиционного материала Ni+10 %НА после обработки в планетарной мельнице в течение 3 часов

В Главе 4 представлены также исследования по разработке способа получения металломатричных композитов с применением наноалмазов для *in situ* синтеза упрочняющих наночастиц карбида титана при механическом легировании. Наличие загрязнений на границе «упрочняющая частица – металлическая матрица» и является одной из основных проблем, сдерживающих широкое внедрение нанокомпозитов в промышленность, так как, не смотря на малое количество, эти загрязнения и 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. 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. 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.

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 5 нм. Синтез более крупных TiC частиц возможен только при начальном этапе обработки, когда наноалмазные агломераты еще не раздроблены. После раздробления агломератов возможен только синтез наночастиц, 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. 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 % масс. Al + 57 % масс. TiC). Дифрактограмма такого материала показана на Рисунке 31 а. Снижение количества алюминия ниже оптимального (Рисунок 31 б) приводит к чрезмерной

интенсификации процесса синтеза. 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 вследствие малого количества алюминия значительное количество наночастиц карбида титана находится на поверхности, а это неизбежно приводит к загрязнению материала. Увеличение количества алюминия в смеси выше оптимального приводит к замедлению процесса синтеза. Так при соотношении массы алюминия к сумме масс титана и наноалмазов, равном 35:35, после 6 часов обработки сформировавшихся кристаллических фаз не наблюдается. Увеличение обработки до 8 часов при этом соотношении и при соотношении 40:30 приводит к синтезу карбида титана, но начинают также формироваться еще и алюминиды титана, то есть часть титана удаляется из синтеза TiC, что нежелательно (Рисунок 31 в). При отношении Al:(Ti+C), равном 50:20, синтеза карбида титана не наблюдается, происходит только формирование алюминидов титана (Рисунок 31 г).

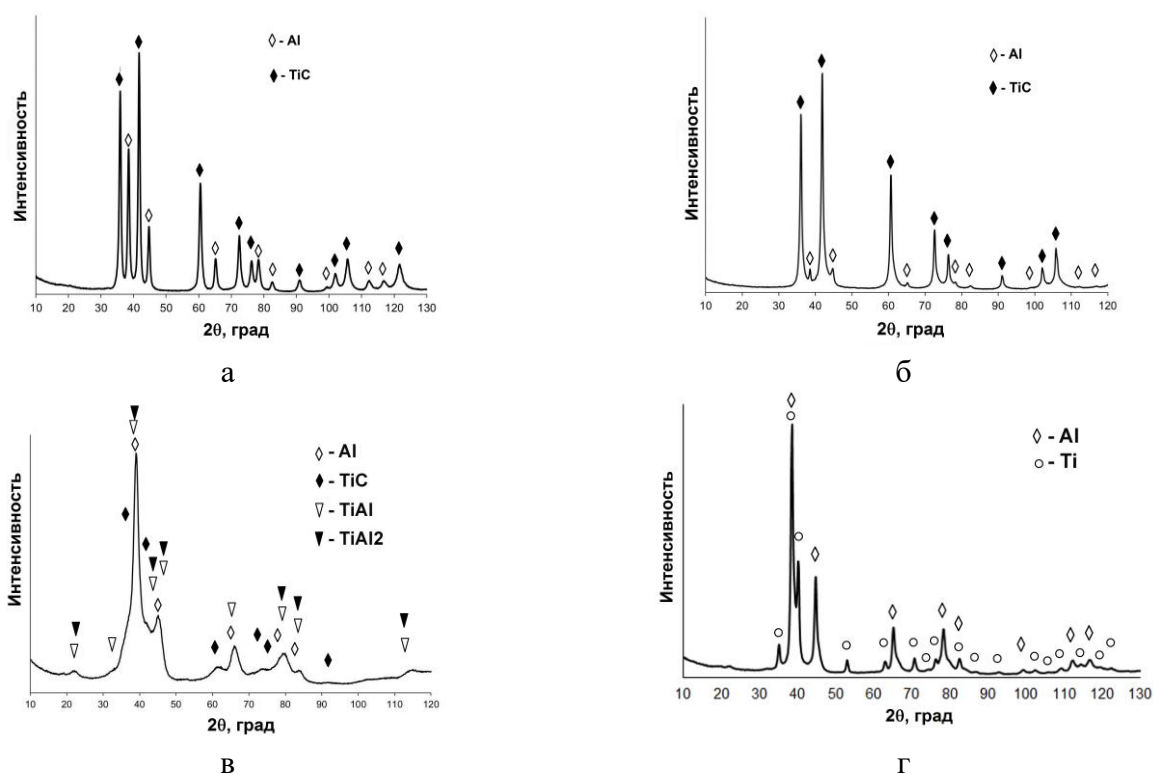


Рисунок 31 - Дифрактограммы, полученные при исследовании композитов с соотношением масс исходных компонентов Al:(Ti+C): а) 30:40; б) 10:60; в) 40:30; г) 50:20

