

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

На правах рукописи

Бережной Юрий Михайлович

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ, ДЛЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ МЕТАЛЛО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Скориков Александр Валентинович

Новочеркасск – 2015

Оглавление

Введение и общая характеристика работы.....	5
Глава 1 Анализ научно-технической и патентной литературы.....	13
1.1 Области применения медных ультрадисперсных порошков.....	13
1.2 Методы получения ультрадисперсных порошков.....	15
1.2.1. Технологии получения ультрадисперсных порошков, основанные на химических процессах.....	17
1.2.2. Технологии получения ультрадисперсных порошков, основанные на физических процессах.....	26
1.3 Методы стабилизации ультрадисперсных порошков.....	30
1.4 Метало-полимерные композиционные материалы.....	35
1.4.1 Технологии изготовления металлонаполненных композиционных материалов с фторопластовой матрицей	37
1.4.2 Технологии изготовления металлонаполненных композиционных материалов с полиэтиленовой матрицей.....	40
Глава 2 Материалы, оборудование и методы экспериментальных исследований.....	43
2.1 Установка для получения ультрадисперсного порошка меди.....	43
2.2 Методы исследования состава и свойств получаемых ультрадисперсных порошков меди.....	51
2.3 Методы изготовления композиционных материалов.....	51
2.4 Методы исследования структуры и свойств спеченных композиционных материалов.....	55
2.4.1 Исследование структуры композиционных материалов.....	55
2.4.2 Определение физико-механических характеристик материала.....	55
2.5 Используемые материалы.....	57
Глава 3. Получение стабилизированных ультрадисперсных порошков меди.....	59
3.1 Параметры получения стабилизированных ультрадисперсных	

порошков	59
3.2 Свойства ультрадисперсных порошков меди в зависимости от технологических условий их получения.....	63
3.2.1 Влияние параметров получения на гранулометрический состав.....	63
3.2.2 Изучение количественного и качественного составов получаемых ультрадисперсных порошков меди.....	69
3.2.3 Влияние стабилизаторов на форму частиц ультрадисперсных порошков.....	72
3.2.4 Изучение взаимодействия стабилизаторов с частицами ультрадисперсных порошков.....	74
3.2.5 Стойкость стабилизированных ультрадисперсных порошков к окислению при высоких температурах.....	78
3.2.6 Влияние стабилизаторов на фазовый состав получаемых ультрадисперсных порошков меди.....	81
3.3 Выводы по главе 3.....	82
Глава 4 Изучение свойств композиционных материалов, наполненных ультрадисперсными порошками меди.....	84
4.1 Композиционные материалы с фторопластовой матрицей.....	84
4.1.1 Оптимизация составов композиционных материалов методом математического планирования эксперимента.....	84
4.1.2 Деформация спеченных композиционных материалов.....	90
4.1.3. Физико-механические свойства композиционных материалов.....	91
4.1.4 Антифрикционные и износостойкие свойства.....	93
4.1.5 Изучение структуры композиционных материалов.....	100
4.2 Разработка композиционного материала с использованием в качестве матрицы полиэтилен.....	103
4.2.1 Антифрикционные и износостойкие свойства композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей.....	104
4.2.2 Влияние ультрадисперсных порошков меди на твердость компо-	106

зиционного материала.....	
4.2.3 Влияние ультрадисперсных порошков меди на прочность композиционного материала.....	108
4.2.4 Изучение структуры поверхностного слоя.....	108
4.3 Выводы к главе 4.....	113
Заключение и выводы.....	115
Список сокращений и условных обозначений.....	118
Список литературы.....	119

Введение и общая характеристика работы

Композиционные материалы составляют отдельный раздел материаловедения и образуют собственные сегменты производства и рынка, в отдельных случаях они формируют целые отрасли. Из областей применения ультрадисперсных и наноразмерных порошков можно выделить их использование в качестве наполнителей для композиционных материалов [1-3]. Полученные таким образом материалы применяются для изготовления консолидированных объемных материалов (твердые сплавы, керамико-металлические материалы, металлополимерные композиционные материалы). Ультрадисперсные порошки улучшают характеристики материалов, применяемых в машиностроении, используются как присадки к смазкам, абразивы, мембраны, катализаторы, адсорбенты и т.п. [4-7] Металлические ультрадисперсные порошки используются при создании ракетных топлив, взрывчатых веществ, прессованных и спеченных изделий. Порошки используются в качестве наполнителей, позволяющих получать эффективные протекторные, антифрикционные, противоизносные, ресурсосберегающие, гидрофобные, самоочищающиеся и биоинертные, композиционные материалы. Эти материалы расширяют функциональные и ресурсные возможности техники, конструкций, изделий, применяемых в различных отраслях: в машиностроении и строительстве, на транспорте, в энергетической, химической и атомной отраслях, в военной технике, в медицине и быту. Ультрадисперсные порошки, применяемые для композиционных материалов с полимерной матрицей, обеспечивают создание новых типов композитных наноматериалов с возможностями широкого практического применения.

Свойства частиц порошка, а также материалов, полученных с их применением, зависят не только от химического состава, но и от формы и размеров частиц. В наноразмерной области соотношение поверхностных и объемных частиц становится соизмеримым, в отличие от макро- и микрочастиц, а потому свойства УДП могут сильно отличаться и варьироваться в широких

пределах при изменении соотношения. Этим фактом объясняется стремление исследователей и производителей к получению порошков различного химического состава с минимальными размерами частиц. Коллоидная химия, занимающаяся исследованием малоразмерных частиц веществ в жидкостях и газах, появилась полтора века назад, то есть тогда уже сформировалось понимание важности порошкообразных материалов. Классическую материаловедческую схему «состав - структура - свойства» академик И.В. Тананаев, введя размер частиц как один из важнейших параметров материалов, трансформировал в схему «состав - структура - дисперсность - свойства».

Разнообразие порошкообразных материалов формируется не только типом и химическим составом, морфологией и размером частиц, но и способом получения. Все методы получения порошков реализуются двумя способами: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Первый состоит в обработке макрообъектов, чаще всего физическими методами, приводящей к диспергации материалов. Второй способ основан на «построении» частиц порошка из атомарных и молекулярных объектов, в этом случае, как правило, используются химические приемы. В настоящее время известно множество технологических приемов, позволяющих получать ультрадисперсные порошки, однако, отсутствуют универсальные подходы, позволяющие получать порошки любого типа и химического состава. Каждая технология ограничена применением к определенному типу порошков, а потому, исходя из практической потребности, требуется разработка разнообразных технологических методов производства различных порошкообразных материалов [8-10].

Актуальность темы исследования. Увеличение эксплуатационных характеристик полимеров для подшипников скольжения в узлах трения машин и механизмов путем введения в состав материала легирующих добавок предполагает повышение механических и тепловых нагрузок. Для обеспечения оптимального сочетания физико-механических свойств материалов используют множество наполнителей, однако высокое наполнение таких полимеров как фторопласт - 4 (Ф-4), так и полиэтилен-277 (ПЭ-277) ведет к сни-

жению антифрикционных характеристик материала, при этом улучшая его стойкость при высоких нагрузках. Снижение антифрикционных характеристик материала чаще всего происходит из-за неравномерного распределения частиц наполнителя по всему объему полимерной матрицы, вследствие чего возникают зоны перенасыщения и дефицита наполнителя. Добиться равномерного распределения наполнителя по всему объему материала можно несколькими способами, один из которых - применение ПАВ для стабилизации частиц, однако этот метод ведет к насыщению материала побочными продуктами, что так же негативно сказывается на свойствах композиционных материалов (КМ).

Отсутствие методов, позволяющих в процессе получения ультрадисперсных порошков (УДП) формировать химически инертную оболочку, защищающую порошки от слипания в процессе хранения и приготовления композиций, определяет актуальность и новизну темы диссертации, что свидетельствует о необходимости проведения специальных исследований.

Работа выполнена на кафедрах «Технология машиностроения» и «Материаловедение и технология материалов» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова в рамках государственного задания на проведение НИР, проект № 7.3767.2011 «Теоретические и технологические основы разработки энергоэффективных способов получения порошковых и композиционных функциональных материалов».

Цели и задачи исследований заключаются в повышении свойств изделий из композиционных антифрикционных металлополимерных материалов путем введения в их состав стабилизированных водорастворимыми полимерами ультрадисперсных порошков меди. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать технологию получения УДП меди стабилизированных водорастворимыми полимерами;

- установить влияние водорастворимых полимеров, полиакриламида и поливинилпирролидона на свойства и характеристики получаемых УДП;
- определить зависимости гранулометрического состава и морфологии УДП порошков меди от модификации их поверхности;
- разработать математическую модель зависимости прочности от технологических параметров и определить с ее помощью оптимальные количества нанонаполнителей и условия переработки смесей;
- установить эффект действия стабилизированного УДП меди на свойства композиционного металлополимерного материала, обусловленный более равномерным распределением УДП меди в матрице КМ.

Научная новизна:

1. Предложенный метод получения УДП электролизом в присутствии водорастворимых полимеров в качестве стабилизаторов частиц, отличается от известных методов тем, что позволяет понизить дисперсность получаемых УДП в 2–3 раза по сравнению с промышленно-применяемыми способами получения электролитических порошков и снизить средний размер получаемых УДП, а также повысить количество наноразмерной фракции.

2. Установлен эффект снижения среднего размера частиц в присутствии поливинилпирролидона. При этом средний размер частиц порошка снижается до 0,05 – 0,1 мкм и достигается равномерное взаимное распределение полимера по поверхности меди.

3. Выявлено равномерное распределение частиц стабилизированного ультрадисперсного порошка меди в матрице композиционного материала, в отличие от ранее изученных методов, установлено повышение адгезионной связи частицы с матрицей, влияющее на улучшение физико-механических и антифрикционных характеристик материала.

Практическая значимость. Разработана высокопроизводительная технология получения медных полидисперсных УДП. Даны научно обоснованные

ванные практические рекомендации по выбору оптимальных режимов получения нанопорошков методом электролиза, разработаны составы композиционных металлополимерных материалов и технология их получения.

Доказано, что применение в качестве наполнителей КМ металлических нанопорошков, модифицированных водорастворимыми полимерами, за счет равномерного распределения наполнителя и повышения адгезионного взаимодействия, повышают твердость материалов в 2 – 3 раза, износостойкость в 1,5 – 2 раза, антифрикционные характеристики в 2 – 2,5 раза, что позволяет расширить область применения данных композиционных материалов.

Разработанные КМ, обладая высоким комплексом физико-механических свойств, могут быть использованы в высоконагруженных узлах трения машин и механизмов, заменяя дорогие антифрикционные детали преимущественно импортного производства из сплавов цветных металлов и металлополимеров.

Практические результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования научно-исследовательскими и проектно-конструкторскими организациями, осуществляющими разработку, изготовление и внедрение технологий изготовления КМ с использованием в качестве наполнителей, модифицированных УДП меди.

Методы исследования: Для решения поставленных задач применялись современные методы исследований и оборудование. Термодинамический анализ проводился на приборе STA 449C в окислительной (воздушной) среде. Образцы нагревались со скоростью 10°C /мин до 600°C. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific. Изучение структуры получаемых УДП проводили на энергодисперсионном микроанализаторе EDAX GENESIS. Изучение координационных соединений, образующихся в процессе получения УДП проводили методом ИК-спектроскопии на приборе Varian 640. Определение гранулометрического состава осуществляли на

приборе Microtrac S3500. Изучение взаимодействия наполнителя с матрицей производили на растровом электронном микроскопе Quanta 200. Изучение структуры поверхностного слоя КМ проводили на сканирующем зондовом микроскопе SolverHV. Антифрикционные свойства полученных материалов исследовались на торцевой машине трения ТМТ - 25. Линейный износ определялся по изменению линейных размеров с помощью оптиметра с точностью до 0,003мм. Твердость металлополимерных КМ определяли на приборе AS-111 методом вдавливания шарика (по Бринеллю) по ГОСТ 9012-59. Определение разрушающего напряжения при сжатии проводили на приборе Р-0,5 по ГОСТ4651-82. Результаты, представленные в диссертации, не противоречат экспериментальным и теоретическим данным других исследователей, опубликованным в открытой печати.

Положения выносимые на защиту.

1. Технология получения нанопорошков меди электролизом с использованием ПАА и ПВП в качестве стабилизирующих добавок наночастиц.
2. Использование медных и медно-полимерных УДП, полученных из аммиачных растворов, в качестве легирующих добавок к полимерным композиционным материалам, позволяет повысить твердость, снизить износ при трении, уменьшить деформации при спекании, повысить величину максимального усилия при сжатии.
3. Установление зависимости влияния свойств стабилизированных УДП порошков меди на механические свойства металлополимерных композиционных материалов.
4. Математическая модель, позволяющая найти оптимальное соотношение концентраций медного УДП в полимерной матрице, при котором достигается наибольшая прочность материала.

Степень достоверности и апробации результатов.

Степень достоверности результатов подтверждается:

- Согласованностью полученных результатов с фундаментальными положениями порошкового материаловедения, а также соответствию экспе-

риментальных данных и научных выводов общепринятым положениям, опубликованным в печатных изданиях.

– Применением программного обеспечения для обработки результатов экспериментальных исследований.

Исследования проводились на сертифицированном оборудовании. Получаемые порошки были апробированы в качестве легирующих добавок к КМ с полимерной матрицей на основе фторопласта-4 и полиэтилена-277.

Основные положения и результаты исследований докладывались на ежегодных научно-технических и исследовательских конференциях: VI Международной научно-практической конференции «Новые материалы и технологии их получения», г. Новочеркасск (2012 г.), а также на XV Международной научно-практической конференции «Технологии упрочнения нанесения покрытий и ремонта: теория и практика», г. Санкт-Петербург (2013 г.).

Личный вклад автора. Все основные результаты диссертации получены лично автором. Автор непосредственно участвовал в планировании диссертационных исследований, в выборе объектов исследования, в разработке технологии получения ультрадисперсных порошков меди, стабилизированных водорастворимыми полимерами для изготовления композиционных антифрикционных металло-полимерных материалов. Автору принадлежит формулировка задач, выбор объектов исследований и путей решения задач.

Тема диссертации предложена Скориковым А.В. Он осуществлял научное руководство диссертационной работой, участвовал в обсуждении и интерпретации полученных результатов. Липкин М.С., Данюшина Г.А., и Шишка В.Г. принимали участие в разработке технологии получения стабилизированных УДП меди и технологических приемов получения композиционных металло-полимерных материалов, а также построению математической модели.

Публикации по теме диссертации.

Всего по теме диссертации опубликованы 9 научных работ, в их числе - две журнальные [78, 119] статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, два патента [107, 108] на изобретение РФ, и работы в сборниках трудов международных конференций [5, 10, 12, 100 125].

Объем и структура работы. Объем работы 135 страниц, включая 62 рисунка и 17 таблиц. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 134 наименования.

Глава 1 Анализ научно-технической и патентной литературы

1.1 Области применения медных ультрадисперсных порошков

В настоящее время, области применения порошков меди значительно выросли и уже не ограничиваются только порошковой металлургией. Порошок меди, благодаря специфическим свойствам, например, таким как электро- и теплопроводность, активно используется практически в любой области техники, и объем их применения непрерывно расширяется (рисунок 1.1). Широкое применение порошков в различных сферах связано с их способностью существенно улучшать параметры существующих технологических процессов и создавать новые технологии.

Медные ультрадисперсные порошки широко используются в порошковой металлургии, биологически активных добавках, в качестве катализаторов в химической промышленности, добавки в краски и другие покрытия, в качестве пигментов в печати и упаковке, а также во многих других отраслях промышленности [11-13].

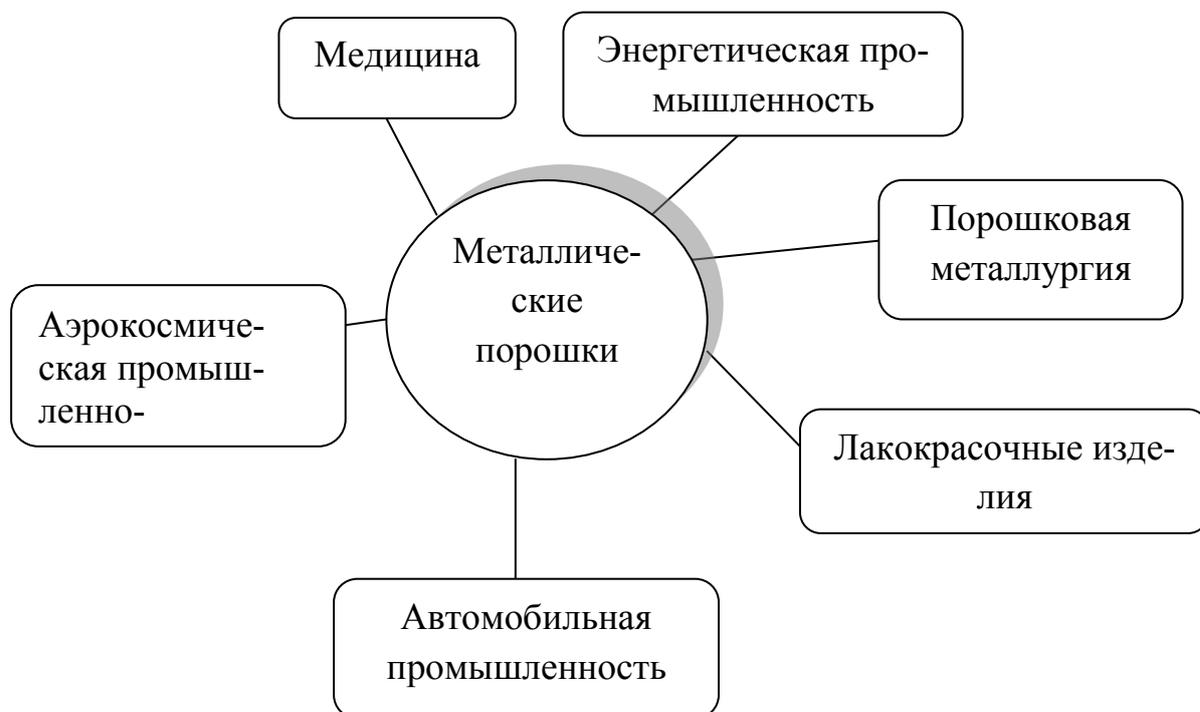


Рисунок 1.1 – Области применения металлических порошков

Известны антисептические свойства ультрадисперсных порошков ме-

ди. Так, исследования биоактивности немодифицированного перевязочного материала и материалов, модифицированных порошком [14] показали, что контрольный образец не подавляет рост культуры *Staphylococcus*. Материал, модифицированный медным порошком ПМС-1, практически не имеет зоны подавления роста бактерий. Напротив, материалы, модифицированные ультрадисперсными порошками, проявляют сильную противомикробную активность. Результаты биоактивности на плотной питательной среде хорошо коррелируют с результатами оценки биоактивности в жидкой питательной среде с последующим высевом. Вероятным механизмом гибели бактерий является взаимодействие ионов меди с функциональными группами аминокислот, входящих в состав белков бактерий, приводящее к денатурации белков клетки; нарушению ферментного равновесия внутри микроорганизма; выход из клетки растворимых жизненно важных веществ, что приводит к гибели микроорганизмов.

В порошковой металлургии медные ультрадисперсные порошки применяют:

- при получении электроконтактных материалов, используемых в коммутационных аппаратах, разрывных и скользящих контактах электроподвижных составов железных дорог, городского и промышленного транспорта, а также в качестве автоматических электровыключателей, рубильников, разъемов токопроводящих наконечников дуговой сварки и т.д. [15 -16];

- при получении антифрикционных материалов как с металлической матрицей, так и с полимерной, используемых в различных высоконагруженных узлах трения [17];

- при получении конструкционных материалов, к которым предъявляются повышенные требования по электро- и теплопроводности, коррозионной стойкости, а также к декоративному внешнему виду. Изделия из таких материалов применяют в различных областях науки и техники, таких как машиностроение, судостроение, приборостроение, автомобилестроение;

- при получении пористых и проницаемых мембран, применяемых в химической промышленности и машиностроении, в качестве катализаторов и фильтрующих элементов для очистки от взвесей водных и солевых растворов, топлива, смазочных материалов, полимерных материалов и различных газов [18], пищевой промышленности, используемых при высоких температурах, а также в качестве электропроводящих металлонаполненных клеев [19-21].

В химической промышленности медный порошок применяют при производстве катализаторов для полного окисления углеводородов [22-24].

Таким образом, рассмотрев широкий спектр применения порошков, можно сделать вывод, что эффективность, надежность и целесообразность использования порошков в различных сферах применения вызывает необходимость в разработке технологии получения ультрадисперсных порошков меди с необходимым гранулометрическим составом, химической чистотой и формой частиц для каждой определенной сферы применения.

1.2 Методы получения ультрадисперсных порошков

Одним из важнейших направлений развития современных технологий является миниатюризация изделий различного функционального назначения, которая приводит к экономии материальных и энергетических затрат, связанных с их производством и эксплуатацией, а также расширяет возможности их применения в тех областях, где требования к уменьшению их размеров и массы являются особенно жесткими. Кроме того, в результате миниатюризации происходят существенные качественные изменения конструктивных параметров и, как следствие, свойств создаваемых изделий, благодаря чему открываются принципиально новые пути их практического использования.

Развитие миниатюризации привело к формированию группы нанотехнологий и созданию наноматериалов [25]. Существует несколько подходов к тому, как определять, что такое наноматериалы. Самый простой подход свя-

зан с геометрическими размерами структуры таких материалов. В настоящее время материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называют наноструктурными [26].

Для изучения наноматериалов в первую очередь изучается их атомарная структура, определяются типы атомов, являющихся строительными блоками, и их взаимное расположение в пространстве. Большинство наночастиц имеют кристаллическую наноструктуру.

Технологии получения УДП, получивших наиболее широкую известность, можно условно разделить на две группы (рисунок 1.2). К первой группе можно отнести технологии, основанные на химических процессах, а ко второй – на физических процессах.

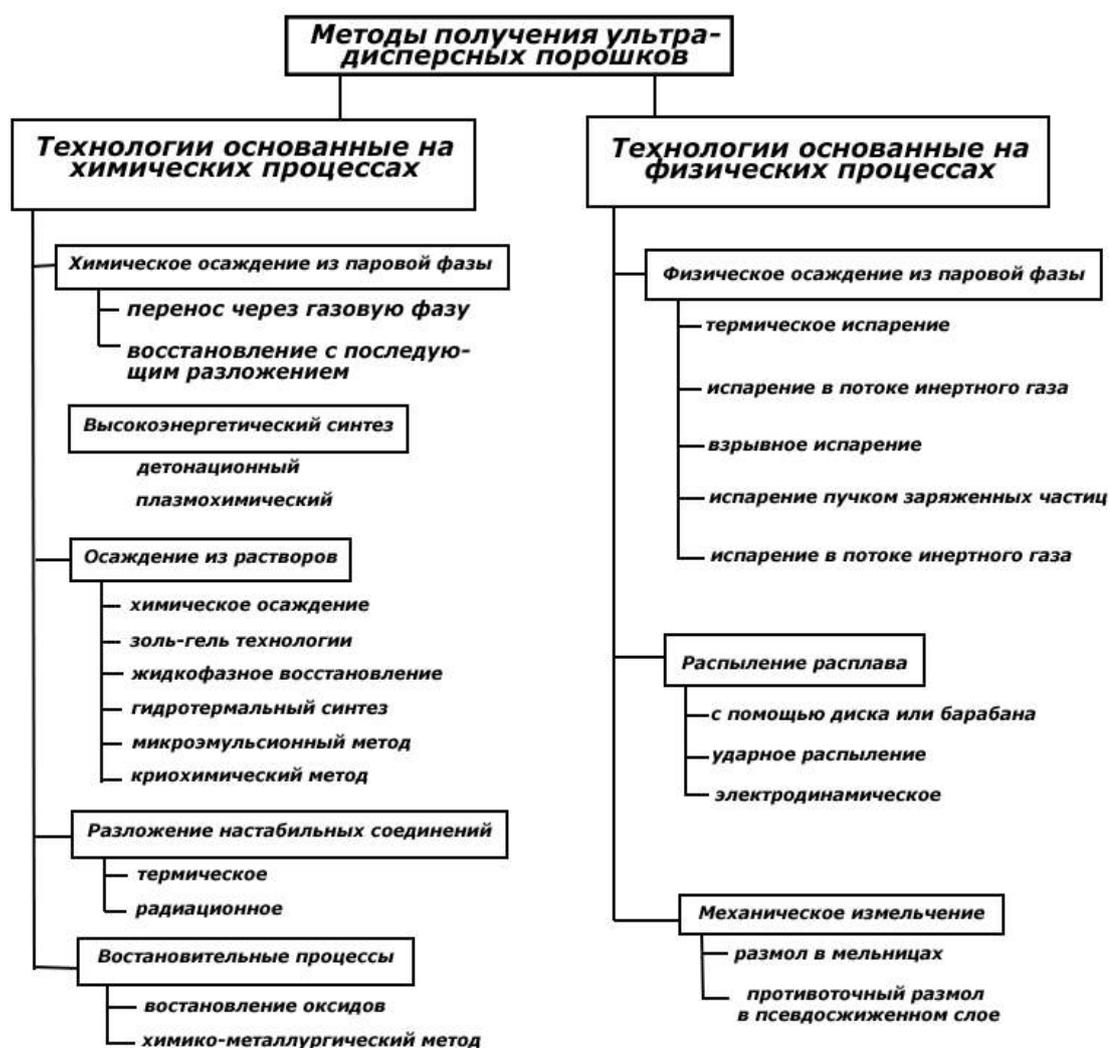


Рисунок 1.2 – Основные методы получения УДП

Методы получения УДП основанные на физических процессах обеспечивают превращение исходного материала в порошок без заметного изменения его химического состава. Чаще всего используют измельчение твердых материалов в мельницах различных конструкций и диспергирование расплавов.

К химическим методам относят технологические процессы производства УДП, связанные с физико-химическими превращениями исходного сырья. В результате получаемый порошок по химическому составу может существенно отличаться от исходного материала.

1.2.1. Технологии получения ультрадисперсных порошков, основанные на химических процессах

Авторы работ [27-29] выделяют ряд общих подходов, которые являются характерными для технологий, основанных на химических процессах получения УДП и отличает их от получения обычных порошков:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц,
- малая скорость роста частиц,
- наибольший размер получаемых частиц не более 100нм,
- узкий диапазон распределения частиц по размерам,
- стабильность получения частиц заданного размерного диапазона,
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц,
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

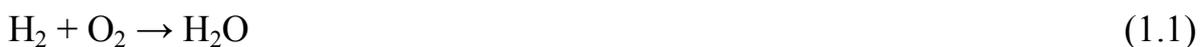
Технология химического осаждения из паровой фазы

Технологии данной группы основаны на использовании термохимических реакций, соединений металлов, распыляющихся в реакционной камере, образуя аэрозоли. Распыленные растворы солей в определенной зоне термически разлагаются с образованием твердого осадка в виде ультрадисперсного порошка и газообразных веществ или вступают в химические реакции, также

с образованием порошка и газообразных веществ [30]. В качестве исходного сырья, чаще всего используются галогениды (главным образом хлориды) металлов, алкильные соединения, карбонилы, оксихлориды, металлоорганические соединения. Размер получаемых частиц может регулироваться температурой и скоростью осаждения. По такой технологии получены УДП кремния, бора, оксидов титана, циркония, алюминия, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния, диборид титана и меди с размером частиц от 20 до 600 нм.

К технологиям химического осаждения из паровой фазы, можно отнести метод высокотемпературного или пламенного гидролиза. [31] Он основан на взаимодействии соединений, преимущественно хлоридов, в водородно-кислородном пламени.

Приведенные ниже химические реакции (1.1 – 1.3) объясняют, почему этот процесс называют также «пламенным гидролизом».



Суммарно:



Вода, образующаяся при взаимодействии водорода и кислорода, вызывает очень быстрое и количественное протекание гидролиза CuCl при 1000°C . Единственный побочный продукт реакции — хлористый водород отделяют и возвращают в процесс на стадию получения CuCl_2 .

Диоксид кремния (аэросил), получаемый таким методом, состоит из агрегатов аморфных первичных частиц сферической формы размером $5 \div 10$ нм, которые входят в состав вторичных частиц-агрегатов размером более 100 нм.

К недостаткам данного метода можно отнести высокое содержание оксидов и побочных продуктов в получаемом УДП и большой разброс по гранулометрическому составу.

Плазмохимический синтез

В данном методе получения УДП используется низкотемпературная плазма дугового или тлеющего разряда (обычного, высокочастотного или сверхвысокочастотного разряда). В качестве исходного сырья используются металлы, галогениды или другие соединения.

В работе [32] предложено получать композиционные УДП плазмохимическим методом. Такой материал включает частицы, состоящие из ядра и оболочки.

Взаимодействие плазмы с обрабатываемым веществом обеспечивает плавление, диспергирование, испарение, а затем восстановление и синтез продукта с размером частиц до 10 нм, включая параметры так называемого критического зародыша. Исходные вещества подаются в плазму в виде порошка.

В потоке плазмы протекают следующие процессы: нагрев частиц сырья до высокой температуры, их плавление, испарение, химические реакции, формирование частиц продукта, охлаждение.

Авторами работы [33] передоложен наиболее универсальный способ получения УДП металлов, сплавов и соединений – восстановление и синтез в химически активной плазме. Получаемый данным методом УДП имеет относительно небольшой разброс по дисперсности. Форма частиц - близкая к сферической. За счет высокой температуры плазмы и высоких скоростей взаимодействия, возможно получение данным методом УДП большого разнообразия различных металлов и сплавов. Это обеспечивается из-за перехода практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующей конденсацией в виде УДП с частицами правильной формы, имеющими размеры от 10 до 200 нм. Наиболее высокие температуры и мощность обеспечиваются при использовании установок с дуговыми плазмотронами, а наиболее чистые и однородные УДП получают при использовании СВЧ-

плазмотронов, применяют газоразрядное устройство для получения низкотемпературной плазмы.

Преимуществом данного метода в том, что он обеспечивает создание продуктов требуемого химического состава, агрегатного состояния и форм-размеров, в том числе и в виде УДП.

Недостатками данного метода являются: 1) Достаточно широкий разброс по размерам для оксидов и сложных композиций; 2) Высокая коррозионная активность летучих соединений, высокая адсорбционная поверхностная энергия наночастиц, в результате которой на их поверхности адсорбируются побочные продукты синтеза, которые довольно трудно удалить; 3) Необходимость применения дорогостоящего оборудования.

Технологии осаждения из растворов

Общей чертой этой группы является проведение химических реакций в водных растворах солей. Используются несколько различных методов [34-36], основанных на использовании растворенных в воде или органических растворителях солей металлов с химически активными веществами, используемыми в качестве осадителей УДП. Данная технология похожа на технологию химической металлизации, только в виду отсутствия активированной поверхности, выделение частиц будет происходить во всем объеме раствора.

Получать порошки оксида меди высокой степени чистоты, однородности и дисперсности можно выделением из раствора солей меди (медная соль N,N'-динитромочевины) в присутствии органического растворителя, например диметилсульфооксида. Раствор нагревают до 110-150 °С в течении 1-6 ч, а из суспензии выделяют порошок оксида меди [37].

Способ получения порошка меди восстановлением из соли меди в присутствии восстановителя рассмотрен в работе [38], в качестве соли используют сульфит меди, а в качестве восстановителя - глюкозу. Средний размер получаемых порошков меди 35-45 нм, а выход до 90%.

При химическом осаждении из растворов солей добавляют вещество - осадитель и проводят осаждение порошка оксида металла. Условия осаждения регулируют путем изменения рН, температуры, добавления буферных растворов. В качестве осадителя наиболее часто используют растворы аммиака, углекислый аммоний, щавелевую кислоту, оксалат аммония, а в качестве осаждаемых веществ предпочитают использовать растворимые азотно-кислые соли.

Данный метод, кроме того, нашел достаточно широкое применение для получения многокомпонентных композиционных УДП, когда из многокомпонентных растворов осаждают сразу несколько соединений [39,40]. Сложность данного метода заключается в практически неуправляемом процессе получения, из-за чего получение порошков с размером частиц менее 0,5мкм практически невозможно.

Основным недостатком метода является использование больших объемов растворов и сложность его утилизации, значительное содержание примесей в порошках и большой разброс частиц по размерам.

Авторы работы [69] предлагают метод получения ультрадисперсного порошка меди путем смешения пятиводного сульфата меди с глицерином, с последующим нагревом до полного растворения компонентов, затем вводят в качестве инициатора восстановления меди органическую кислоту (муравьиную или щавелевую), а после промывки ультрадисперсного порошка меди проводят ее обработку пентановым или спиртовым раствором стеариновой кислоты с последующей сушкой.

Недостатком данного метода является сложный процесс восстановления меди, большой расход реактивов и высокие температуры.

Одним из разновидностей методов, заключающихся в восстановлении из растворов ультрадисперсных частиц, является метод жидкофазного восстановления. Данный метод используется для получения только УДП металлов с невысокими значениями восстановительного потенциала (медь, серебро, никель) [41]. Он заключается в приготовлении раствора органической со-

ли металла с последующим добавлением сильного восстановителя и отделением выпавшего в осадок металлического УДП. Размер частиц получаемого порошка составляет 20-40 нм и разброс частиц по размеру очень низкий за счет повышенной вязкости многих органических растворов. Примером использования этого метода может служить получение УДП меди [42] при использовании водного раствора гидразингидрата с сульфатом лития и раствора нитрата меди в 4-метилпентаноле. Эти растворы смешивают и получают эмульсию, после расслоения которой УДП меди находится в органической фазе. Сложность данного метода заключается в отделении порошка от органических соединений, которые за счет высокой поверхностной энергии адсорбируются на поверхности УДП и могут оказывать стабилизирующее и защитное действие. Недостаток данного метода в низкой производительности, больших потерях УДП в процессе разделения и очистки порошка от органики.

Метод гидротермального синтеза

Данный метод основан на химических реакциях гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных средах при высоких температурах (100-370°C) и давлениях (до 100 МПа). Сущность гидротермального метода заключается в нагревании солей, оксидов или гидроксидов металлов в виде раствора или суспензии при повышенной температуре (обычно до 300°C) и давлении (около 100 МПа). При этом в растворе или коллоидной системе происходят химические реакции, приводящие к образованию продукта реакции простого или сложного оксида.

Гидротермальный синтез проводят в автоклавах, чаще футерованных тефлоном, объемом 50-300 мл. Высокое давление увеличивает температуру кипения, поэтому процесс проводят при более высоких температурах, чем в водных растворах при атмосферном давлении. [43-44].

Данный метод позволяет получать УДП оксидов с узким разбросом частиц по размерам. Недостатком метода является высокая стоимость и

сложность оборудования, а также периодичность процесса синтеза (который может достигать 24 часов) и, как следствие, низкая производительность.

Синтез под действием микроволнового излучения

Синтез УДП под действием микроволнового излучения - новый и очень быстро развивающийся перспективный метод. Как и во всех растворных методах, здесь проводят реакцию осаждения продукта из раствора исходных веществ, но на этот процесс воздействуют микроволновым излучением. Энергия микроволн переходит к исходному материалу, что приводит к его быстрому нагреванию, в результате чего инициируется химическое взаимодействие. Механизм воздействия микроволн на синтез УДП пока практически не ясен.

В литературе [45] описано получение данным методом некоторых простых и сложных оксидов.

Технология разложения нестабильных соединений

В настоящее время эта технология рассматривается как перспективный способ получения УДП с размером частиц 20-300нм. Наиболее изученным является термическое разложение азидов, оксалатов, перхлоратов, стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидрооксидов, алкоголятов [46,47].

Авторы работы [49] предлагают получать металлические УДП разложением карбонила металла при использовании индукционной плавильной горелки. Такой метод обеспечивает высокую производительность получения частиц и не вводит загрязняющих веществ в УДП.

Процесс включает три реакции: термолиз, окисление и гидролиз. К преимуществам этого метода относится низкая температура процесса, малые реакционные объемы, отсутствие трудоемких и малоэффективных операций промывки и фильтрования конечных продуктов, регулируемая дисперсность, хорошая спекаемость и высокая чистота получаемых порошков. Недостатком

рассматриваемого метода является сложность контроля и регулирования размеров частиц при одновременном конкурентном протекании двух процессов – разложения исходного соединения и спекания частиц конечного продукта под воздействием температуры. Тем более, что получаемые этим методом порошки отличаются высокой химической активностью.

Метод электрохимического восстановления

Из широко известных методов синтеза УДП металлов наибольшими перспективами обладают электрохимические методы [50-54], которые за счет варьирования условий электролиза, в первую очередь, плотности тока и потенциала электрода дают возможность управления скоростью электродных реакций и за счет этого производительностью, химическим составом, размерами и формой получаемых продуктов. Универсальность сырьевой базы, включающей компактные металлы, сплавы, оксиды, соли, в том числе подлежащие утилизации металлосодержащие материалы в виде металлолома, электродных материалов отработанных аккумуляторов, промышленных стоков и растворов, открывает широкие перспективы для применения электрохимических технологий при получении металлических УДП. Кроме того, электрохимическая переработка отходов в высокоэффективные функциональные материалы триботехнического назначения при обеспечении технической эффективности, экономической целесообразности и экологической безопасности в полной мере соответствует принципам зеленой трибологии.

Получение медных порошков из аммиакатных отходов методом электрофореза предлагают авторы [55]. Размер частиц получаемого ультрадисперсного порошка меди свыше 300нм. Достоинством данного метода является использование отходов радиоэлектронной промышленности в качестве исходного сырья, что дает дополнительный экономический и экологический эффект. Однако, получение частиц с размером менее 100нм, используя данный метод, сопряжено с рядом трудностей.

В работах [56, 57] рассмотрен метод получения УДП металлов из сульфатных электролитов с растворимым анодом. Образующийся на катоде осадок в результате электроосаждения может быть, как рыхлым, так и плотным слоем из множества микрокристаллитов.

На текстуру осадка влияют многие факторы, такие, например, как природа вещества и растворителя, тип и концентрация ионов целевого продукта и посторонних примесей, адгезионные свойства осаждаемых частиц, анодная и катодная плотность тока, температура среды, условия диффузии и другие.

Основными достоинствами метода являются экспериментальная доступность, многократное использование электролита, работа с вторичными материалами и возможность контроля и управления процессом получения УДП.

Недостатками метода являются побочные реакции, протекающие в растворе с образованием осадков, загрязняющих получаемые порошки, а также приводящие к пассивации электродов, что значительно снижает производительность установки.

Изучение работ [27-57], связанных с разработкой методов получения УДП химическими методами, выявило, что большинство УДП обладают высокой поверхностной энергией, и стремлением ее сократить. Отсюда и ярко выраженная склонность к объединению в агрегаты и агломераты. Все это заставляет учитывать не только размеры отдельных частиц, но и размеры их объединений. Считается, что в агрегатах связь между кристаллитами прочнее, а межкристаллитная пористость меньше. При последующем компактировании для достижения заданной пористости материала агрегатированные порошки требуют больших температур и/или давления по сравнению с неагрегатированными.

1.2.2. Технологии получения ультрадисперсных порошков, основанные на физических процессах.

Методы, основанные на физических процессах, обеспечивают превращение исходного материала в порошок без заметного изменения его химического состава. Чаще всего используют измельчение твердых материалов в мельницах различных конструкций и диспергирование расплавов. К таким методам относят технологические процессы производства порошков, связанные с физическими превращениями исходного сырья. В результате получаемый порошок по химическому составу существенно отличается от исходного материала.

Распыление расплава

Данная группа методов основана на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала.

В работах [58,59] описана технология получения порошка размером частиц не меньше 100 нм. Вместе с тем, получаемые порошки с размером частиц 0,5 – 10 мкм, имеют кристаллическую структуру и, следовательно, могут также быть отнесены к наноматериалам, а технология их получения – к нанотехнологиям.

Получение порошка данным методом можно вести в защитной атмосфере. В настоящее время для получения нанокристаллических порошков используются в основном три следующих варианта этой технологии. Контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана. Авторами работы [60] использован быстро вращающийся водоохлаждаемый диск или барабан, на который подается расплавленный материал. При этом материал диска подбирается таким образом, чтобы обеспечить высокую теплопроводность. Как правило в качестве такого материала используют медь. При этом обеспечивается скорость охлаждения до 10^8 К/с. Поверхность барабана или диска выполняется шероховатой (зубчатой), так как в случае глад-

кой поверхности будет обеспечиваться получение фольги, полосы или проволоки толщиной порядка 10-50 мкм с аморфной или кристаллической структурой. Получаемый порошок отличается хлопьевидной формой частиц. Такая форма частиц может приводить к неоднородной структуре и анизотропии свойств у изделий, сформированных из подобных порошков. В связи с этим получаемые рассматриваемым методом порошки обычно дополнительно подвергают механическому измельчению. Это и является главным недостатком метода.

Методы физической конденсации

Физические методы, наиболее широко используемые для получения металлических УДП, по сути они являются диспергационно-конденсационными, поскольку первой стадией является диспергирование металла до атомных размеров (испарение), а затем конденсация.

Особо следует отметить способ получения композиционного УДП, включающий нагрев вещества релятивистским пучком электродов при атмосферном давлении до парофазного состояния, конденсацию путем охлаждения паров в потоке газа и разделения образовавшейся двухфазной системы. В данном случае нагреву подвергают два одноэлементных вещества, в результате образуются частицы твердого композиционного УДП типа ядро-оболочка [61].

Получение нановолокон изучено гораздо хуже, чем УДП, т.к. они пока не нашли широкого применения. Одним из наиболее изученных методов получения нановолокон является взаимодействие в газовой фазе с последующей конденсацией продукта на твердой подложке. По существу, этот метод можно назвать методом испарения (металла) – конденсации (оксида). Металл каким-либо образом испаряют, и его пары реагируют с кислородом или другим газом при высокой температуре, продукт реакции затем конденсируется на твердой подложке [62,63].