На Рисунке 32 а показана структура поперечного сечения гранулы, выполненного ионным пучком. Полученные частицы карбида титана являются наноразмерными (Рисунок 32 б) и они равномерно распределены в матрице. Синтез карбида титана полностью прошел во время механического легирования. РФА показал наличие только алюминия и карбида титана.

Важной частью исследований было определение температурной стабильности разработанного композита. Для этого провели изучение композита методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На Рисунке 33 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 °C вызван расплавлением алюминиевой матрицы.

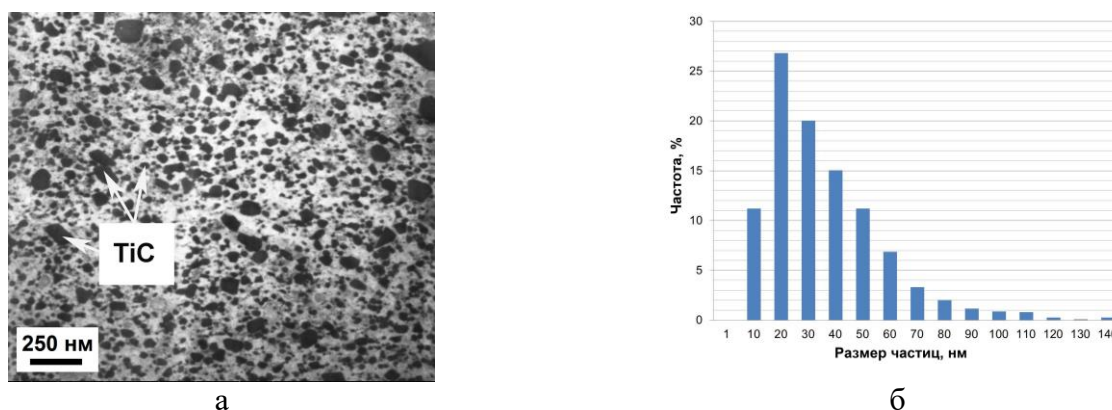


Рисунок 32 - Структура гранул композита “43 % масс. Al + 57 % масс. TiC” (соотношение масс исходных компонентов Al:(Ti+C) = 30: 40): а) сечение гранулы, выполненное ионным пучком; б) гистограмма распределения размеров упрочняющих частиц

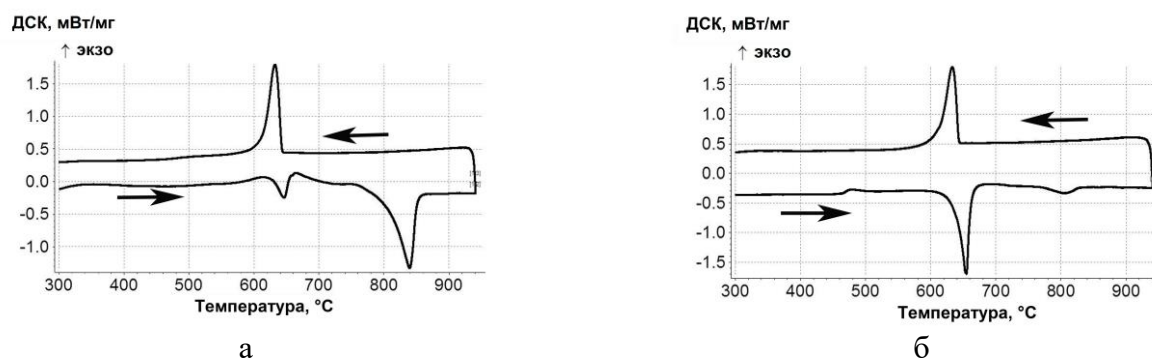


Рисунок 33 - Результаты ДСК исследований образца композита “43 % Al + 57 % TiC”: (а) первый нагрев и охлаждение; (б) повторный нагрев того же образца и охлаждение