Механическое измельчение

Механическое измельчение частиц материала принадлежит к числу наиболее распространенных методов изготовления порошков. Особенно легко получать порошки на основе хрупких материалов. Порошки пластичных, высокопрочных и аморфных материалов получить труднее. В этом случае возрастает опасность чрезмерного нагрева материала и загрязнения его продуктами износа рабочих частей технологического оборудования [64]. При механическом размельчении с использованием мельниц уменьшение размеров частиц материала происходит в результате интенсивного раздавливания между рабочими органами мельницы.

По теории Риттингера, энергия, затрачиваемая на измельчение, прямо пропорциональна вновь образованной поверхности. Измельчением таких материалов как медь, бронза, алюминий было подтверждено, что при грубом и тонком измельчении, в соответствии с теорией Риттингера, вновь образованная поверхность прямо пропорциональна энергии, затраченной на измельчение, или, что равнозначно для шаровой мельницы, длительности измельчения [65].

На рисунке 1.3 приведена зависимость для некоторых материалов прироста поверхности материала ΔS (и тем самым снижения среднего размера частиц) от продолжительности измельчения в процессе тонкого измельчения материала в мельнице периодического действия.

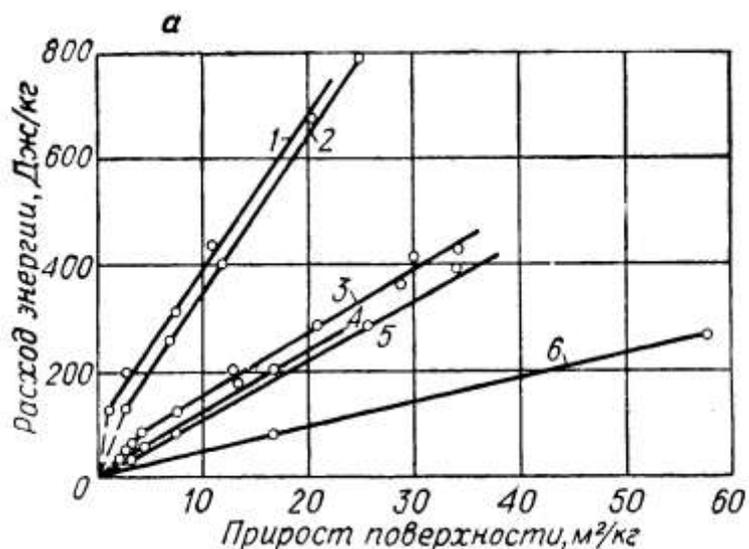


Рисунок 1.3 – Зависимость прироста поверхности при измельчении
 1- Оксид кремния; 2 - сланец; 3 - антрацит; 4 - барит; 5 - смолистый уголь; 6- бурый уголь.

Средний размер частиц, получаемых механическим измельчением порошков может составлять от 30нм. Для измельчения металлов используют высокоэнергетические измельчительные аппараты (атриторов и симолойеров) с неподвижным корпусом-барабаном и мешалками, передающими движение шарам в барабане [66-68]. В этом случае измельчение размалываемого материала идет главным образом за счет истирания, а не удара. Главный недостаток метода – загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования. При методе противоточного размола в псевдооживленном слое измельчение частиц порошка происходит за счет столкновения друг с другом. При этом процессы взаимного столкновения частиц, разогнанных до высоких скоростей в струе газа, происходят в середине псевдосжиженного слоя, образованного этими частицами. Только очень незначительная доля частиц соприкасается со стенками камеры в которой осуществляется процесс размола. Из зоны размола частицы удаляются потоком инертного газа в верхнюю часть установки в которой имеется сепаратор для разделения частиц по размерам. Частицы меньше определенного размера уносятся с потоком газа в систему фильтров, где отделяются от газового потока и попадают в накопи-

тельный бункер. Крупные частицы сепаратор направляет обратно в зону размола.

1.3 Методы стабилизации ультрадисперсных порошков

Одной из основных проблем, возникающих при разработке металлополимерных композитов с использованием в качестве наполнителей УДП металлов, является их высокая поверхностная энергия, приводящая к агломерации и неравномерному их распределению в матрице. Полученные таким образом композиционные материалы, не только лишаются свойств, ожидаемых от введения УДП, но и являются неоднородным материалом с ухудшенными физико-механическими характеристиками. Этим объясняется все возрастающий интерес к методам стабилизации УДП.

Из литературы известны различные методы стабилизации УДП [69-73], среди которых - применение различных обволакивающих (капсулирующих) веществ, пассивация, стабилизации методами коллоидных растворов.

Для предотвращения агломерации частиц авторы работ [74] применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Данный метод основывается на обработке получаемого УДП растворами различных ПАВ с целью снижения поверхностной энергии. Однако использовать данный метод сохранения структуры можно не всегда, к тому же, ПАВы неспособны значительно увеличить срок хранения УДП и их сложно удалить с поверхности частиц.

В разбавленных суспензиях агломерацию можно предотвратить, применяя электростатическое отталкивание [75]. Контролируемое введение электролита создает двойной электрический слой, и агломерация предотвращается, когда силы электростатического отталкивания превосходят силы Ван-дер-Вальсова притяжения. В результате получают УДП оксидов. При необходимости путем их термообработки в восстановительной среде можно получать металлические УДП.

Авторы работы [76] рассматривают вопрос стабилизации УДП органическими пигментами, полигликолями, желатином, полиакрилатами натрия

или калия. Стабилизатор готовят в виде раствора в дистиллированной воде. Выделение УДП в полученную среду происходит в атомарной и/или ионной форме путем химических или электрохимических реакций с образованием металлических частиц. Частицы, окруженные слоями молекул стабилизаторов, сохраняют свои свойства в системе вода/стабилизатор/частица не менее 12 месяцев.

Известно, что УДП алюминия широко используются в составах для получения композиционных материалов [77-78]. УДП получаемые в процессе электрического взрыва проволоки сильно агломерируются. Предотвращение агломерации возможно за счет формирования на поверхности частицы оболочек с более высокой температурой плавления в процессе образования самих частиц.

В работе [72] были показаны возможность снижения агломерации частиц алюминия за счет формирования на поверхности частиц оболочек из Al_2O_3 в процессе получения порошка. Для снижения количества Al_2O_3 в составе наночастиц можно использовать углерод или карбид алюминия. Порошок алюминия так же получают в инертной среде, содержащей метан, применяя микродуговой разряд. На поверхности единичных частиц образуется углеродная оболочка, но основная доля частиц находится в углеродной матрице, что не позволяет впоследствии приготовить смеси состав. Кроме того, полученный порошок не содержит карбид алюминия, его отсутствие, возможно, можно объяснить быстрым охлаждением частиц алюминия. При электрическом взрыве проволоки в среде, содержащей углерод, создаются условия для образования частиц карбида: частицы алюминия, образовавшиеся после конденсации, имеют высокую (свыше $2000^{\circ}C$) температуру, а их охлаждение происходит в газовой среде.

В работе [79] приведены исследования по возможности разделения частиц УДП составляющих агломераты с применением ультразвука в спирте. Размер частиц получаемого УДП составляет 10 нм.

Авторы работ [80, 81] предлагают для стабилизации УДП использовать одновременно механическое перемешивание и ультразвуковую обработку. Это обеспечит седиментационную устойчивость суспензии, содержащей высокодисперсные частицы.

Для получения высокоупорядоченных наночастиц серебра с лигандной оболочкой, в высоковязкий водный раствор поливинилового спирта или желатина добавляют 3-6 моль/г олеата натрия и 10 моль/г боргидрида натрия. Реакция протекает без перемешивания. Получают частицы с лигандной оболочкой и низкой степенью агрегации [82].

В литературе [83] предложен способ получения металлополимерного композиционного полимерного материала на основе УДП серебра и использование в качестве стабилизаторов частиц карбоксиметилхитина концентрацией 2-4масс%.

Интересен так же способ получения медного порошка с повышенным содержанием нанодисперсии, описанный в работе [84]. Для достижения цели авторами предложен оптимизированный режим проведения процесса электролиза, с учетом значительного влияния на размер частиц медного осадка, концентрации основных компонентов сульфатного электролита. Кроме того, для уменьшения среднего размера частиц порошка в электролит вводят функциональные добавки, а именно желатин и полиэтилен гликоль. По результатам исследований наиболее эффективным оказалось введение в электролит желатина.

Основная роль стабилизаторов заключается в достижении максимально возможной дисперсности УДП. В работе [85] было отмечено, что активность наночастиц возрастает с ростом поверхности раздела среды, содержащей полимер-модификатор и твердой фазы. Чем меньше размер частиц УДП, тем больше точек соприкосновения ее с полимером и тем интенсивнее их взаимодействие.

Можно полагать, что роль полимера в сочетании с интенсивным механическим воздействием на водные системы пигментов и наполнителей за-

ключается в адсорбции на поверхности частиц с образованием защитных слоев, а механическая активация дезагломерирует ассоциаты и активирует поверхность первичных частиц. Это можно проиллюстрировать следующей схемой.

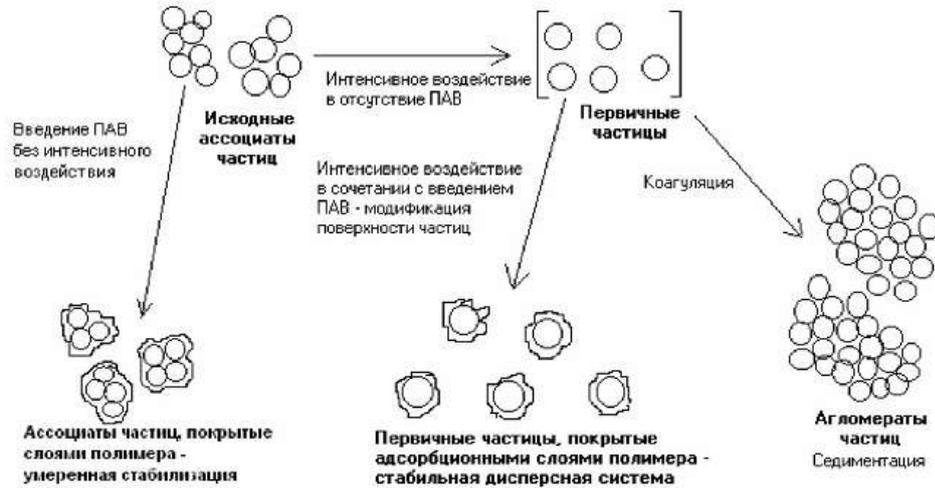


Рисунок 1.4 – Влияние интенсивного механического воздействия на дисперсность водных систем пигментов и наполнителей в присутствии и в отсутствие полимерных стабилизаторов

В отсутствие полимерных стабилизаторов, механоактивация приводит к укрупнению частиц, ассоциаты частиц в процессе механоактивации диспергируются до первичных частиц с активированной поверхностью, которые быстро коагулируют и превращаются в агломераты. В присутствии полимера процесс диспергирования «закрепляется» образованием защитных адсорбционно-сольватных слоев полимера, что в конечном итоге и приводит к получению стабильных дисперсных систем с модифицированной поверхностью.

Таким образом, благодаря слою из полипиррола, удается хорошо защитить УДП меди, никеля, железа и др. от окисления кислородом воздуха. Способ удобен тем, что для защиты от окисления нет необходимости выделять порошки из дисперсии. Защитный слой электропроводен, но не блокирует магнитные свойства частиц и хорошо совмещается с биологической средой. [86,87].

Способ получения УДП металлов [88], включающий приготовление прямомицеллярной дисперсии восстановителя на основе водного раствора ПАВ катионного типа с противоионами галогенов и восстановление ионов металлов в системе прямых мицелл, отличающийся тем, что восстановление осуществляют с гидрофильной добавкой органической кислоты, приготовлением мицеллярного раствора ПАВ с солью получаемого металла и восстановлением ионов металлов путем объединения упомянутых двух растворов при перемешивании с получением дисперсии частиц металла, при этом полученные после восстановления УДП защищают покрытием из полипиррола полимеризацией соли пиррола путем подкисления вышеупомянутой дисперсии УДП металла минеральной кислотой, добавления пиррола, перекиси водорода и перемешивания.

В настоящее время широко известен способ получения дисперсии наноразмерных порошков металлов, предложенный авторами работы [89], включающий проведение окислительно-восстановительной реакции формиа-та соответствующего металла в среде углеводородов с добавлением серосодержащих ПАВ под действием энергии ультразвуковых колебаний, отличающийся тем, что в качестве серосодержащих ПАВ используют алкилиолы, диалкилсульфиды, диалкилдисульфиды, диалкилтиокарбаматы или алкилтиофенолы, при этом ПАВ добавляют в количестве, определяемом из расчета образования на наночастицах, по меньшей мере, мономолекулярного слоя.

Так же широко известны методы [90-93] состоящие в получения УДП меди в водной среде, при этом в качестве растворителя применяют дистиллированную воду, а в качестве стабилизирующих компонентов используют различные органические и неорганические стабилизирующие компоненты. Органическими стабилизирующими компонентами могут выступать полигликоли, поливинилпирролидон, полиакрилаты калия, натрия, желатин, неорганическими стабилизирующими компонентами - цитраты аммония, калия, натрия.

Дополнительно порошки обрабатывают 0,05 - 0,10 % растворами стеариновой кислоты и 1-2 % раствором гидрохинона, с целью защиты от окисления кислородом воздуха и для повышения стабильности.

Полученные порошки отличаются хорошей стабильностью в течении длительного времени более 2 месяцев.

Авторами работы [94] в качестве жидкости для растворения соли был выбран водорастворимый комплекс на основе различных производных аминов, обладающих антисептическими свойствами. Раствор подвергали диспергированию с применением ультразвуковой обработки при повышенной температуре. В процессе диспергирования происходит удаление солевой оболочки с одновременным формированием органической оболочки на поверхностях частиц металла, что обеспечивает их стабилизацию. Исследование суспензии после выдержки при комнатной температуре на протяжении 100 дней показало, что все ее характеристики остаются стабильными.

1.4 Метало-полимерные композиционные материалы

Материалы армированные УДП металлов получают методами порошковой металлургии, управляемой кристаллизацией, интенсивной пластической деформацией, плазмохимическим, детонационным, механическим, самораспространяющимся высокотемпературным синтезами, пиролизом, электровзрывом, электролизом и др. К настоящему времени по наноматериалам накоплен значительный объем экспериментальных данных [95-98].

Однако, получение материалов затруднено по ряду причин. Так получаемые материалы, как правило, являются термодинамически неравновесными системами с дефектной структурой, а избыточная поверхностная энергия заставляет наночастицы слипаться, агрегироваться. Кроме того, наночастицы химически активны и при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства.

В области создания КМ с полимерной матрицей, разработаны методологические подходы и технологии получения новых наноструктурных метал-

лосодержащих КМ, как путем введения ультрадисперсных наполнителей, так и получением наночастиц непосредственно в матрице полимеров и олигомеров [99]. Модификация полимеров ультрадисперсными или нанодисперсными соединениями обеспечивает максимальное структурирование полимерной матрицы на различных уровнях и получение материалов с уникальными механическими, электрическими, оптическими и другими свойствами, зачастую недостижимыми для традиционных КМ.

При получении полимерных композитов, наряду с выше указанными методами, могут быть использованы термолиз металлосодержащих мономеров, электроосаждение металла в пористой структуре, полимеризация и поликонденсация по определенным режимам, позволяющие получать наноразмерные частицы или кластеры непосредственно в полимерной матрице [100].

УДП металлов и их оксидов образуются в результате молекулярного диспергирования (атомизации либо восстановления) с последующей конденсацией атомарного металла в наночастицы или испарения в плазме атомарного металла на тонкие полимерные подложки, электролитического осаждения металла в нанопористой структуре полимерных матриц [101, 102]. При этом улучшаются их теплофизические и физико-механические характеристики: повышается предел текучести при сжатии, а теплостойкость уменьшается на 20% коэффициента линейного термического расширения.

Получение новых наноматериалов на основе трудно перерабатываемых полимеров (фторопласты, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полиимиды, ароматические полиамиды, полиэфирсы) возможно путем реализации активирующей обработки на структурную модификацию составляющих КМ компонентов, что способствует формированию наноструктурных материалов за счет одновременного упорядочивания исходных фаз до наноразмерных, химическому взаимодействию компонентов на атомном уровне за счет механохимических превращений, улучшению их адгезионного взаимодействия [103].

1.4.1 Технологии изготовления металлонаполненных композиционных материалов с фторопластовой матрицей

Переработка и производство наполненных КМ на основе Ф-4, в основном, осуществляется методами порошковой металлургии и, в значительной мере, отличается от производства КМ на основе других термопластичных полимеров, таких как ПЭ, что вызвано высокой вязкостью данного полимера даже при температурах плавления, а также инертностью, не позволяющей реализовывать высокое взаимодействие компонентов наполнителя с матрицей [104].

Технологический процесс производства металлонаполненных фторопластовых КМ состоит из следующих последовательных стадий: подготовка компонентов; приготовление композиционной смеси; прессование; спекание прессовок; калибровка. При изготовлении КМ в качестве исходного материала применяются механические смеси порошков Ф-4 и дисперсной упрочняющей фазы. Возможны два основных способа получения смесей фторопластовых КМ: 1) смешивание и размалывание порошков Ф-4 и наполнителя на механических мешалках и мельницах [105]; 2) коагуляция суспензии Ф-4Д совместно с наполнителем [106]. В первом случае наилучшие результаты дает смешивание при низких температурах (охлаждение жидким азотом) или в ударном режиме, так как при обычной температуре Ф-4, обладая волокнистой структурой, легко слипаются, препятствуя равномерному распределению наполнителя [107].

Как правило, основной способ получения наполненных фторопластовых КМ – перемешивание порошка Ф-4 с наполнителями и последующее плавление образованной системы. Поскольку для Ф-4 характерна высокая вязкость расплава, то добиться таким способом хорошей гомогенности системы и исключить агломерацию дисперсных наполнителей очень сложно. По этой причине разработаны другие подходы получения нанокompозитов на основе Ф-4 и других термопластичных полимеров. Так, был предложен метод

обработки ультрадисперсных порошков веществами с пониженной поверхностной энергией которые при смешивании с полимерами и металлическим порошком в планетарных мельницах, позволят получить неорганические материалы с равномерно распределенным наполнителем по всему объему полимера, однако такая активация сильно изменяет исходные частицы металлического порошка, превращая их в капсулы размером 10-70нм, покрытые тонким слоем полимера, обладающего не высокой поверхностной энергией. Такие частицы наиболее удобны для закрепления в матрице, в то же время форма частиц является оптимальной с точки зрения взаимодействия частицы с поверхностью полимера. Поэтому использование способов, исключаящих деформацию композитных частиц, наиболее оптимально в создании композиционных наноматериалов [108-111].

Различия в результатах работ [112-114] исследования микро- и нанокompозитных материалов показывают, что при приближении размеров элементов КМ к наноуровню наблюдается увеличение реакционной способности Ф-4 и его влияние на свойства других компонентов КМ возрастает. Наблюдаемые эффекты могут быть использованы для получения новых перспективных материалов.

Введение механоактивированных частиц ультрадисперсной керамики приводит к формированию в термостойких полимерах и, в частности, в Ф-4 сетчатой структуры на поверхности трения. Этот слой выполняет роль защитного экрана, локализирующего контактные деформации и предохраняющие материал от изнашивания. Разработанные антифрикционные материалы на основе Ф-4 и активированных синтетических ультрадисперсных керамик и природных наполнителей (цеолиты, алмазные отходы) характеризуются повышенными износостойкостью (в 100-370 раз) и деформационно-прочностными характеристиками (на 20-30 %) по сравнению с исходным полимером [115].

Таким образом, получение металлополимерных нанокомпозитов является перспективным, так как позволяет получать материалы с высокими, а

иногда и уникальными свойствами. Однако, получение наноматериалов затруднено по ряду причин. Так, получаемые наноматериалы, как правило, являются термодинамически неравновесными системами с дефектной структурой, а избыточная поверхностная энергия заставляет частицы слипаться, агрегироваться. Кроме того, наночастицы химически активны и при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства [116].

Второй способ получения КМ на основе фторопласта обеспечивает более качественное смешение компонентов. Смешение осуществляют в растворах спирта, ацетона, дистиллированной воды и т.п., иногда для улучшения межчастичного взаимодействия в суспензию вводят поверхностно-активные добавки [117]. Наиболее равномерное распределение наполнителя в матрице, обеспечивающее повышенные физико-механические свойства КМ, получают в смесителях типа коллоидной мельницы, получивших широкое распространение в отечественной практике [118]. Статическое холодное прессование (СХП) композиционных смесей давлением 50-70 МПа обеспечивает их первичную монолитизацию и придание заданной формы изделиям. Окончательное формирование структуры и свойств КМ происходит в процессе спекания при температурах 360-390 °С и выдержке 15-20 мин на мм толщины образца. Спекание может осуществляться как в свободном состоянии, так и под давлением. Давление создается внешней нагрузкой или за счет ограничения термического расширения прессовки, при спекании в замкнутой пресс-форме, обеспечивая более высокое взаимодействие компонентов КМ и меньшую пористость материала. Важным фактором является скорость охлаждения заготовки после спекания. При низких скоростях охлаждения образуется более плотная структура, обеспечивающая повышенные прочностные свойства.

1.4.2 Технологии изготовления металлонаполненных композиционных материалов с полиэтиленовой матрицей

Выбор полиэтилена в качестве полимерной матрицы связан с высокой прочностью, стойкостью к растрескиванию в агрессивных средах, теплостойкостью, морозостойкостью, малым удельным весом, способностью пропускать ультрафиолетовые лучи и поглощать радиоактивные излучения, хорошими диэлектрическими свойствами, хорошей перерабатываемостью в изделия. Благодаря такому сочетанию свойств ПЭНД находит широкое применение в химической, нефтяной, электротехнической, угольной, авиационной, лесной, деревообрабатывающей, легкой и пищевой промышленности, тяжелом и транспортном машиностроении, медицине, сельском хозяйстве, станко-, приборо- и судостроении и др. Использование ПЭНД в качестве матрицы для металлополимерных композиционных антифрикционных материалов обусловлено не только экономической эффективностью, но и способствует техническому прогрессу — уменьшению веса изделий, увеличению срока их службы, снижению трудоемкости изготовления и т. д. [119-122].

Основные методы переработки композитов с матрицей ПЭНД - литье под давлением, экструзия.

Наиболее удобным процессом для производства изделий из термопластичных полимеров является процесс литья под давлением. Несмотря на то, что стоимость оборудования в этом процессе достаточно высока, его несомненным достоинством является высокая производительность. В этом процессе дозированное количество расплавленного термопластичного полимера впрыскивается под давлением в сравнительно холодную пресс-форму, где и происходит его затвердевание в виде конечного продукта.

Процесс состоит из подачи компаундированного пластического материала в виде гранул, таблеток или порошка из бункера через определенные промежутки времени в нагретый горизонтальный цилиндр, где и происходит его размягчение. Гидравлический поршень обеспечивает давление, необхо-

димое для того, чтобы протолкнуть расплавленный материал по цилиндру в форму, расположенную на его конце. При движении полимерной массы вдоль горячей зоны цилиндра производится жидкофазное перемешивание композиционного материала при помощи червячного шнека, что позволяет добиться равномерного распределения наполнителя по всему объему матрицы. Затем расплавленный пластический материал впрыскивают через литьевое отверстие в гнездо пресс-формы.

В простейшем виде пресс-форма представляет собой систему из двух частей: одна из частей движущаяся, другая – стационарная. Стационарная часть пресс-формы фиксируется на конце цилиндра, а подвижная снимается и надевается на нее. При помощи специального механического устройства пресс-форма плотно закрывается и в это время происходит вспыскивание расплавленного пластического материала под давлением 1500 кг/см^2 .

Закрывающее механическое устройство должно быть сделано таким образом, чтобы выдерживать высокие рабочие давления. Равномерное течение расплавленного материала во внутренних областях пресс-формы обеспечивается ее предварительным нагревом до определенной температуры. Обычно эта температура несколько ниже температуры размягчения прессуемого пластического материала. После заполнения формы расплавленным полимером ее охлаждают циркулирующей холодной водой, а затем открывают для извлечения готового изделия. Весь этот цикл может быть повторен многократно как в ручном, так и в автоматическом режиме [123-125].

Надмолекулярная структура полимерных изделий определяет в основном их физико-механические и эксплуатационные свойства, направленно регулировать которые можно введением в материал различных модифицирующих веществ [126-128].

Авторами работ [129] изучено влияние технологических параметров и модифицирующих добавок на структуру и свойства ПЭНД в качестве матрицы для композиционных материалов, полученных методом экструзии. Известно, что ответственными за свойства экструзионных изделий являются,

как правило, поверхностные участки, обуславливающие их структурную неоднородность и концентрирующие суммарные напряжения. Для композиционного материала из исходного ПЭ характерна неоднородная надмолекулярная структура, типичная для экструзионных изделий [130]. Так, при скорости вращения шнека 20 об/мин. композиционный материал наружной поверхности характеризуется деформированной структурой, внутренней – круглыми четко оформленными сферолитами. При увеличении оборотов деформация компонентов структуры снижается. На внутренней поверхности рассматриваемых образцов наблюдаются практически недеформированные сферолиты диаметром 3 – 4 мкм. Следовательно, для получения композиционных материалов с ПЭ матрицей методом экструзии повышенными физико-механическими показателями технологический процесс следует проводить при минимальных значениях скорости вращения шнека, что значительно снижает его производительность.

Глава 2 Материалы, оборудование и методы экспериментальных исследований

2.1 Установка для получения ультрадисперсного порошка меди

Для получения УДП меди была разработана установка, общий вид которой показан на рисунок 2.1.



Рисунок 2.1 – Общий вид установки для получения УДП меди

Принцип действия основан на электрохимическом методе получения порошков, которые за счет варьирования условий электролиза, в первую очередь, плотности тока и потенциала электрода дает возможность управления скоростью электродных реакций и за счет этого производительностью, химическим составом, а за счет дополнительных добавок (стабилизаторов, комплексообразователей и др.) размерами и формой получаемых порошков.

Универсальность метода в том, что он позволяет использовать в качестве сырьевой базы, включающей компактные металлы, сплавы, оксиды, соли, в том числе подлежащие утилизации металлсодержащие материалы в виде металлолома.

3. Блок управления процессов получения УДП меди, осуществляется через управляющий блок к которому подключены: датчик контроля температуры газа, датчик контроля влажности УДП, датчик давления и модуля управления источником тока.

Электролизер для получения порошка

Порошок меди получают электролизом на титановом рифленом виброкатоде с растворимым медным анодом в импульсном режиме электролиза при амплитуде импульса $0,2 \text{ А/см}^2$, длительности импульса и паузы 1:1 с. Смена электролита осуществляется периодически через каждые 2 часа электролиза.

Электролизер (рисунок 2.3) имеет призматическую форму со сборником порошка, образующим пирамиду в днище. В призматической части электролизера располагаются катод гофрированной формы и графитовые аноды, эта часть снабжена штуцерами для покачивания электролита. Сборник порошка через шаровой кран соединяется с устройством отделения порошка.

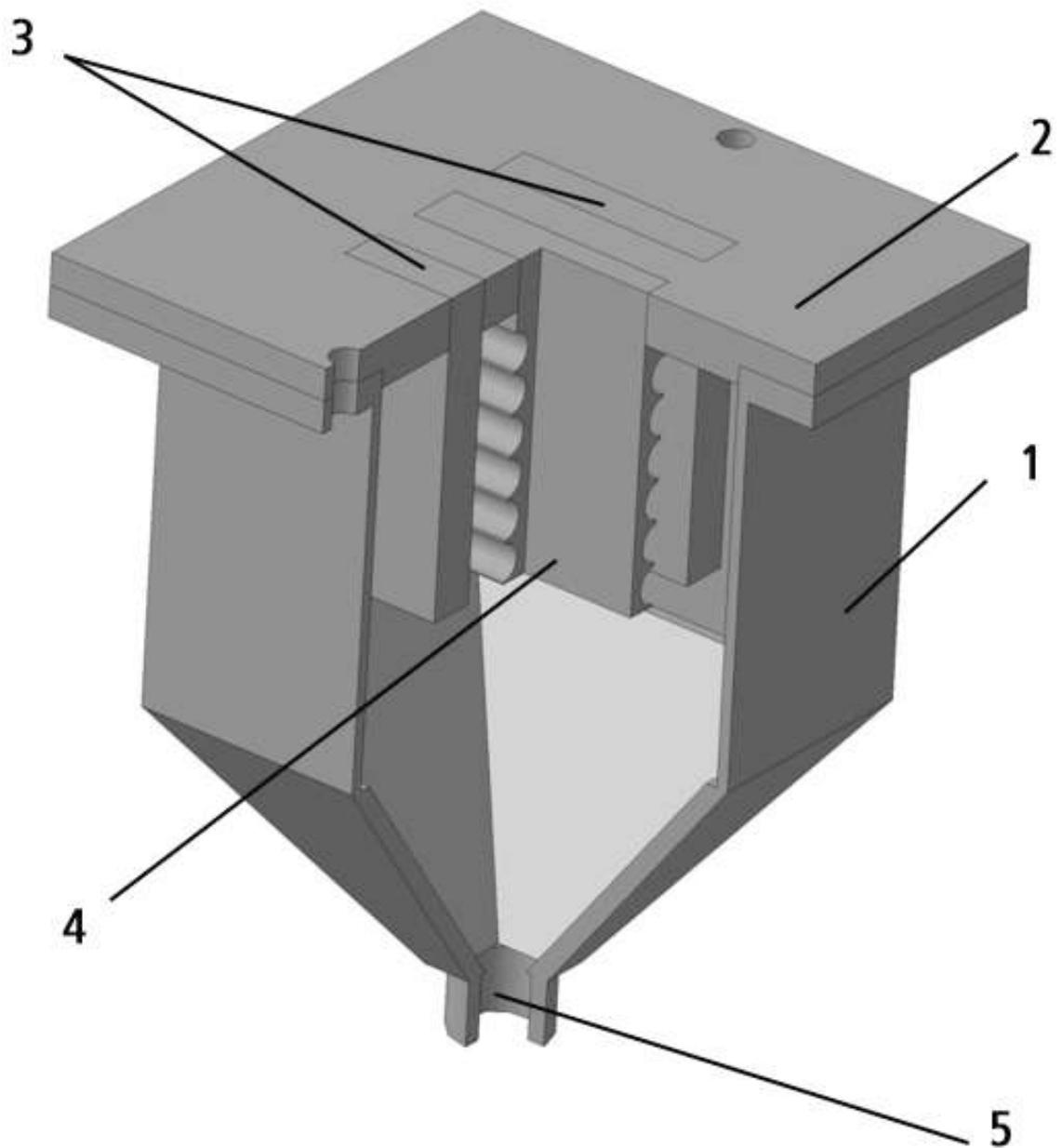


Рисунок 2.3 – Электролизер для получения порошка
1 – корпус электролизера; 2 – крышка; 3 – аноды; 4 – катод;
5 – сливной штуцер.

Электролиз проводили на виброкатадах с различной концентрацией стабилизирующих добавок в электролите.

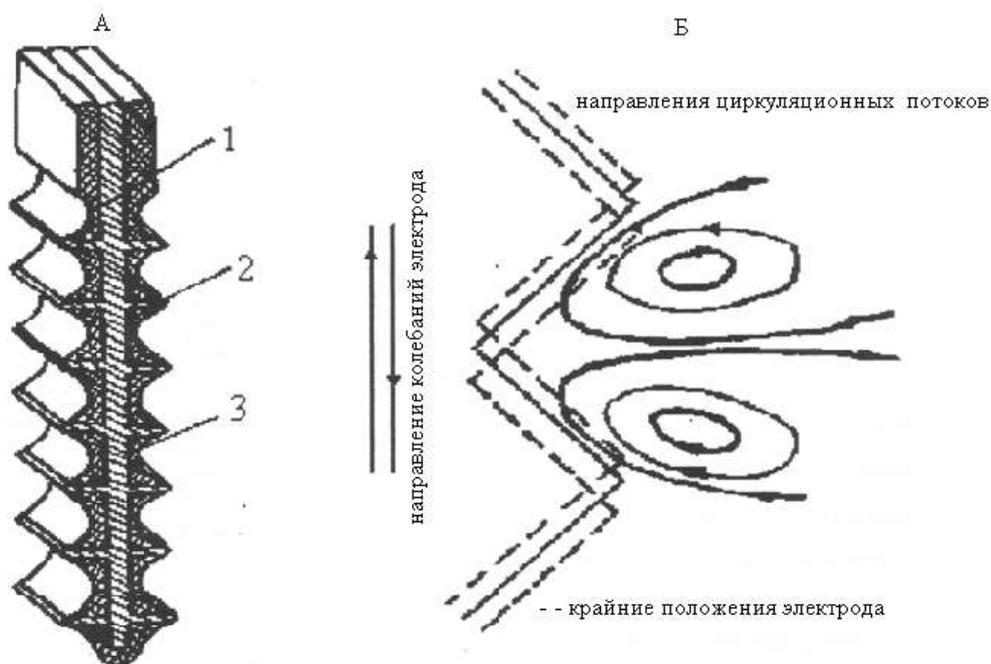


Рисунок 2.4 – Рифленый катод с частично изолированными рифлями
1 – катодная пластина, 2 – рабочая поверхность катода, 3 – изоляция
(А) и циркуляционные потоки, возникающие при его колебаниях (Б)

Выбор формы катода обоснован ранее проведенными исследованиями, представленными в работе [131]. Вибрация катода способствует созданию турбулентных потоков в приэлектродном слое, за счет которых частицы порошка отделяются от поверхности катода и осыпаются на дно электролизера. Для образования аммиакатных комплексов меди в состав электролита введен хлорид аммония, медный анод растворяется с образованием аммиакатных комплексов меди (I), которые восстанавливаются на виброкатоде с образованием наночастиц порошка. Так же хлорид аммония за счет своих буферных свойств препятствует подщелачиванию прикатодного слоя электролита.

Выбор катодной плотности тока обусловлен получением максимальной производительности по медному порошку. При больших плотностях тока производительность снижается за счет побочной химической реакции образования оксида меди (I) в следствие подщелачивания прикатодного слоя. Анодная плотность тока выбирается так, чтобы исключить солевую пассивацию медных анодов.

Молекулы поливинилпирролидона или полиакриламида, введенного в электролит, хемо сорбируются на поверхность порошка, образуя защитную пленку, чем замедляют их рост и агломерацию.

Устройство для отделения и сушки порошка

Отделение металлического порошка производится путем фильтрования на фильтрующей перегородке под избыточным давлением инертного газа аргона. По окончании отделения порошка производится промывка с целью окончательного удаления следов электролита с поверхности части порошка. Промывку осуществляют при подаче на фильтр дистиллированной воды, окончание промывки определяется измерением электропроводности промывной воды, после промывки металлический порошок просушивают продувкой горячим инертным газом, нагретым до температуры 90 - 110⁰С.

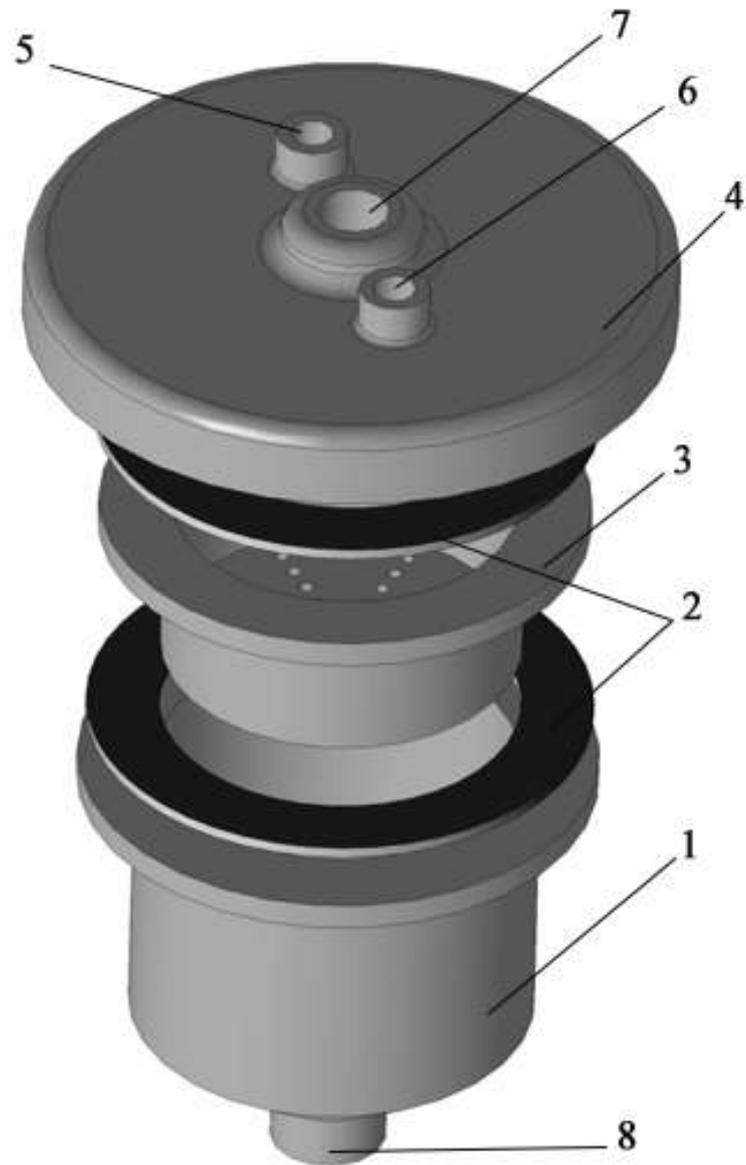


Рисунок 2.5 – Устройство отделения порошка

Разделение суспензий металлических порошков осуществляется на устройстве, состоящем (рисунок 2.5) из емкости 1 со съемной фильтрующей перегородкой 3, съемной крышкой 4 установленной на фильтр через уплотнительные кольца 2, оснащена вводным патрубком 7 для подачи суспензии порошка на фильтрующую перегородку, штуцером 5 для подачи промывной воды, и штуцером 6 для подачи инертного газа, днище корпуса выполнено в форме конуса, снабженное сливным патрубком 8 для удаления жидкости циркуляционного газа.

Устройство для разделения суспензии УДП будет контактировать с агрессивными средами, корпус (рисунок 2.5) устройства выполнен прокатом из нержавеющей стали марки 03X16H15M3, ГОСТ 5632-72. Съемная фильтрующая перегородка 3 и крышка 4 (рисунок 2.5) выполнены токарной обработкой из стали марки 40Х ГОСТ 4543-71, с нанесенным коррозионностойким никель-фосфорным покрытием, защищающим поверхность от разрушения. Уплотнительные кольца сделаны из термостойкой силиконовой резины способной работать при температурах от -100 до +300°С.

Для реализации предлагаемого способа контроля кинетики сушки был использован гигрометр, позволяющий измерить влажность и температуру. Предлагаемый способ применения гигрометра для контроля сушки порошка состоит в следующем. В процессе сушки через порошок пропускается нагретый до определенной температуры газ, через некоторое время в объеме установится сорбционное равновесие между жидкостью на поверхности порошка и проходящим газом. Таким образом, влажность газа будет пропорциональна влажности заключенного в объеме материала. Основанием для использования сорбционного равновесия в замкнутом пространстве для цели контроля влажности материала послужил известный в теории и практике тепломассообмена так называемый объемный метод.

Циркуляционный газ после удаления из осушительной камеры поступает в фильтр-адсорбер для удаления из него влаги. В качестве адсорбента для поглощения влаги из циркуляционного газа был выбран безводный хлорид калия, из-за его свойств к адсорбции влаги, изготовленный в виде пористой мембраны. После сушки газ опять возвращается в нагреватель, где нагревается до температуры 90-110°С и снова поступает в устройство сушки порошка.

Управление процессом получения ультрадисперсного порошка меди

С целью автоматизации установки для получения УДП и минимизации человеческого фактора на процесс получения, были использованы авто-

матизированные средства управления, позволяющие осуществлять управление самим технологическим процессом с минимальным участием человека.

2.2 Методы исследования состава и свойств получаемых ультрадисперсных порошков меди

Изучение структур, получаемых УДП проводили на энергодисперсионном микроанализаторе EDAX GENESIS, совместимой с ЭВМ и специальным программным обеспечением, максимальное увеличение прибора составляло до 150000 крат, разрешающая способность 1 мкм, рабочее (ускоряющее) напряжение – 30кВ, а детектируемый сигнал – вторичные электроны. В ходе анализа применяли эталонные образцы.

На исследуемом месте материала с фокусированным электронным пучком возбуждалось рентгеновское излучение меди, железа, углерода и других элементов. Объем исследуемого материала определялся интенсивностью излучения.

Методом *ИК-спектроскопии* были изучены координационные соединения образующиеся в ходе получения УДП с водорастворимыми полимерами, исследование проводили на приборе Varian 640.

Рентгенофазовый анализ порошков выполняли на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific по методике, описанной в [132]. Съемку дифрактограмм производили со скоростью 1-2 град/мин. Их расшифровка и идентификация фаз выполнялась согласно установленной методике [133, 134] с применением соответствующих справочных данных [135]. Эталоны дифракционных спектров выбирались из картотеки в форме, принятой американским комитетом стандартизации порошковых дифракционных данных JCPDS, что обеспечивает ошибку измерения $\pm 5\%$.