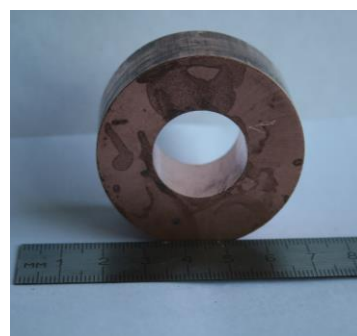
Для объяснения возникновения второго пика (тоже эндотермического) возможно предложить несколько гипотез. Наиболее вероятной является следующая. Так как рентгенофазовый анализ показал наличие только двух кристаллических фаз, то можно предположить, что в процессе механического легирования в системе Al-Ti-C появляется неустойчивая 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 алюминидов 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 °C, значительно увеличен по сравнению с первым нагревом, 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. Измерение микротвердости показало, что разработанный композит обладает повышенными механическими характеристиками: полученные значения микротвердости варьировались от 400 до 474 HV_{0,025}. Это говорит о высокой прочности сцепления между компонентами композита.

В Главе 5 представлена разработка способов получения композитов с наноразмерными

структурными элементами, представлены фотографии части полученных образцов (Рисунок 34). 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.



а



б

Рисунок 34 - Образцы разработанных композиционных материалов

Магнитно-импульсное прессование проводили на оборудовании ИЭФ УрО РАН. 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

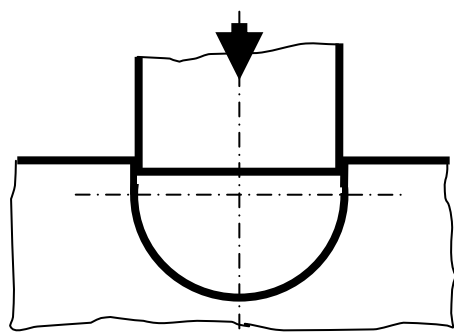


Рисунок 35 - Схема технологического инструмента, применяемого при обработке взрывом

специального ударника (см. схему порохового копра в главе 1); при этой схеме контакт метаемого ударника с пресс-формой отсутствует (Рисунок 35). 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.

Исследование структуры скомпактированных образцов композиционных материалов с алюминиевой матрицей и упрочняющими частицами карбида кремния показало ее аналогичность структуре отдельных гранул.

Магнитно-импульсное прессование осуществляли при предварительном нагреве образцов до 200-300 °С. При обработке температура кратковременно поднималась до 500-700 °С. При обработке взрывом гранулы вначале подпрессовывали при комнатной температуре и обработку проводили без подогрева. Кратковременный разогрев не превышал 300-400 °С. Структуру образцов, полученных динамическими способами компактирования, исследовали с применением просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 36).

Магнитно-импульсное прессование позволяет достигать давление не более 1,5 ГПа, то есть меньше, чем при обработке взрывом, при которой давление может 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. Кроме этого, повышенные температуры при магнитно-импульсной обработке приводят к процессам укрупнения размера зерна. Это подтвердили исследования при помощи электронной микроскопии. На Рисунке 37а представлена структура матрицы после магнитно-импульсного прессования, а на Рисунке 37б – структура ММК после обработки взрывом. Средний размер зерна в первом случае составляет 200 нм, а во втором – 25 нм. Рисунок 37 демонстрирует плотное прилегание алюминиевой матрицы к частицам карбида кремния даже в случае малых размеров упрочняющих частиц.

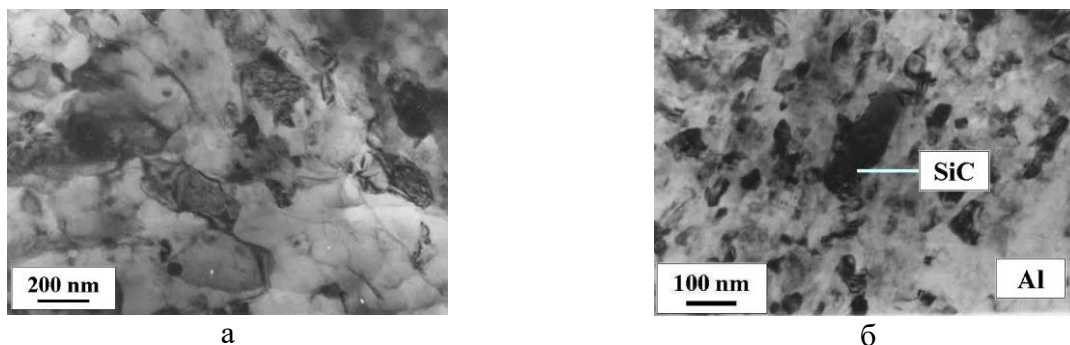


Рисунок 36 - Структура ММК после динамического компактирования: а) после магнитно-импульсного прессования; б) после обработки взрывом