Определение гранулометрического состава осуществляли на приборе Microtrac S3500, оснащенного лазерным анализатором, дифрактометром с техническими характеристиками (таблица 2.1). Лазерный гранулометр обеспечивает достоверное представление о форме и размерах частиц методом ла-

зерной дифракции. Патентованная система трех лазеров обеспечивает высокую точность, широкий диапазон измерений и воспроизводимость результатов анализа. В субмикронном диапазоне отсутствуют отклонения между повторными анализами. Стабильность и самонастройка системы основана на увеличенном числе лазеров, современной технологии обработки результата и использовании современных фоточувствительных детекторов. Система лазерного анализа (Лазерный дифрактометр) Microtrac S3500 соответствует международным стандартам лазерного измерения размеров частиц и сертифицирована в соответствии с ISO 13320-1. Прибор внесен в государственный реестр средств измерений (US.E.27.001.A № 23120).

Таблица 2.1 – Технические характеристики лазерного анализатора, дифрактометра Microtrac S3500

Точность	относительное отклонение(CV)
	Стеклянные шарики 642 мкм - 0,7%
	Стеклянные шарики 56 мкм - 1,0%
	Стеклянные шарики 0,4 мкм - 0,6%
Стандартное время анализа	10 - 30 с
Диапазон измерения	0,021 - 2816 мкм
Оптика	Три зафиксированных твердотельных лазера с длиной волны 780 nm
Углы измерения	0,02-163 градуса обеспечиваются 151 элементной матрицей детектирования

2.3 Методы изготовления композиционных материалов

Для оценки влияния исследуемых порошков на триботехнические и физико-механические свойства композиционных материалов, были изготовлены образцы, шихта которых содержала полимер (фторопласт-4 10-70% Полиэтилен-277 40-60%) и полученные порошки. Шихта смешивалась на барабанном смесителе, а затем прессовалась при давлении 60-80 МПа в цилиндрической пресс-формах с размерами 90×10 и 150×25 мм.

Статическое холодное прессование (СХП) осуществляли на лабораторном гидравлическом прессе в цилиндрической пресс-формах размерами

90×10 и 15×25 мм по схеме одностороннего прессования (рисунок 2.6). На левой части схемы показано положение инструмента до формирования, справа - после приложения нагрузки.

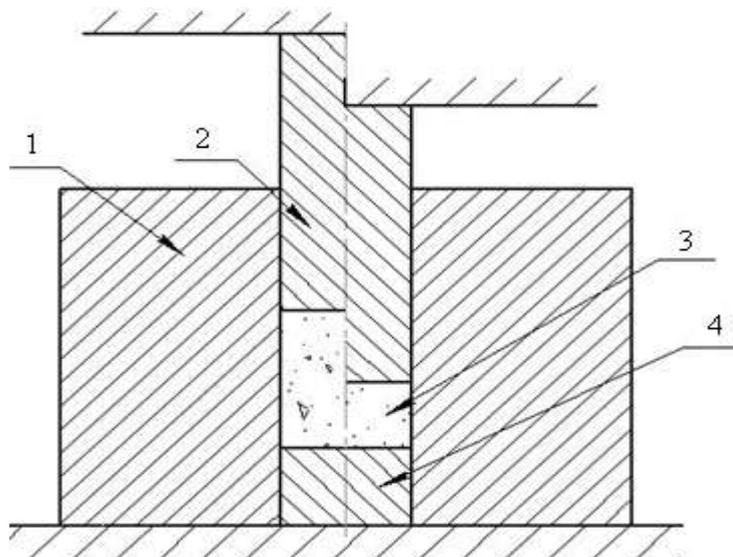


Рисунок 2.6 – Схема пресс-формы для СХП образцов

1 – матрица; 2 – верхний пуансон; 3 – порошковая заготовка; 4 – нижний пуансон.

Спекание образцов, предназначенных для исследования механических свойств и износостойкости, проводили в камерной печи при 390-400°С в среде инертного газа (аргона) (рисунок 2.7).

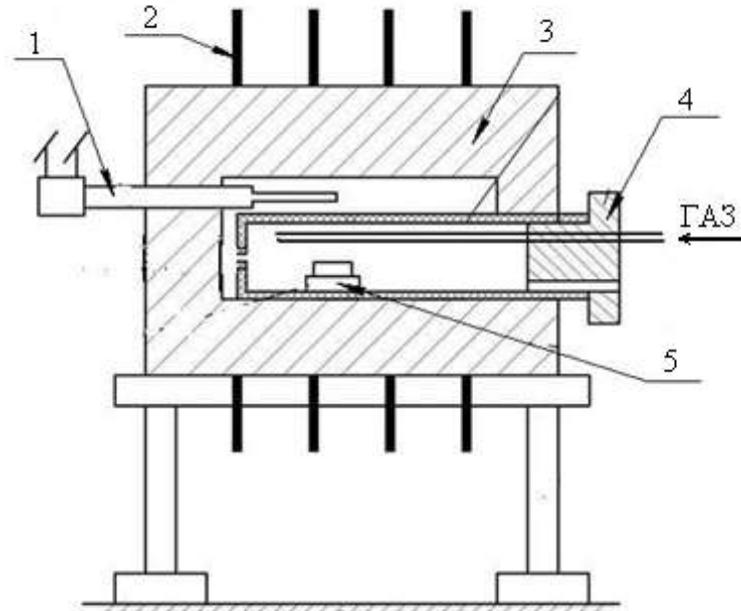


Рисунок 2.7 – Схема лабораторной электрической печи

1 – термопара; 2 – нагревательные элементы; 3 – футеровка; 4 – контейнер;
5 - лодочка с образцами.

Печь состоит из термопары 1, нагревательных элементов 2, футеровки 3, контейнера из жаропрочной стали 4 и лодочки 5. Образцы помещали в лодочку 5 из жаропрочной стали. Лодочку 5 устанавливали в контейнер 4, в который подавался инертный газ, осушенный путем пропускания через твердый адсорбер. Контроль и регулирование температуры в печи осуществлялось с точностью $\pm 10^0\text{C}$ с помощью термопары и терморегулятора.

После спекания измеряли физико-механические характеристики полученных композиционных маталло-полимерных материалов с фторопластовой матрицей.

В отличие от фторопласта, полиэтилен при температуре плавления имеет низкую вязкость, что позволяет при изготовлении образцов осуществлять жидкофазное перемешивание композиционного материала. Для этого смесь полиэтилена и медного порошка пропускали через червячный экструдер, что позволило увеличить равномерность распределения наполнителя по всему объему полимера. Полученную смесь заливали в нагретую до 125-

140°C форму и формовали при давлениях 40-45 МПа. При соблюдении всех условий полимер равномерно обволакивает наполнитель, не образуя пор в конечном изделии. Полученные образцы подвергали испытаниям для определения физико-механических характеристик.

2.4 Методы исследования структуры и свойств спеченных композиционных материалов

2.4.1 Исследование структуры композиционных материалов

Влияние введения получаемых порошков в качестве легирующего компонента в композиционные материалы на основе фторопласта-4 и полиэтилена-277 на формирование структуры и рельефа поверхности порошковых материалов выявляли с помощью оптического металлографического микроскопа МИМ-8, оснащенного электронным окуляром. Для рассмотрения поверхностных слоев образцы разрезались перпендикулярно поверхности изнашивания, изучение проводили на микроскопе МБС-1.

Изучение взаимодействия наполнителя с матрицей проводили на растровом электронном микроскопе Quanta 200 в ЦКП "Нанотехнологии" ЮР-ГПУ (НПИ).

Изучение структуры поверхностного слоя композиционных материалов проводили на сканирующем зондовом микроскопе SolverHV.

2.4.2 Определение физико-механических характеристик материала

Антифрикционные свойства полученных материалов исследовались на торцевой машине трения ТМТ - 25 (рисунок 2.8).

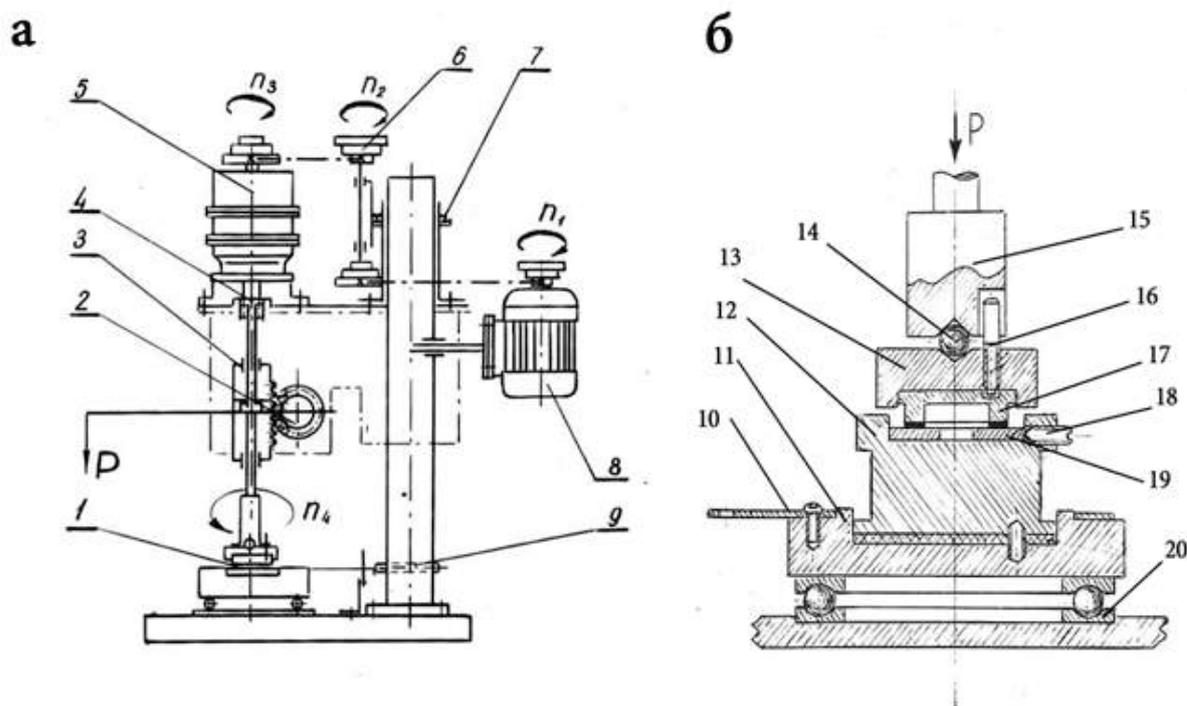


Рисунок 2.8 – Торцевая машина трения ТМТ-25

а) кинематическая схема торцевой машины трения; б) узел трения.

1 – узел трения; 2 – механизм нагружения; 3 – механизм перемещения головки; 4 – муфта фрикционная; 5 – планетарный редуктор; 6 – ременная передача; 7 – регулятор натяжения ремня; 8 – электродвигатель; 9 – станина; 10 – крепление тензобалки; 11 – корпус оправы; 12 – держатель контртела; 13 – держатель образца; 14 – центрующий шарик; 15 – шпиндель; 16 – механизм вращения; 17 – образец; 18 – винт, фиксирующий контртело; 19 – контртело; 20 – подшипник.

Испытания проводились при нагрузках от 0,5 до 5 МПа с интервалом изменения нагрузок 0,5 МПа и скорости скольжения 0,075 м/с как без смазки, так и в масле МС-20. Контртелом являлся ролик диаметром 40 мм и толщиной 0,7 мм из стали Р6М5 (ГОСТ 19265-73), закаленной до 61-65 HRC. Коэффициент трения определяли расчётным путём по измеренной силе (моменту трения), непрерывно записываемой в процессе испытаний.

$$f = 11,3 \frac{N}{P_{уд} \times S} \quad (2.1)$$

где f - коэффициент трения;

N - момент трения;

P_{yd} - удельная нагрузка, МПа;

S - площадь поверхности трения, см²;

Определение износа

Образцы проходили проработку в течение 10 мин и контрольное испытание продолжительностью 30 мин. Износ определялся по изменению линейных размеров и массы образцов до и после 1, 2 и 4 часовых испытаний. Испытания проводили на торцевой машине трения ТМТ-25 при скорости относительного скольжения 0,075 м/с. И нагрузке 4 МПа. Испытания проводили без наличия в зоне трения смазки.

Линейный износ определяется по изменению линейных размеров с помощью оптиметра с точностью до 0,003мм.

Определение весового износа проводили на аналитических весах с точностью до 0,001г.

Весовой износ определяется по формуле:

$$\Delta W = W_1 - W_2, \quad 2.2$$

где W_1 - вес образца до испытаний, г.

W_2 - вес образца после испытаний, г.

Определение прочностных характеристик разработанных композиционных материалов проводили на разрывной машине Р-0,5 (ГОСТ 25.602-80).

Определение твердости производили на приборе AS-111 по ГОСТ 4670-91.

2.5 Используемые материалы

В работе исследовали влияние водорастворимых полимеров на получение УДП меди и свойства металлополимерных КМ. В качестве полимерной матрицы использовали термопластичный полимер полиэтилен- 277 и фторопласт-4, обладающие высокой химической стойкостью и практической актуальностью для получения перспективных КМ на их основе.

Таблица 2.2 - Используемые материалы

Материал	ГОСТ/ТУ
Фторопласт 4	ГОСТ 14906-77
Полиэтилен 277	ГОСТ 16338 - 85
Полиакриламид	ТУ 2216-042-07510508-2009
Медь	ГОСТ 859-2001
Хлористый аммоний	ГОСТ 3773-72
Раствор аммиака 25%	ГОСТ 6221-90

Поливинилпирролидон

Таблица 2.3 - Характеристики ПВП

№	Наименование показателя	Норма
1	Описание	Порошок белого или белого со слегка желтоватым оттенком цвета со слабым специфическим запахом. Гигроскопичен.
2	Растворимость	Легко растворим в воде, спирте, хлороформе, практически нерастворим в эфире
3	pH	от 3,0 до 7,0
4	Прозрачность раствора	5 мл раствора А должны выдерживать сравнение с эталонным раствором I
5	Среднее значение молекулярной массы	12600 ± 2700
6	Вода, %, не более	5,0
7	Альфавинилпирролидон, %, не более	3,0
8	N-винилпирролидон, %, не более	0,2
9	Альдегиды, %, не более	0,2
10	Сульфатная зола, %, не более	0,05
11	Тяжелые металлы, %, не более	0,0005
12	Гидразин, %, не более	0,0005
13	Перекисные соединения, %, не более	0,04
14	Токсичность	не токсичен

Глава 3. Получение стабилизированных ультрадисперсных порошков меди

3.1 Параметры получения стабилизированных ультрадисперсных порошков

Важной задачей при создании композиционных материалов с использованием УДП в качестве наполнителей, является равномерное их распределение по всему объему полимерной матрицы. Существенным недостатком наноразмерных порошков является их высокая поверхностная энергия, приводящая к агломерации. Распределить такие порошки в матрице, равномерно перемешивая стандартными методами, практически невозможно, поэтому поиск защиты порошков от агломерации и агрегации является важной задачей. Ввиду этого, одним из самых широко применяемых методов является стабилизация УДП, создание защитной оболочки на поверхности частиц. Для создания защитного покрытия в данной работе были использованы водорастворимые полимеры, способные к хемосорбции на поверхности частиц УДП в процессе получения. Свойства таких порошков могут значительно отличаются от нестабилизированных УДП.

УДП меди, заключенные в защитную оболочку, с целью стабилизации и защиты от агломерации и агрегации, были получены методом электролиза с использованием растворимого анода. При варьировании различными параметрами процесса, такими как: концентрация растворов электролита, изменение плотности тока, время электролиза и температура сушки, можно получать порошки меди с заданными размерами и свойствами.

В качестве водорастворимых полимеров были выбраны поливинилпирролидон и полиакриламид. В таблице 3.1 приведены оптимальные составы электролитов и параметры получения УДП меди. Данные составы выбраны в качестве оптимальных на основе экспериментальных данных.

Таблица 3.1 – Составы оптимальных растворов электролита и параметров получения УДП.

№ п/п	Компоненты	Содержание, г/л							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	Хлористый аммоний	55	55	55	55	55	55	55	55
2	Поливинилпирролидон		10	12,5	15	-	-	-	-
3	Полиакриламид	-	-	-		2	4	6	8
4	Вода	Остальное							
Параметры получения УДП меди									
Параметр электролиза					Значение				
Катодная плотность тока, А/см ²					0,4-0,8				
Анодная плотность тока, А/см ²					0,05-0,07				
Продолжительность электролиза, ч.					2-3				

В зависимости от природы электролита процессы катодного восстановления имеющих в электролите форм меди значительно различаются. В электролите (хлорида аммония) ХА наблюдалось прямое восстановление четырехкоординированного аммиакатного комплекса (3.1 – 3.3) (первый максимум, таблица №1), а также восстановление оксида меди (I) (второй максимум) (3.4), образующегося, по-видимому, из однозарядных комплексов, появляющихся за счет восстановления двухзарядных вследствие подщелачивания приэлектродного слоя по схеме:



При этом в процессе электролиза концентрация двухзарядных комплексов, оцениваемая по величине тока максимума, вначале убывала до нуля, затем возрастала. В то же время, количество Cu_2O оставалось практически постоянным. Такой характер изменения участников электродных реакций можно связать с чередующимися процессами пассивации и последующей активации медного анода.

В электролите ХАПВП фиксируется восстановление несвязанных ионов меди (II) (5). В более отрицательной области потенциалов происходит восстановление Cu_2O (6), образующегося в приэлектродном слое за счет частичного восстановления меди (II) и последующего выпадения оксида в осадок в щелочной среде:



После короткого периода возрастания токов максимумов процесса восстановления несвязанных в комплекс ионов меди (II) наблюдалось снижение их концентрации и ее стабилизация. Как было установлено результатом анодного растворения меди в аммиакатной среде является образование аммиакатных комплексов. Фиксируемый потенциал восстановления, соответствующий несвязанным в комплекс ионам меди, может быть связан с предшествующей диссоциацией комплекса, усиливаемой в пленке ПВП на поверхности катода. Стабилизация токов максимумов во времени была, по-видимому, обусловлена выравниванием катодного и анодного выхода по току. В то же время, в отличие от электролита ХА, происходило постепенное снижение количества пленки оксида Cu_2O . То есть, поверхностная пленка ПВП меняла баланс рН приэлектродного слоя, что постепенно снижало возможности образование в этой пленке оксида меди.

Таблица 3.2 – Потенциалы максимумов вольтамперометрических зависимостей и соответствующие им электродные процессы

Электролит	Потенциал максимума (н.в.э.)	Справочные данные	Реакция
ХА	-0,244	-0,232	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cu + 4NH_3$
	-0,6	-0,366	$Cu_2O + 2e^- = 2Cu$
ХАПВП	0,1	0,158	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$
	-0,357	-0,366	$Cu_2O + 2e^- = 2Cu$
ХАПАА	0,333	0,338	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$
	0,093	0,158	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$
	-0,306	-0,232	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cu + 4NH_3$

Особенностью электролита ХАПАА является отсутствие восстановления из Cu_2O . Первый максимум связан с восстановлением свободных двухзарядных ионов меди (II), второй – с восстановлением меди (II) до меди (I), третий - с прямым восстановлением комплексов. Следовательно, действие поверхностной пленки ПАА полностью исключало образование оксида меди, способствовало промежуточной диссоциации медно-аммиачных комплексов, однако, в отличие от пленки ПВП, не исключало и прямого восстановления аммиакатных комплексных ионов. Как концентрация ионов меди, так и концентрация комплексных ионов в основном возрастают во времени, что можно связать с превышением анодного выхода по току над катодным.

Роль добавок в процессах формирования частиц, таким образом, можно свести к увеличению перенапряжения водорода, что препятствует разрушению аммиакатных комплексов в приэлектродном слое, влиянию на прочность связи комплексного иона с поверхностью, а также возможность сохранения сольватной оболочки кристаллическими зародышами. Можно, вероятно, представить

процесс разряда комплексных ионов меди, происходящим в полимерной микропленке ПАВ на поверхности катода, структура и свойства которой являются матрицей для формирования кристаллических зародышей и их агломератов.

3.2 Свойства ультрадисперсных порошков меди в зависимости от технологических условий их получения

3.2.1 Влияние параметров получения на гранулометрический состав

В соответствии с данными методики 2.1, возможно проведение электролиза как в импульсном режиме, так и при постоянном токе. В случае получения порошка электролизом в импульсном режиме размер частиц порошка снижается.

Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные при различных плотностях тока электролиза (рисунок 3.1) свидетельствуют о том, что при получении порошка в импульсном режиме доля фракций частиц с размерами до 0,1 мкм значительно больше при катодной плотности тока $0,6 \text{ А/см}^2$, чем в случае электролиза при постоянном токе с теми же параметрами. Это можно связать с тем, что процесс в импульсном режиме позволяет ограничивать рост частиц, за счет прерывающегося процесса импульсов и пауз с частотой 1 Гц можно получить порошок с меньшим размером, чем при постоянном токе, где процесс формирования частицы идет непрерывно, постепенно нарастая, этим и объясняется дендритная форма частиц, характерная для большинства электролитических порошков. Авторами работы [127] доказано, что при дендритной кристаллизации зародыши развиваются с разными скоростями в разных кристаллографических направлениях. Например, максимальный рост кристаллита металлов и сплавов с кубической решеткой происходит в трех взаимно перпендикулярных направлениях, соответствующих октаэдрическим осям. В результате образуются ветви — оси дендрита 1-го порядка, расходящиеся от центра кри-

сталлизации под определенными углами. При дальнейшем развитии кристаллизации от осей 1-го порядка под определенным углом к ним начинают расти поперечные ветви — оси 2-го порядка, а от них — оси 3-го порядка и т. д. В ходе выполнения работы, нами было установлено, что размеры дендритных ветвей при получении электролитических порошков зависят только от одного фактора — скорости протекания реакции восстановления меди и в определенных интервалах их размеры кристаллов можно регулировать за счет катодной плотности тока. Получение УДП в импульсном режиме позволяет замедлить протекание реакции восстановления порошка меди на несколько порядков. Это связано с тем, что образующиеся дендриты практически "замирают", в этот момент на поверхности частиц за счет высокой поверхностной энергии хемосорбируется полимер тем самым поглощая активные центры формирования дендритной структуры и пассивирует частицу от дальнейшего роста. Известно, что водорастворимые полимеры ПВП и ПАА в щелочной среде ($\text{pH} < 7$) способны образовывать координационные соединения с ионами меди, тем самым влияя на размер и форму частиц, получаемых УДП, для регулирования уровня pH использовали раствор аммиака 25%. Как показывают результаты изучения кривых дифференциального распределения частиц по размерам (рисунок 3.1), получаемые порошки являются полидисперсными с содержанием как наноразмерной фракции, так и агломератов прочно связанных между собой частиц, размеры которых достигают 10-70 мкм.

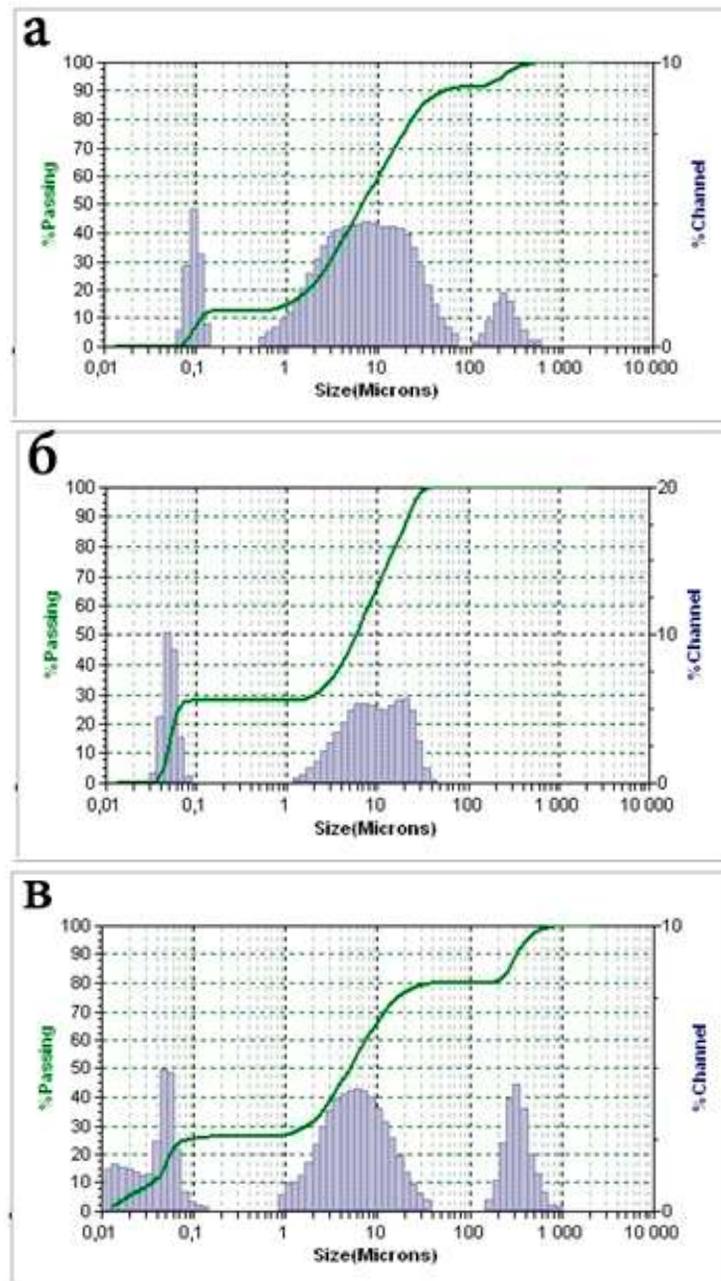


Рисунок 3.1 – Гистограммы распределения частиц порошков по размерам, полученных из медно-аммиачного раствора при постоянном токе и катодной плотностью тока: а – при $j=0,4 \text{ A/cm}^2$; б – при $j=0,6 \text{ A/cm}^2$; в – при $j=0,8 \text{ A/cm}^2$

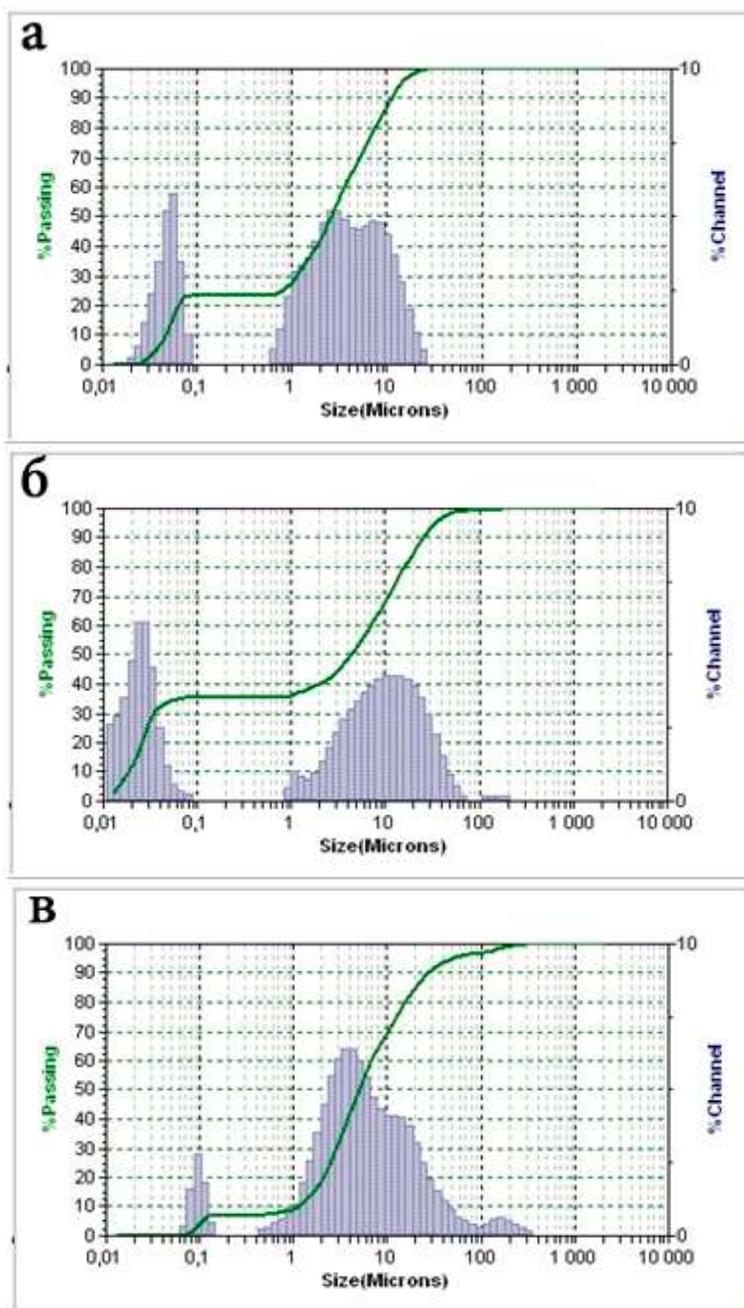


Рисунок 3.2 – Гистограммы распределения частиц порошков по размерам, полученных из медно-аммиачного раствора при импульсном режиме получения, где длина импульса и паузы 1:1 и катодной плотности тока: а – при $j=0,4 \text{ A/cm}^2$, б – при $j=0,6 \text{ A/cm}^2$, в – при $j=0,8 \text{ A/cm}^2$.

Кроме того, следует отметить, что при одинаковых условиях электролиза, УДП меди, получаемые в импульсном режиме, имеют более однородный состав

по сравнению с порошками, получаемыми при постоянном токе. Для порошков, полученных с применением в качестве стабилизаторов частиц растворов водорастворимых полимеров ПВП (рисунок 3.3) и ПАА (рисунок 3.4), наблюдается пик в области более мелкодисперсных фракций, что объясняется более ранним прекращением роста частиц.

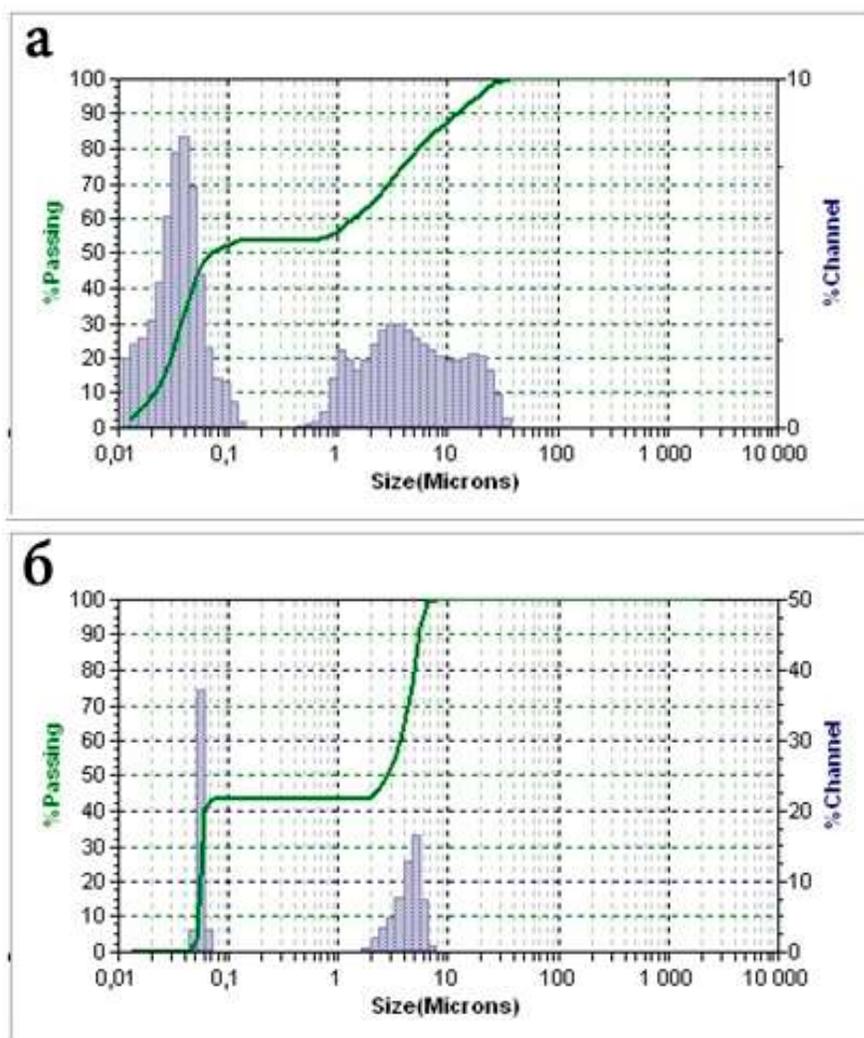


Рисунок 3.3 – Гистограмма распределения частиц порошка, полученного с добавлением ПВП при катодной плотности тока $j=0,6 \text{ A/cm}^2$: а – при постоянном токе; б – в импульсном режиме, где длина импульса и паузы 1:1

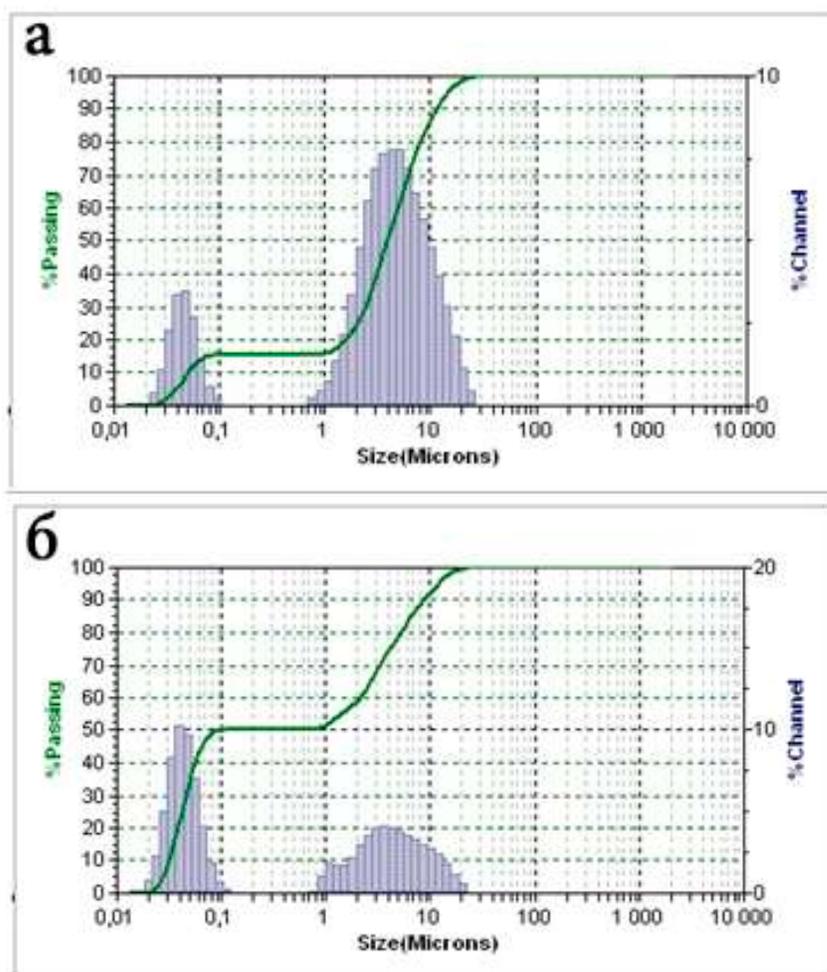


Рисунок 3.4 – Гистограмма распределения частиц порошка, полученного с добавлением ПАА и катодной плотности тока $j=0,6 \text{ A/cm}^2$: а – при постоянном токе; б – в импульсном режиме длина импульса и паузы 1:1.

Результаты определения гранулометрического состава, получаемых УДП из ХА электролитов с применением различных концентраций стабилизирующих добавок и, с учетом оптимальных параметров получения, определенных экспериментальным путем представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Гранулометрический состав и форма порошков меди

№ Состав	Распределение по размерам		
	Минимальный размер, мкм	Содержание наноразмерной фракции, %	Средний размер частиц, мкм
1	0,026	46,3	0,9
2	0,015	68,2	0,27
3	0,022	76,3	0,18
4	0,019	73,2	0,56
5	0,026	51,7	0,43
6	0,037	58,3	0,36
7	0,033	63,7	0,31
8	0,038	56,5	0,44

Как видно из таблицы 3.3 частицы УДП, получаемых из ХА электролитов, не содержащих в своем составе водорастворимых полимеров, имеют наиболее вероятный размер 26-70нм с содержанием наноразмерной фракции не более 46,3%, а порошки, полученные из ХА электролитов, содержащих в своем составе водорастворимые полимеры, имеют наиболее вероятный размер и более высокое содержание наноразмерной фракции до 76,2% и содержание частиц с меньшим размером 7-23нм не менее 15%. Изменение размеров частиц при проведении электролиза в присутствии водорастворимых полимеров можно объяснить более ранним прекращением роста частиц за счет образования комплексных соединений.

3.2.2 Изучение количественного и качественного составов получаемых ультрадисперсных порошков меди

Исследования элементного состава получаемых УДП, (рисунки 3.5-3.7) показали, что порошок, полученный с добавлением водорастворимых полимеров, содержит меньше кислорода (рисунок 3.7), чем полученный из ХА электролита без введения полимеров, это доказывает, что полимеры, введенные в

состав ХА электролита, оказывают и защитное действие от окисления кислородом воздуха.

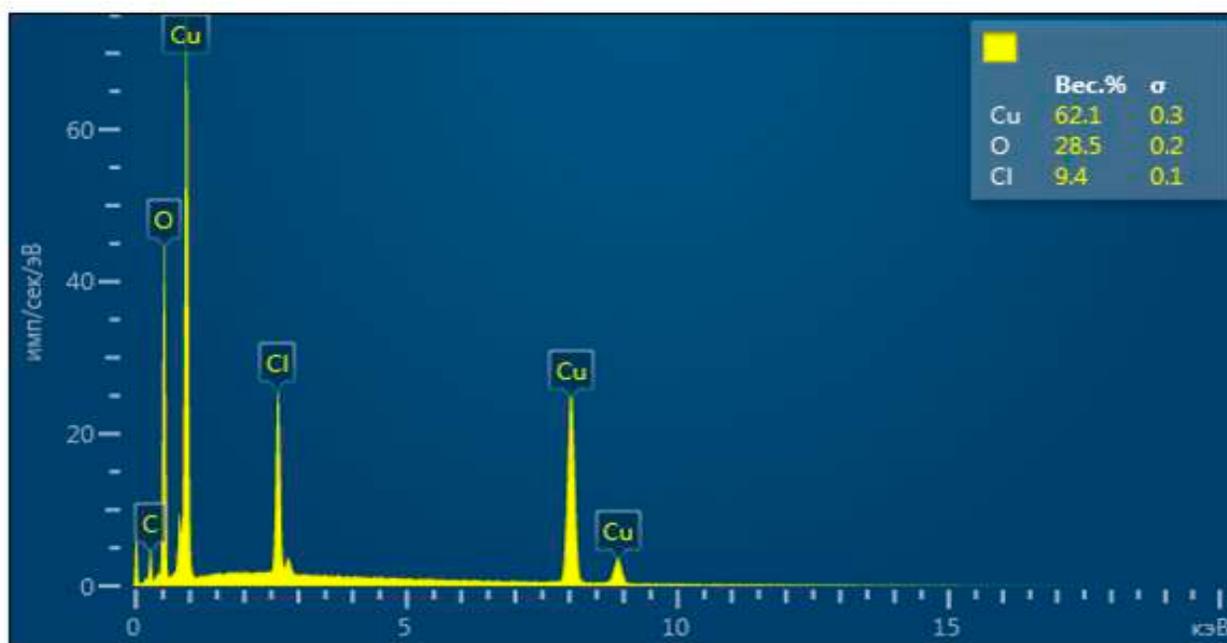


Рисунок 3.5 – Элементный анализ порошка, полученных из медно-аммиачного электролита без использования стабилизаторов.