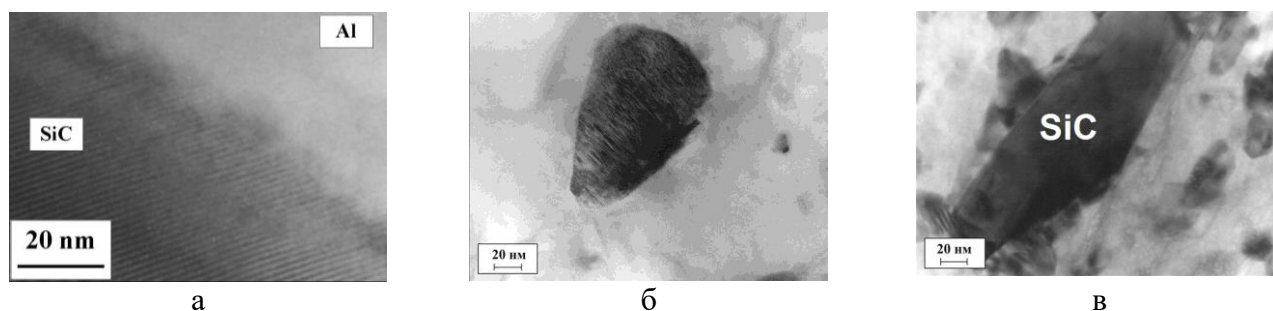


Рисунок 37 - Граница раздела частиц карбида кремния и алюминиевой матрицы

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, 40 и 200 мкм. После компактирования провели измерение твердости, результаты представлены в Таблице 3. Таким образом, установлено, что снижение размера упрочняющих частиц приводит к увеличению механических характеристик материала (Рисунок 38). Кроме этого, эксперимент подтвердил, что наиболее рациональное содержание упрочняющих частиц карбида кремния в алюминиевой матрице равняется 20-30 %.

Таблица 3 - 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

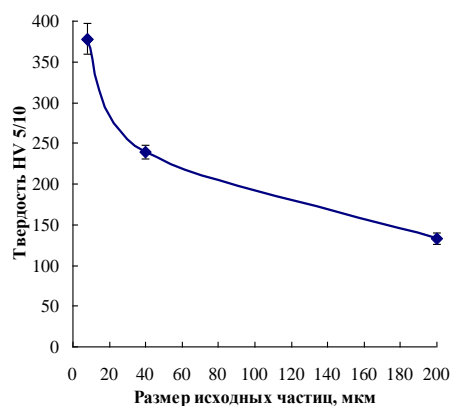


Рисунок 38 - Твердость КМ «Д16+20SiC» в зависимости от размера УЧ

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 применение наноразмерных порошков вносит свои особенности в формирование структуры. Исследование изломов образцов показало, что имеется два характерных типа поверхности разрушения: матовый и блестящий. Вначале трещина зарождается в направлении примерно 45° к оси в результате пластического сдвига, а после достижения этой трещины критической величины, происходит быстрое разрушение образца. Изучение «блестящих» участков изломов образцов композитов после испытания на сжатие показало, что это участки 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 материалу, а не по границам зерен (гранул). Частично разрушение по границам зерен наблюдается только в случае применения 20 % упрочняющих наноалмазных частиц. То есть, 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 39 демонстрирует такую повышенную концентрацию наноалмазных частиц в местах межзеренного разрушения. В тех местах, где разрушение проходило по основному металлу (Рисунок 40), на поверхности скола выявить наноалмазные частицы всегда трудно, несмотря на то, что элементный анализ указывает на присутствие углерода примерно 10% при 10% наноалмазных частиц и 20 % углерода при 20 % наноалмазных частиц. Это указывает на то, что граница раздела «упрочняющая частица - матрица» не является ослабленным местом в композите «алюминиевый сплав - наноалмазные упрочняющие частицы».