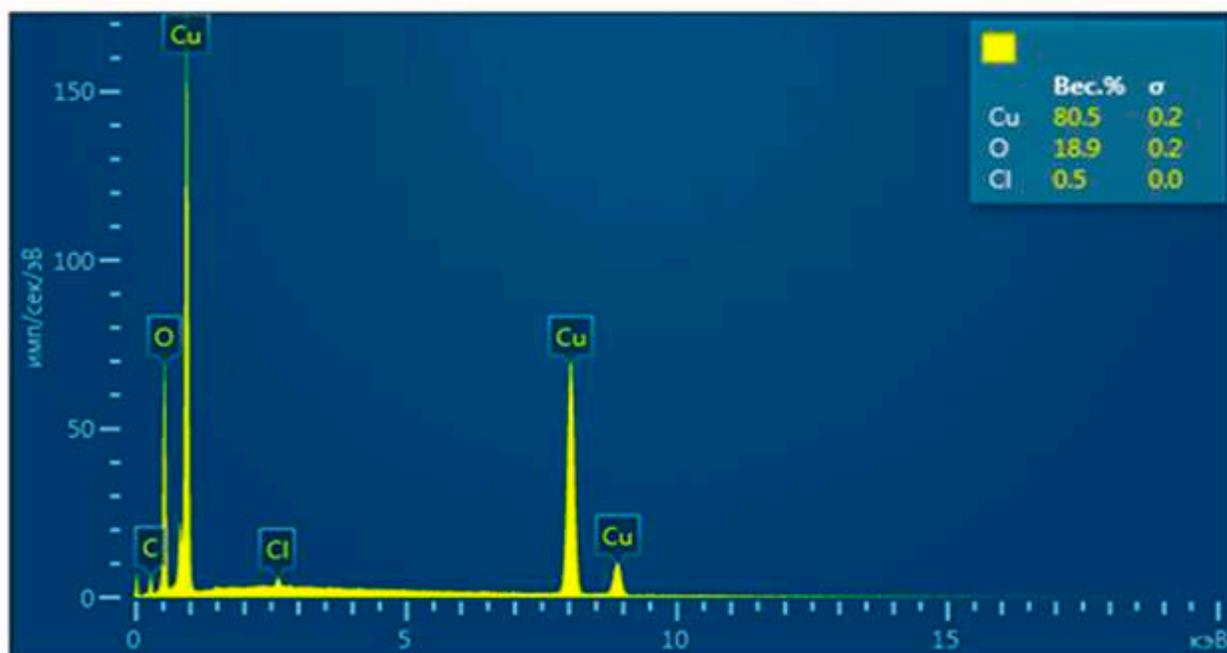


Рисунок 3.6 – Элементный анализ порошка, полученный из медно-аммиачного электролита с использованием в качестве стабилизирующей добавки ПАА

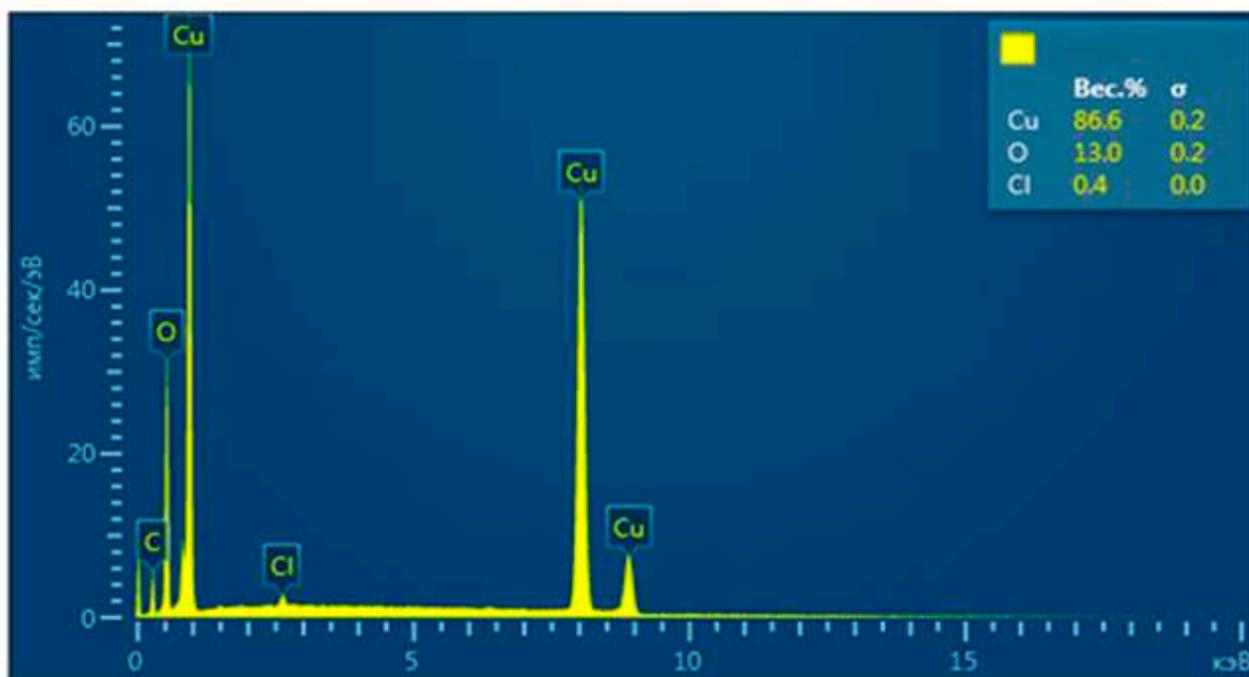


Рисунок 3.7 – Элементный анализ порошка, полученный из медно-аммиачного электролита с использованием в качестве стабилизирующей добавки ПВП

Как видно из рисунков 3.6 и 3.7, введение в состав электролита ПАА и ПВП оказывают сильное влияние на чистоту получаемого УДП, а на рисунке 3.5 - полученные порошки без использования стабилизаторов сильно загрязнены продуктами электролита и содержат в своем составе много хлоридов, и оксидов. Введение ПАА снижает содержание хлора до 0,5% и уменьшает количество оксидов на 30%. Влияние ПВП на чистоту получаемого порошка более выражено снижением содержания хлора до 0,4% и количеством кислорода по сравнению с порошком, полученным без добавок стабилизаторов более чем в 2 раза. Возможно, это связано с менее прочной связью, образующейся между молекулами ПАА и поверхностью меди, из-за высокой молекулярной массы полимера.

3.2.3 Влияние стабилизаторов на форму частиц ультрадисперсных порошков

Влияние на форму и размеры частиц порошка, полученного при введении ПВП в состав электролита более выражено изменяет форму частиц (рисунок 3.8).

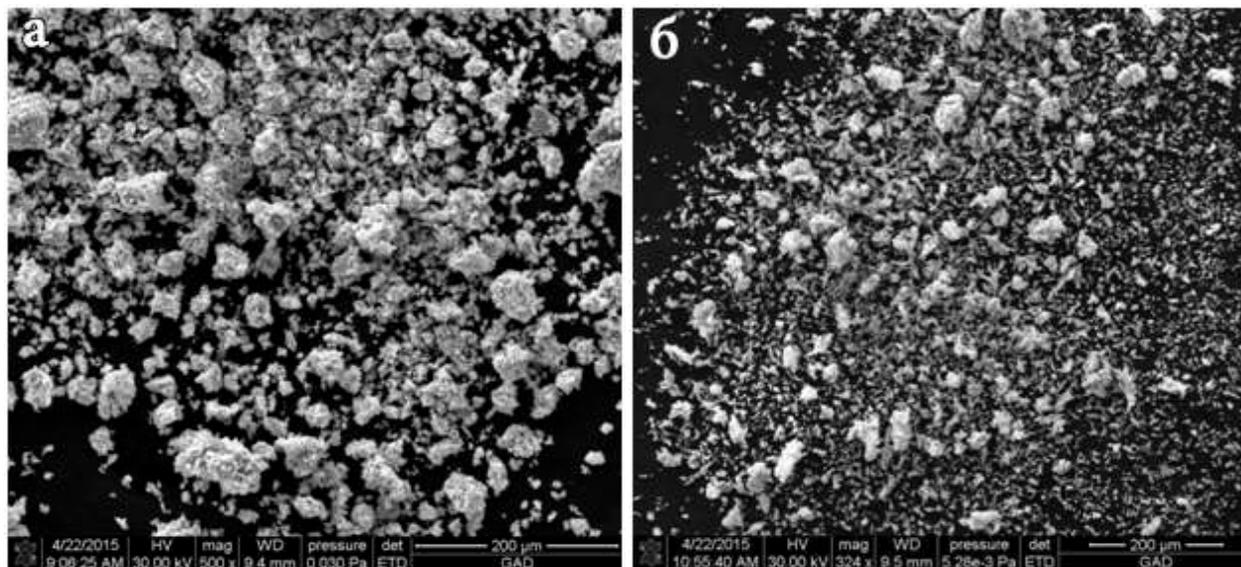


Рисунок 3.8 – Микрофотографии порошков, полученных из аммиакатных электролитов: а) чистого; б) с введением ПВП

На рисунке 3.8 представлено изображение УДП полученных без стабилизирующих добавок, эти порошки образуют довольно крупные агломераты порядка 20-60 мкм. Порошки, полученные с использованием в качестве стабилизатора ПВП, имеют большую дисперсность и меньшую склонность к образованию агломератов. Варьированием параметрами получения удалось получить УДП с повышенным содержанием частиц в нанометровой области. Изучение агломерированных УДП показало, что стабилизированные порошки образуют менее прочные агломераты и даже при механическом воздействии большая часть агломератов разрушается. Объясняется это тем что, химическая связь, возникающая при соприкосновении не стабилизированных частиц меди, мно-

го прочнее адгезионного взаимодействия стабилизированных частиц, границей раздела фаз которых является полимер.

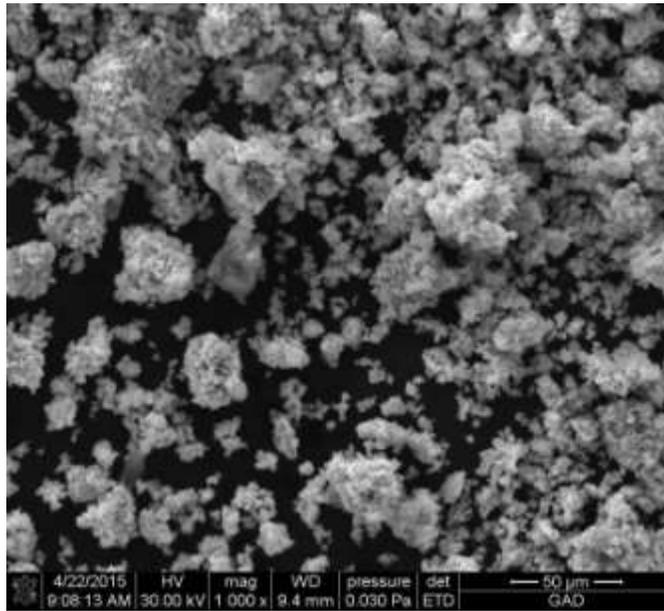


Рисунок 3.9 – Микрофотография порошка меди полученного из аммиакатного электролита без добавок

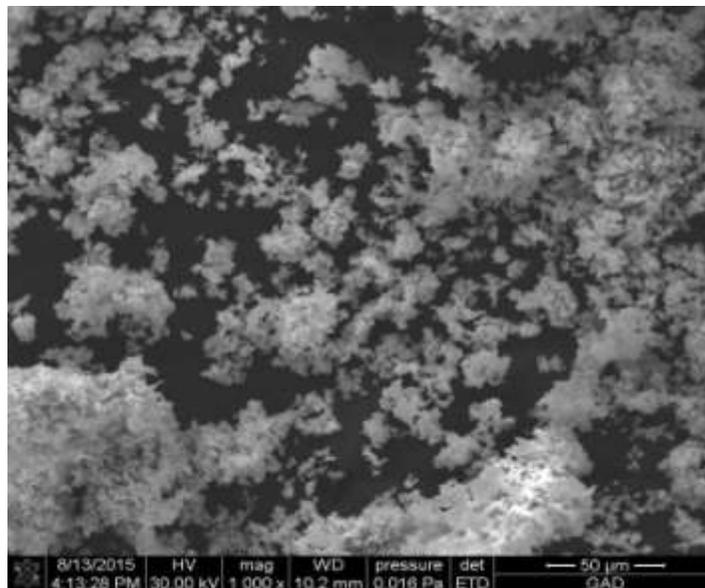


Рисунок 3.10 – Микрофотография порошка меди полученного из аммиакатного электролита с добавлением ПАА

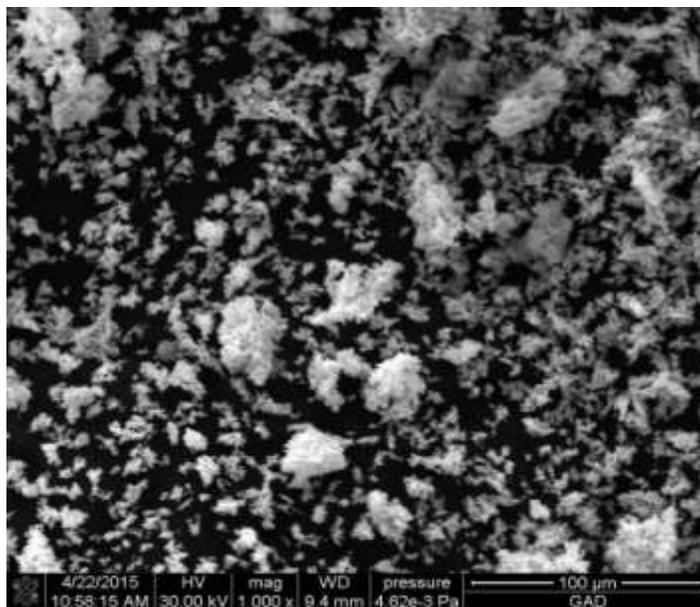


Рисунок 3.11 – Микрофотография порошка меди полученного из аммиакатного электролита с добавлением ПВП

На рисунках 3.9 – 3.11 представлены изображения наночастиц меди полученных из ХА электролитов (рис. 3.9) и при добавлении в электролит растворов водорастворимых полимеров в качестве стабилизирующих добавок (рис 3.10, 3.11). Как видно из рисунков, введение в раствор электролита ПВП и ПАА снижает способность к агломерации и ведет к получению частиц с меньшим распределением по размерам. Как видно из рисунков 3.9 – 3.11, наиболее эффективный в качестве стабилизатора частиц является ПВП.

3.2.4 Изучение взаимодействия стабилизаторов с частицами ультрадисперсных порошков

С целью получения полимерных оболочек на поверхности УДП меди был проведен анализ порошков методом ИК-спектроскопии, данный метод наглядно показывает образование связей полимеров, образующих комплексные соединения на поверхности УДП меди.

На рисунках 3.12 и 3.13 представлены данные исследования ПАА и медного комплекса, образующегося в процессе получения медного УДП.

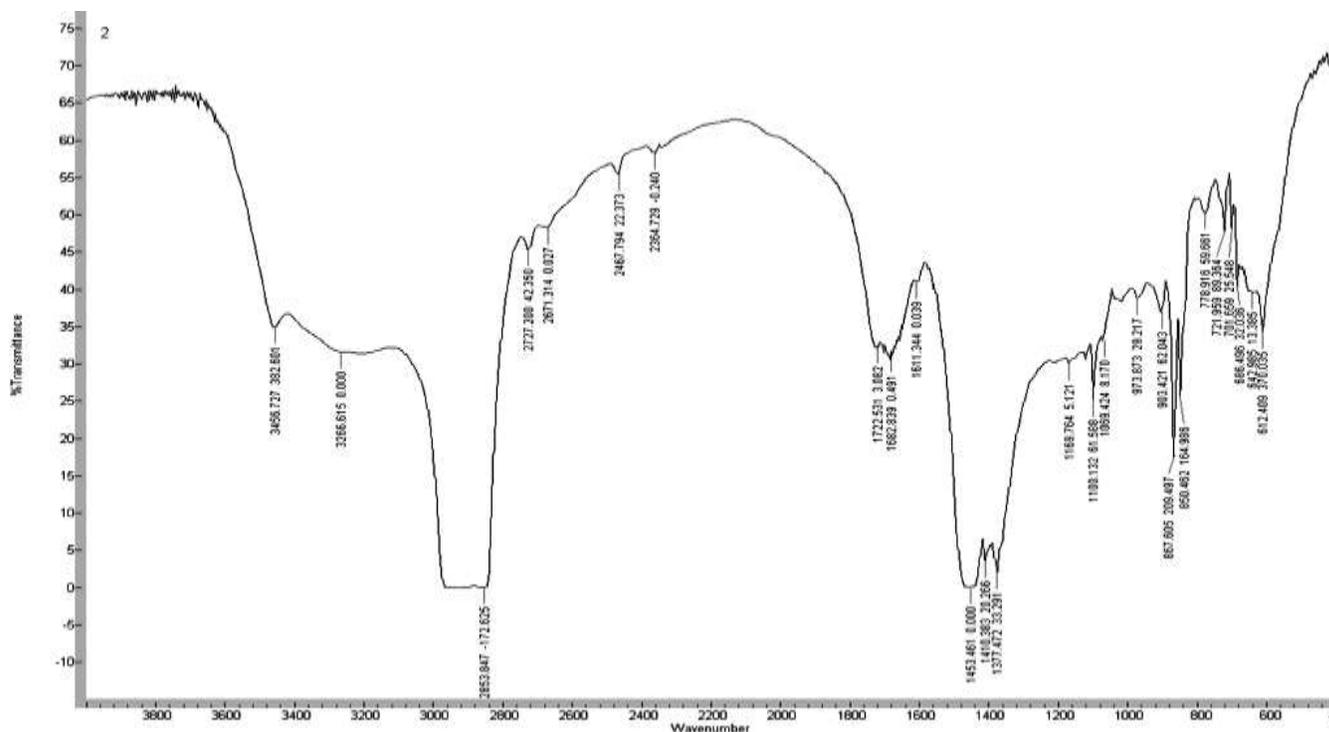


Рисунок 3.12 – ИК-спектр поверхности медного ультрадисперсного порошка, полученного с применением в качестве стабилизатора ПАА

На ИК-спектрах можно различить отличные от среды, в которой снимались спектры, валентные колебания функциональных групп:

-N-H - 3600-3000 см⁻¹

-C-H - 2900-2750 см⁻¹

C=O - 1700-1600 см⁻¹

-C-C - 1300-1200 см⁻¹

Как видно на представленных ИК-спектрах, введение в электролит полиакриламида изменяет валентные колебания амидной и карбоксильной групп, что свидетельствует о протекании реакции и получении медного комплекса полиакриламида.

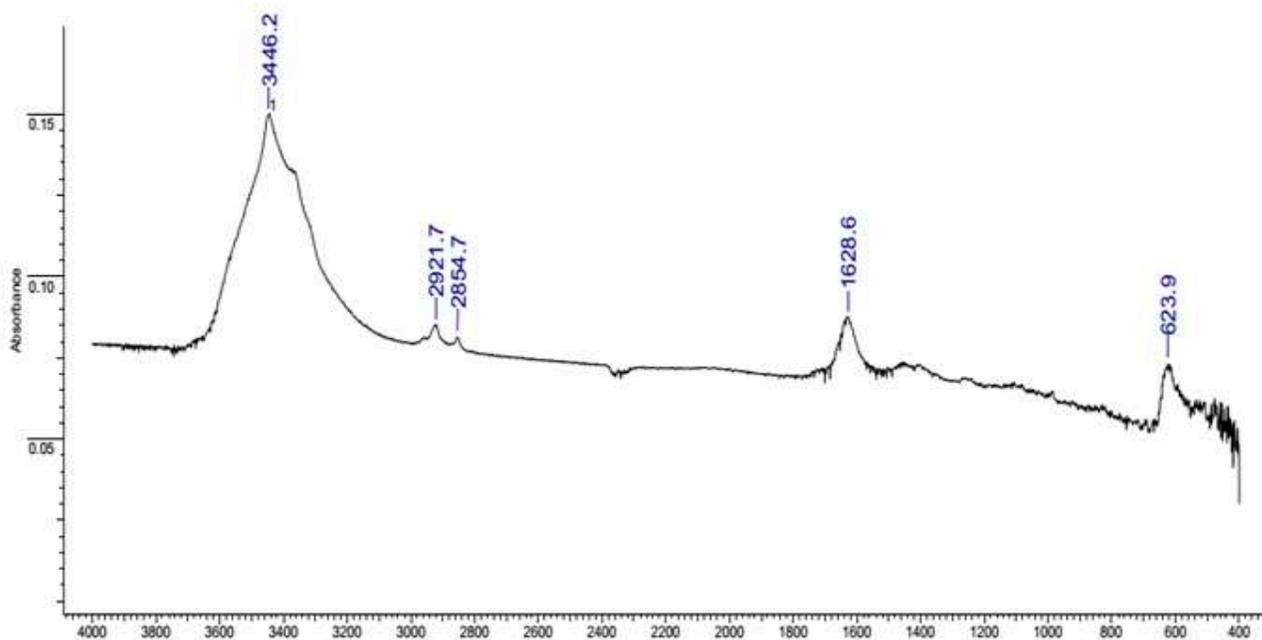


Рисунок 3.13 – ИК-спектр медного ультрадисперсного порошка после удаления ПАА.

Как видно из рисунка 3.13, комплекс ПАА и меди очень неустоек и при непродолжительном отделении и отмывке порошка он разрушается и удаляется с поверхности наночастиц. Что так же подтверждает термогравиметрический анализ.

Изучение УДП меди (рисунок 3.14), полученных с применением в качестве стабилизатора ПВП, с низкой молекулярной массой 8000 ± 1500 , образованная данным полимером защитная оболочка имеет более прочную химическую связь, в отличии от ПАА.