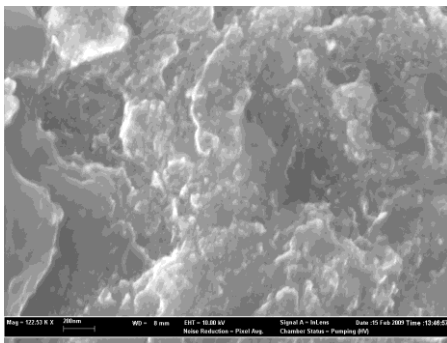


Рисунок 39 - Наноалмазные частицы на поверхности межзеренного разрушения

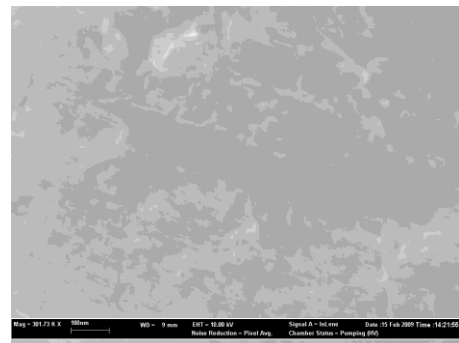


Рисунок 40 - Поверхность излома образцов по основному материалу

Равномерность распределения упрочняющих частиц, зависящая от времени обработки в планетарной мельнице, значительно влияет на свойства композитов (Таблица 4). 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. 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 % наноалмазов в качестве упрочняющих частиц. То есть для достижения равномерного распределения требуется большая длительность обработки в планетарной мельнице. Отсюда было сделано заключение, что рациональным содержанием наноалмазных частиц в алюминиевой матрице следует признать 10 %. Результаты испытаний на сжатие подтвердили это заключение (Таблица 5). Применение наноалмазных упрочняющих частиц снижает коэффициент линейного термического расширения композита.

Таблица 4 - 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
АК7 – 10 н/а	89 ± 4	236 ± 8	240 ± 6
АК7 – 20 н/а	55 ± 2	123 ± 4	190 ± 7

Таблица 5 - Результаты испытания на сжатие

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

Исследование компактирования проводили и на композитах с медной матрицей. Как уже отмечалось ранее, для упрочнения медной матрицы были выбраны следующие материалы: наноалмазы, диатомит, нанооксид кремния, оксид кремния кристаллический, частицы бороводородных соединений, графит. 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.

Таблица 6 - Прочностные характеристики медных композиционных материалов, определенные при сжатии образцов (индекс «КВ-Т» - квазицилиндрическое тело, остальное – шары)

Материал	Время обработки в планетарной мельнице	Rmax МПа
Cu-20% НА	60 мин	114
Cu-20% НА	5 часов	540
Л62-20% НА	60 мин	72
50Cu-50Л62-20НА	100 мин	576
Cu-35% НА	10 час	520
Cu-35% НА (КВ-Т)	2 часа	510
Cu-30% SiO ₂ - 10% НА	6 часов	707

Изучение изломов образцов показало, что в случае полной проработки разрушение проходит по основному материалу, свойства материалов находятся на высоком уровне (Таблица 6). Малое время обработки приводит к значительной неравномерности распределения упрочняющих частиц, а это приводит к снижению свойств материала, так как имеет место межзеренное разрушение. 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-50Л62-20НА. 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 наноалмазных частиц на поверхности гранул не наблюдается. Компактирование таких гранул позволяет получить композит с высокими механическими свойствами (Таблицы 6 и 7). При одном и том же времени обработки увеличение содержания наноалмазных упрочняющих частиц приводит к снижению твердости. Электропроводность композиционного материала снижается с увеличением содержания упрочняющих частиц (у композита «Cu + 10%НА» = 21,3 ± 0,7 МСм/м, у «Cu + 30%НА» < 9 МСм/м). Ранее говорилось о применении наноалмазов не только для упрочнения матрицы, а о возможности применения этих порошков для повышения технологичности процесса механического легирования. То есть наноалмазные 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 улучшает 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 нанодиазных порошков чрезвычайно трудно. Нанодиазные частицы практически всегда находятся в матрице. Также 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. Значительное влияние на структуру композиционного материала с медной матрицей и упрочняющими нанодиазными частицами оказывают технологические режимы на всех этапах обработки. Это объясняется возможностью графитизации нанодиазных частиц при определенных условиях. Исследование структуры композиции «медь - нанодиазные частицы» при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения выявило возможность протекания графитизации нанодиазных частиц в процессе обработки.

Таблица 7 - Значения микротвердости

Материал	Микротвердость, HV0,05	Материал	Микротвердость, HV0,05
Cu + 20 %APB	159 ± 32	Cu + 20 %SiO ₂	193 ± 55
Cu + 20 %HA	148 ± 31	50 Cu + 50 Л62 + 20HA	314 ± 26
Cu + 10 %HA	202 ± 17	Л62 + 20 %HA	249 ± 25

Так же, как и для композиционных материалов с медной матрицей, для композиционных материалов с никелевой матрицей нанодиазные порошки применяли с разными целями: 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 нанодиазных частиц значительно выше, чем у алюминия и меди. На изломах образцов Ni + 20 % HA (обработка в течение 2 часов) наблюдается как межкристаллитное разрушение, так и разрушение по основному материалу. Совместная обработка в планетарной мельнице никелевых частиц и нанодиазных порошков показала, что агломераты полностью разрушаются, то есть применение нанодиазных порошков как дополнительного материала не вызовет осложнений.

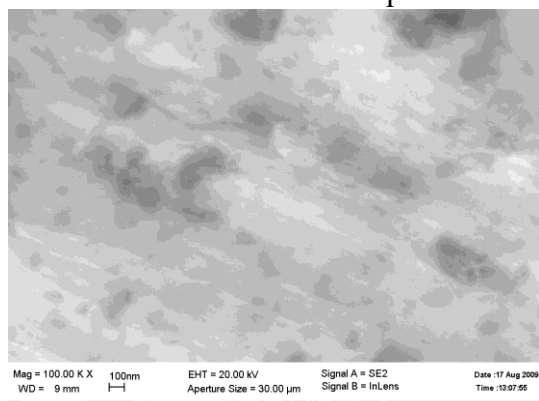


Рисунок 41 - Вид поверхности изломов образцов из КМ «Ni + 20 % Al₂O₃ + 5 % HA»

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 41 представлен вид изломов образца из композитов с никелевой матрицей. Из этого рисунка видно, что частицы оксида алюминия плотно прилегают к матрице на всех участках поверхности излома.

Увеличение содержания частиц оксида алюминия до 30 % приводит к появлению на изломах в некоторых местах непрочнзимодействовавших частиц. 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.

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, а исследование структуры изломов показало, что такое увеличение приводит к увеличению количества несвязанных упрочняющих частиц.

Важной частью диссертации являются исследования по разработке 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. Традиционным путем повышения служебных свойств металлопродукции является нанесение покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью и др. свойствами. В работе проведены исследования по нанесению композиционных покрытий методом фрикционного плакирования и электрохимическим методом.

Фрикционное плакирование (ФП) осуществляется следующим образом. 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. Щетка кончиками своих провололок 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 провололок в щетке и высокая скорость вращения обеспечивает высокую производительность и равномерность переноса материала с прутка на обрабатываемую поверхность. В работе применили методику и оборудование, разработанные в Магнитогорском государственном техническом университете.

Композиционные материалы для нанесения покрытия методом фрикционного плакирования были скомпактированы в заготовки или в виде колец диаметром 50 мм, или в виде цилиндров диаметром 40 мм. 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. На рисунке видны следы от отдельных провололок 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.

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. Разработанные покрытия исследовали как на поперечных шлифах, так и на поперечных изломах (Рисунок 42). По толщине покрытия сплошные, без каких-либо дефектов. Адгезия к основному металлу высокая. Данные о микротвердости медных композиционных покрытий, нанесенных на стальную поверхность методом фрикционного плакирования, представлены в Таблице 9. После всех технологических операций состав композиционного покрытия не изменился, покрытие состояло из комбинации меди и наноалмазов, то есть графитизации наноалмазов не произошло.

В работе метод фрикционного плакирования был применен и для нанесения покрытий из композитов с никелевой матрицей, разработка которых описана в предыдущих разделах, а

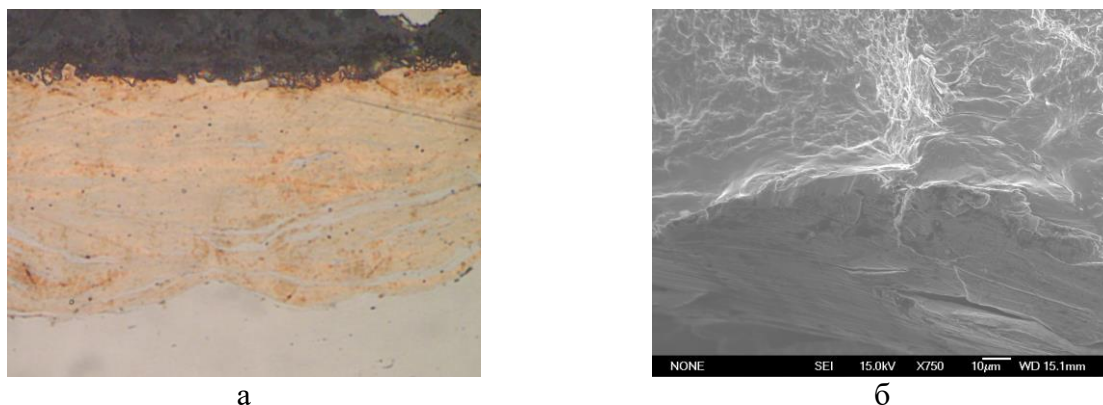
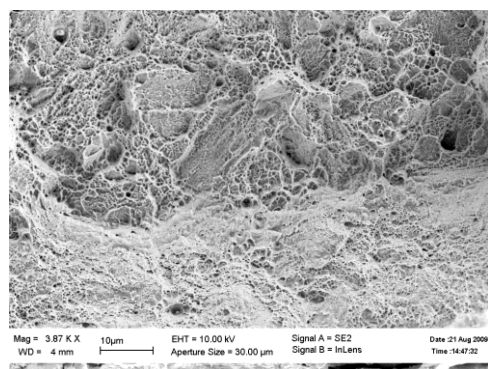


Рисунок 42 - Медное композиционное покрытие, нанесенное методом фрикционного плакирования: а) шлиф в поперечном направлении (оптическая микроскопия); б) излом в поперечном направлении (СЭМ)

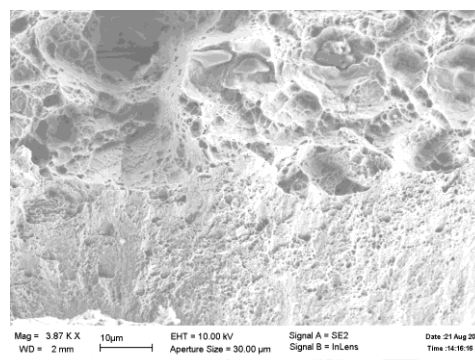
Таблица 8 - Микротвердость композитных покрытий, нанесенных на стальную поверхность методом фрикционного плакирования

Материал	Микротвердость, HV 0,1
Cu – 20% н/а	610 ± 100
Cu – 30% SiO ₂ + 10% н/а	405 ± 60
Латунь L62 + н/а	540 ± 65
Ni – 20% WC + 5% н/а	740 ± 100
Ni – 20% Al ₂ O ₃ + 5% н/а	630 ± 50

именно, из композитов Ni + 20 % Al₂O₃ + 5 % НА и Ni + 20 % WC + 5 % НА. Значения микротвердости представлены в Таблице 8. Для определения структурных особенностей материала покрытия и оценки адгезии покрытия к основе провели изучение изломов образцов с покрытиями. Вид изломов представлен на Рисунке 43. 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



а



б

Рисунок 43 - Поверхность изломов покрытий из композитов Ni + 20 % Al₂O₃ + 5 % НА (а), Ni + 20 % WC + 5 % НА (б)

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. Исследования показали, что разработанный способ позволяет получать высококачественные композиционные покрытия с медной и никелевой матрицами, упрочненными различными видами частиц. Упрочняющие частицы равномерно распределены в

матрице. Фрикционное плакирование обеспечивает высокую адгезию между покрытием и основой.

При разработке композиционных покрытий, наносимых электрохимическим способом вначале было проведено исследование хром-алмазных покрытий, изготовленных по существующим технологиям. Эти исследования показали, что агломераты наноалмазов являются причиной разрушения таких покрытий. В работе предложено применить эффект раздробления агломератов наночастиц при механическом легировании для получения покрытий с неагломерированными упрочняющими наночастицами. Вначале необходимо по разработанному (см. выше) способу изготовить анод из композиционного материала с равномерно распределенными неагломерированными 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 «Cu+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 полученного покрытия (Рисунок 44). Покрытие содержит неагломерированные наноалмазные частицы, равномерно распределенные в матрице. Поставленная цель была достигнута. 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.

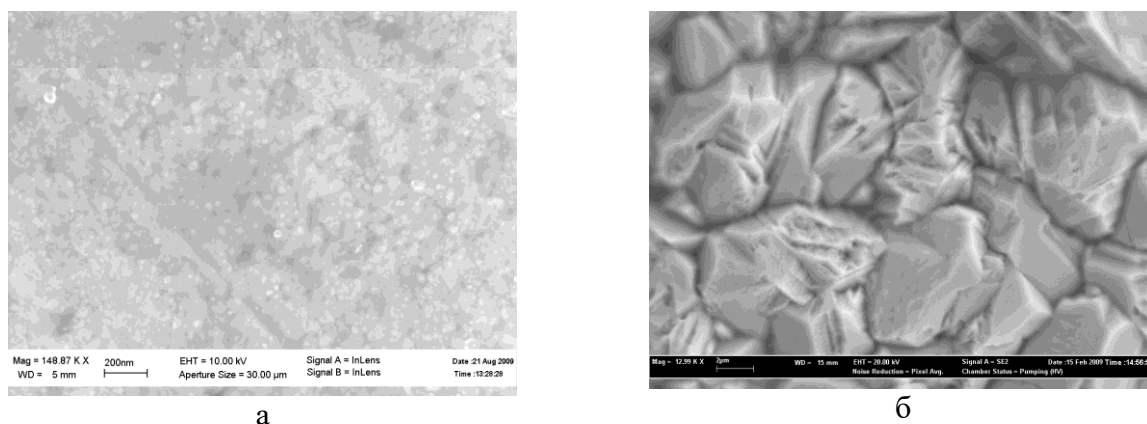


Рисунок 44 – Электрохимическое покрытие из композита «Cu + 20 % НА»: а) поперечное сечение; б) вид поверхности покрытия

В Главе 6 рассмотрены возможные области применения разработанных композитов. Эффект повышенного окисления позволил предложить такие материалы для применения в покрытиях морских сооружений для защиты от биообрастания. Для этих целей 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 морской организм начнет разъедать покрытие, то проявляются частицы закиси меди, которые, как минимум, отпугивают эти морские организмы. Проблема заключается в том, что частицы закиси меди при контакте с водой быстро вымываются. На этом месте появляется новый морской организм, который разрушает

покрытие до следующей частицы закиси меди. Это приводит к необходимости нанесения нового покрытия через 1-2 года. Предлагаемый композиционный материал 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Разработаны новые способы получения нанокомпозитов 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 финансируемого Министерством образования и науки РФ проекта на тему: «Применение синхротронного излучения для исследования металлматричных нанокомпозитов с объемной долей упрочняющих наночастиц от 1 до 40%, полученных по различным технологическим режимам» (соглашение 14.587.21.0030, уникальный идентификатор проекта 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.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

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.Többsen, 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.Többsen, 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 particulate 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 металлматричных 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 металлматричных 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. - 2017. - Бюл. № 25.
40. Пат. 2574534 Российская Федерация. Композиционный материал с металлической матрицей и наноразмерными упрочняющими частицами и способ его изготовления / Попов В.А. - 2016. - Бюл. № 4.
41. Пат. 2485195 Российская Федерация. Способ получения металлматричного композита с наноразмерными компонентами / Попов В.А. - 2013. - Бюл. № 17.
42. Пат. 2485196 Российская Федерация. Способ получения изделий из композиционных материалов с наноразмерными упрочняющими частицами / Попов В.А. - 2013. - Бюл. № 17.
43. Пат. 2456361 Российская Федерация. Металлматричный композит / Попов В.А. - 2012. - Бюл. № 20.
44. Пат. 2456360 Российская Федерация. Композиционный материал с наноразмерными компонентами для предотвращения биообрастания / Попов В.А., Чернов Б.Б., Щетинина Г.П., Нугманов А.М. - 2012. - Бюл. № 20.
45. Пат. 2423539 Российская Федерация. Способ получения металлматричного композита / Попов В.А. - 2011. - Бюл. № 19.
46. Пат. 2405068 Российская Федерация. Электрохимическое покрытие из металлматричного композита и способ его получения / Попов В.А. - 2010. - Бюл. № 29.
47. Пат. 2278177 Российская Федерация. Композиционный материал / Попов В.А., Кузнецов Н.Т., Малинина Е.А. [и др.]. - 2006. - Бюл. № 47.
48. Пат. 2244036 Российская Федерация. Металлматричный композит / Попов В.А., Гук Н.В. - 2005. - Бюл. № 1.
49. Пат. 2188248 Российская Федерация. Способ изготовления металлматричного композита / Попов В.А., Котов Ю.А., Иванов В.В. [и др.]. - 2002. - Бюл. № 24.
50. Пат. 2158779 Российская Федерация. Способ изготовления металлматричного композита / Попов В.А., Щавелев Л.Н., Гульбин В.Н. - 2000. - Бюл. № 31.