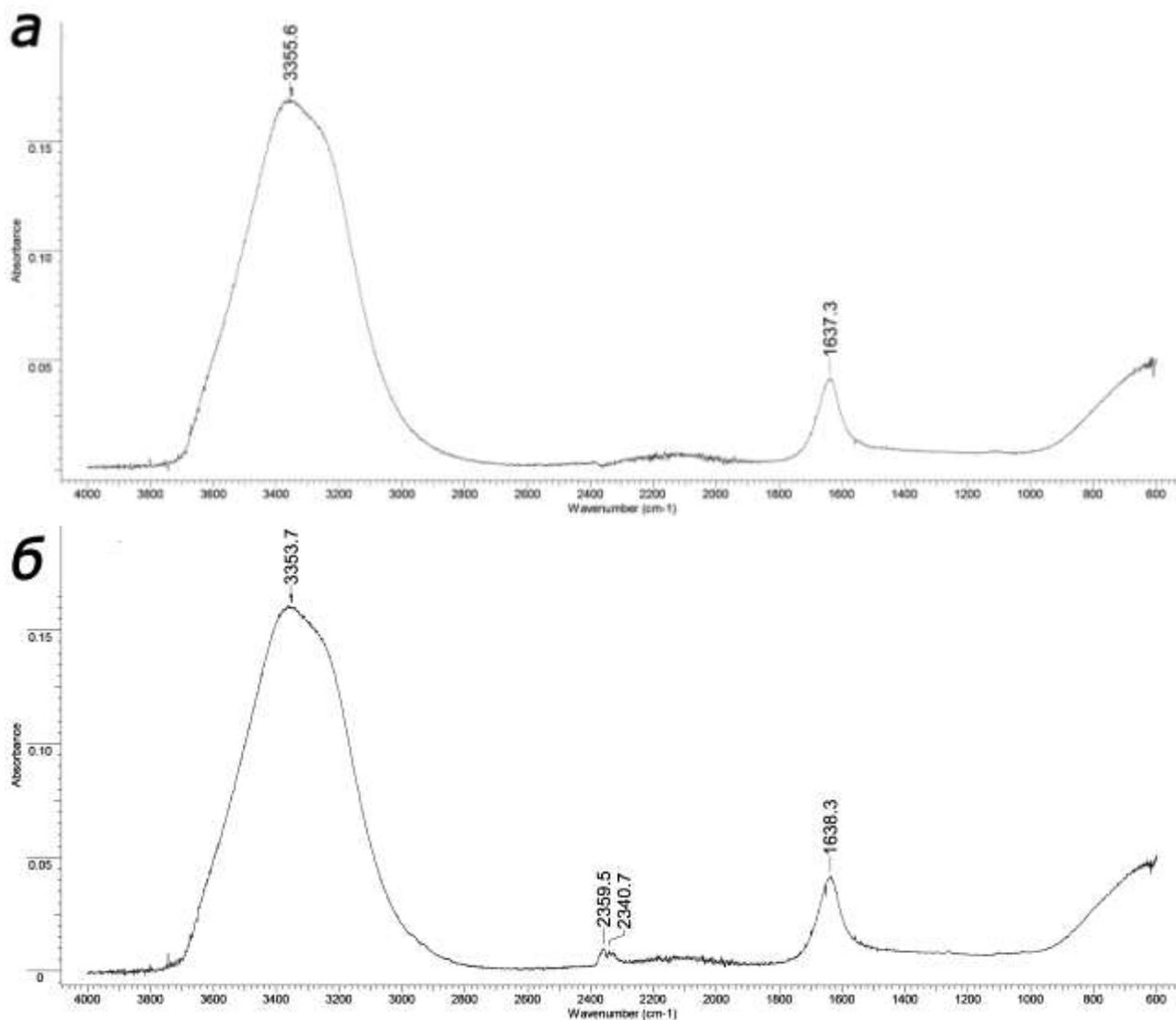


Рисунок 3.14 – ИК-спектры: а – поливинилпирролидона; б – ультрадисперсного порошка, полученного с использованием в качестве стабилизатора ПВП.

Как видно из рисунка 3.14б в отличие от ПВП (рисунок 3.14а) происходит адсорбция излучения в интервале 2360 – 2200, что говорит об образовании на поверхности УДП меди, координационных соединений, с ПВП которые в процессе отделения и отмывки от электролита не удаляются, сохраняя свои защитные свойства.

3.2.5 Стойкость стабилизированных ультрадисперсных порошков к окислению при высоких температурах

Для тестирования устойчивости УДП меди к окислению и к химическому взаимодействию был использован термогравиметрический анализ (ТГ). В работе использовали термоанализатор STA 449С. Анализ проводили в режиме линейного нагрева в интервале 10-600 °С со скоростью нагрева 10 град./мин в атмосфере воздуха.

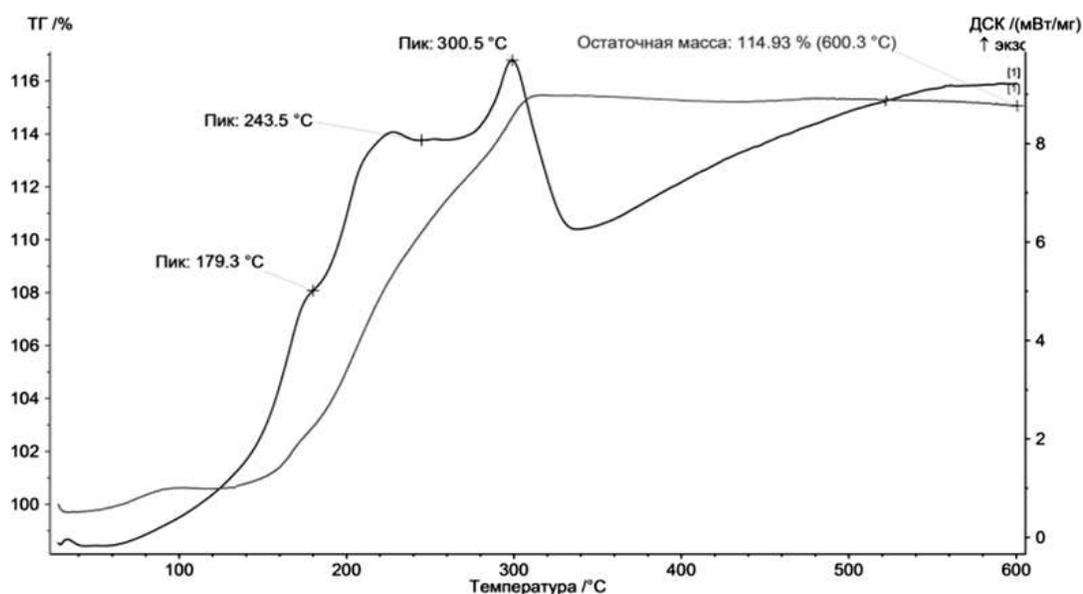


Рисунок 3.15 – ТГ УДП меди полученного из аммиакатного электролита без добавок

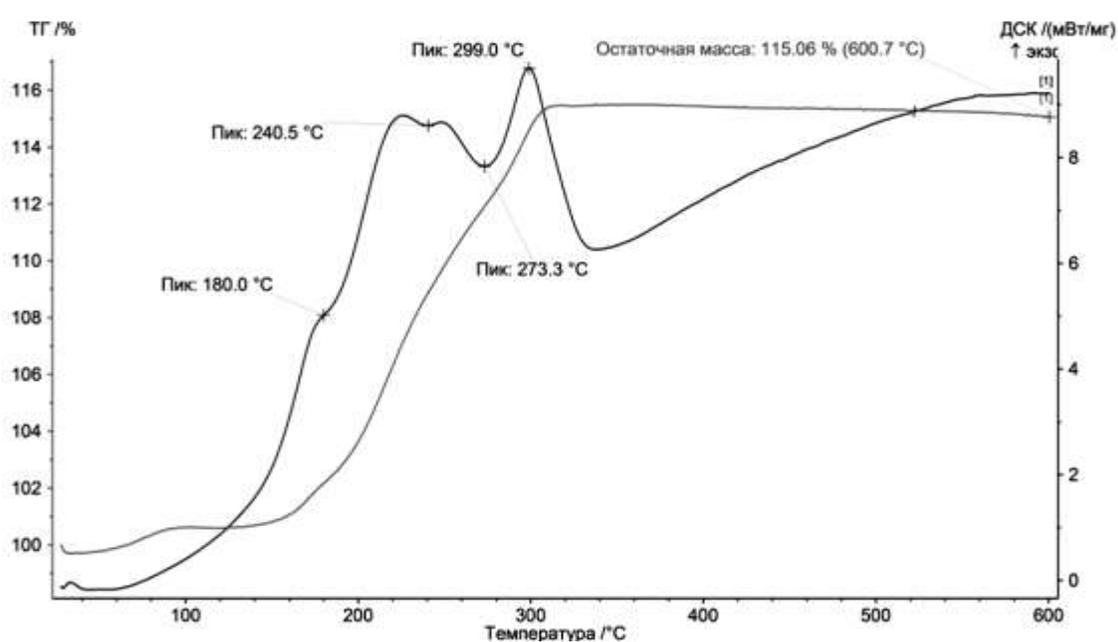


Рисунок 3.16 – ТГ УДП меди полученных из аммиакатного электролита с добавлением ПАА

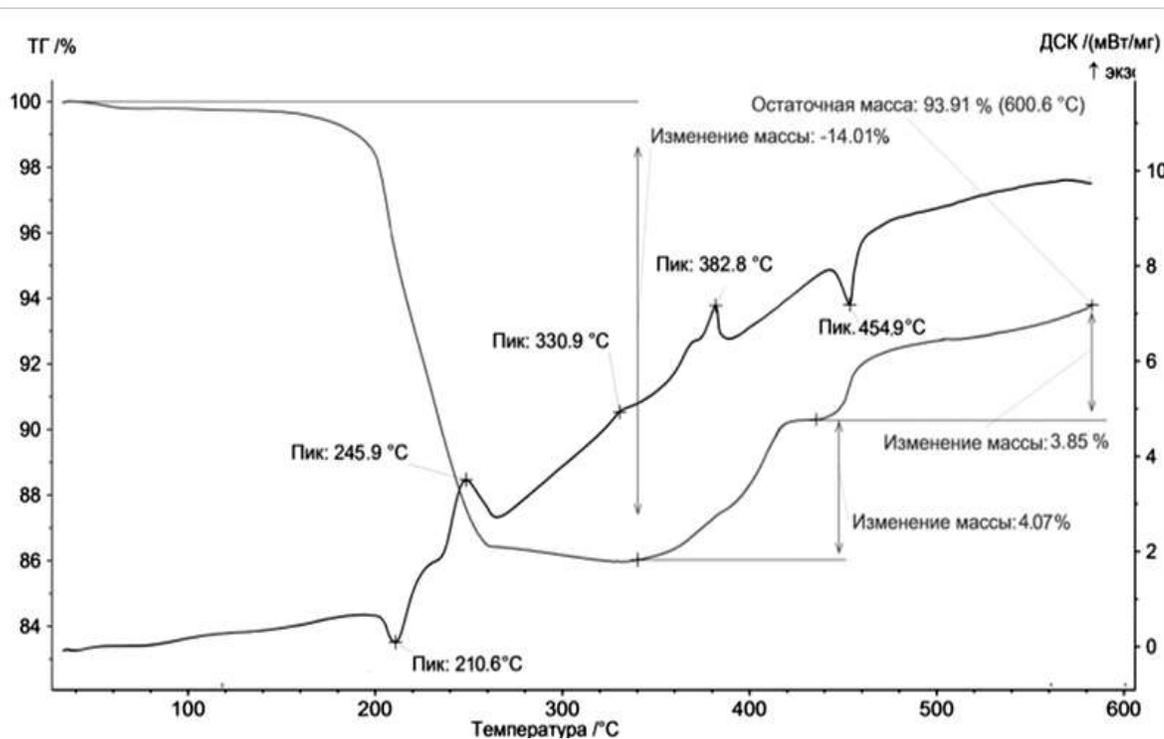


Рисунок 3.17 – ТГ УДП меди полученных из аммиакатного электролита с добавлением ПВП

Представленные термограммы УДП меди полученные с применением водорастворимых полимеров в качестве стабилизаторов частиц и без них (рисунки 3.15 – 3.17). Характер изменения вида зависимостей ТГ и ДСК с ростом температуры позволяет сделать вывод о значительном различии реакционной способности данных образцов по отношению к окислению в воздухе. УДП полученный без использования стабилизаторов начинает окисляться уже при незначительном нагревании 25-140°C, при этом масса образца возрастает на 1-1,5%. Процесс интенсивного окисления протекает в интервале температур 140-300°C, при этом общий прирост массы составляет 14,93%, дальнейшее окисление УДП меди протекает при незначительном возрастании скорости процесса вплоть до 600°C. Как видно на кривой ДСК (рисунок 3.15), процесс окисления меди носит экзотермический характер. Кривую можно разделить на 3 части. На первом отрезке 10-179,3°C протекает экзотермическая реакция, характерная для образования оксида меди (I), как видно из отрезка 179,3-300,5°C происходит дальнейшее возрастание, что можно объяснить переходом из оксида меди (I) в оксид меди (II), что полностью совпадает с данными ТГ. На температурном отрезке 300,5°C - 600°C происходит падение и возрастание кривой ДСК, что говорит об окончании реакции окисления и установившемся равновесном режиме. Данные рисунков 3.15 и 3.16 идентичны, что свидетельствует об отсутствии полимера на поверхности частиц меди.

На рисунке 3.17 представлены кривые ТГ и ДСК в интервале температур 10-600°C для УДП меди стабилизированного в процессе получения ПВП. Как видно по кривой ТГ на отрезке 0-160°C происходит незначительное изменение массы 1,5-2%, что можно охарактеризовать удалением с поверхности УДП летучих соединений и остаточной влаги. В интервале температур 160-260°C падение массы составляет 13%, что объясняется деструкцией полимера и его частичным удалением с поверхности УДП меди, в температурном интервале 260-

340°C кривая ТГ показывает менее интенсивное падение массы, что характеризуется частичным удалением полимера с поверхности УДП и началом окисления. В точке 340°C на кривой ТГ происходит окончательное удаление полимерного защитного слоя и лимитирование процесса окисления медного УДП, прирост массы на отрезке кривой ТГ в интервале температур 340-600°C составляет 7,92%.

3.2.6 Влияние стабилизаторов на фазовый состав получаемых ультрадисперсных порошков меди

Изучение фазового состава УДП было произведено с помощью рентгенофазового анализа, рентгенограммы представлены на рисунке 3.18

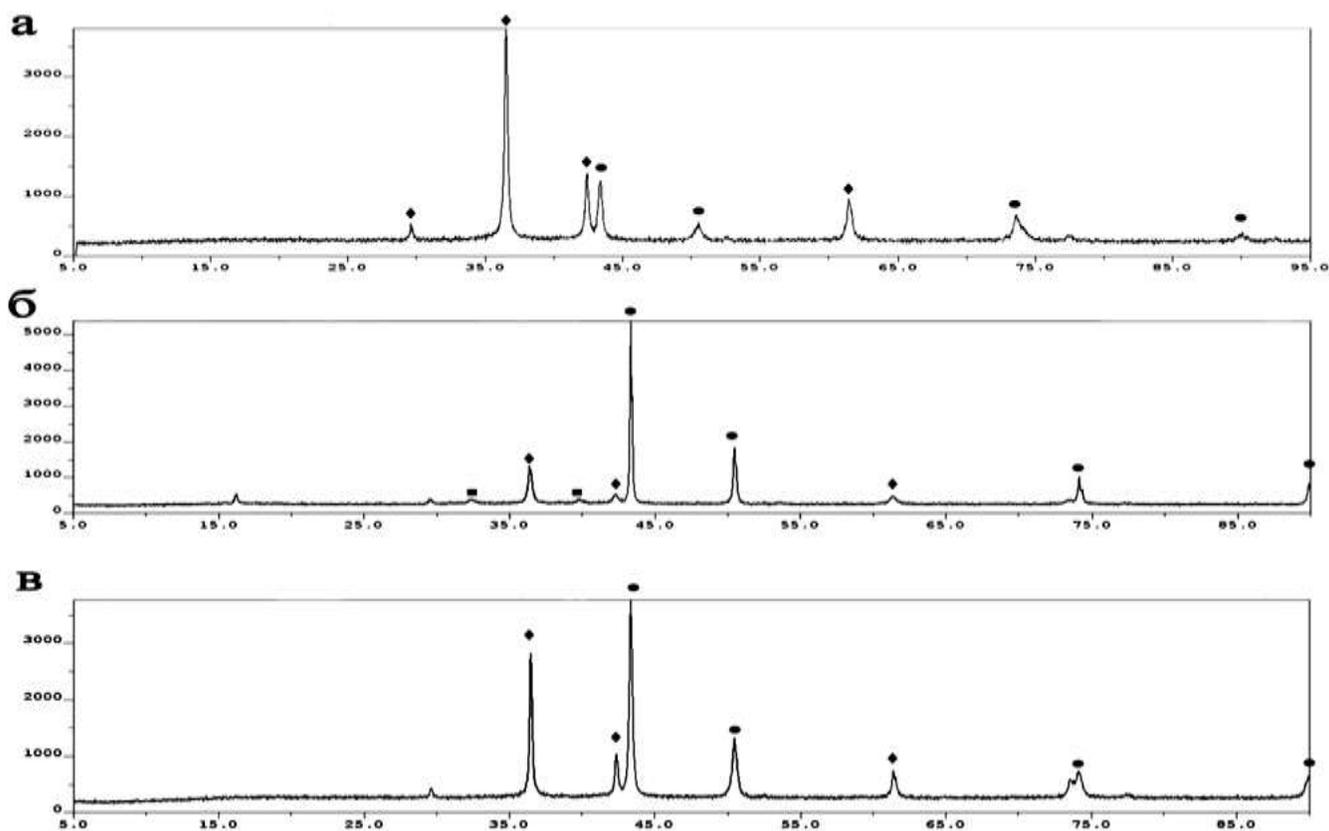


Рисунок 3.18 – РФА-спектр УДП меди: а) без добавок; б) с добавлением полиакриламида; в) с добавлением ПВП. ● - Cu; ◆ - Cu_2O ; ■ - CuO .

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о наличии в составе исследуемых УДП кристаллических фаз меди и оксидов меди, в отличие от исходного порошка (рисунок 3.18 а), на рисунке 3.18 б, видно повышенное содержание фазы соответствующей чистой меди, так же присутствует и оксид меди, но в незначительных количествах.

Изменение фазового состава УДП в процессе получения говорит о том, что введение полиакриламида в состав электролита способствует не только снижению размера частиц УДП, но и влияет на их фазовый состав. На рисунке 3.18в представлен фазовый состав УДП полученного из ХА электролита с дополнительным введением в качестве стабилизатора ПВП, что показывает влияние данной добавки не только на размер получаемых УДП, но и на их структуру и свойства. Так же на рентгенограмме рисунка 3.18в отсутствуют пики, соответствующие CuO , что говорит об отсутствии в данном образце таких соединений.

3.3 Выводы по главе 3

В ходе проведенных исследований процессов получения порошков из аммиачных электролитов за счет генерации на аноде восстановителей, а также на основе полученных экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

1) Показана возможность управления такими свойствами УДП, как форма частиц, фазовый и гранулометрический составы в процессе получения.

2) Получение УДП в импульсном режиме позволяет снизить размер частиц и добиться более равномерного распределения по гранулометрическому составу, относительно УДП, получаемых при постоянном токе.

3) Установлено, что введение в электролит ПАА снижает средний размер частиц до 0,36 мкм, и увеличивает количество наноразмерной фракции. В процессе получения образует полимерную пленку на поверхности частиц, кото-

рая удаляется с поверхности вместе с электролитом в процессе промывки, тем самым повышая чистоту получаемых УДП. Форма получаемого порошка дендроидная.

4) Введение в электролит ПВП снижает размер частиц, изменяет гранулометрический и фракционный составы получаемого порошка, обеспечивает дополнительную защиту от кислорода снижая его количество примерно в 2 раза, а также исключает появление в конечном продукте оксидов меди (II).

5) Порошки, полученные с применением в качестве стабилизатора частиц ПВП, термически окисляются только после удаления с поверхности защитной пленки.

6) Стабилизированные водорастворимыми полимерами порошки меди, могут быть рекомендованы к применению в антифрикционных композиционных материалах на основе различных полимерных матриц в качестве легирующей добавки для повышения твердости и снижения износа.

Глава 4 Изучение свойств композиционных материалов, наполненных ультрадисперсными порошками меди

4.1 Композиционные материалы с фторопластовой матрицей

При разработке композиционных антифрикционных материалов с полимерной матрицей необходимо принимать во внимание процессы, происходящие в смеси. Это фазовые переходы материала (стеклование, размягчение, пластикация) и сложности, возникающие при формовании изделий, связанные с реологическими свойствами и частичной деструкцией макромолекул полимерных цепей.

4.1.1 Оптимизация составов композиционных материалов методом математического планирования эксперимента

Для оптимизации композиций использован метод центрального композиционного планирования [132]. В качестве влияющих факторов выбраны: X_1 – концентрация медного УДП, X_2 – Давление прессования, X_3 – время перемешивания смеси. В качестве функции отклика принято разрушающее напряжение при сжатии. Уровни и интервалы варьирования приведены в таблице 4.1.

Для реализации матриц планирования эксперимента по оптимизации условий получения композиционных материалов на основе УДП меди были выбраны следующие значения основного уровня и интервалов варьирования факторов (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Значения основного уровня и интервалов варьирования факторов матрицы планирования эксперимента для оптимизации условий получения порошка меди

Фактор		Интервал варьирования	Основной уровень
Наименование	Обозначение		
Содержание УДП в смеси, масс. %	X_1	20	50
Давление прессования, МПа	X_2	40	180
Время перемешивания, мин	X_3	5	10

Выбор таких значений был обусловлен предварительными экспериментами и представляет собой средний интервал варьирования факторов.

Для материалов с использованием в качестве наполнителя УДП выбор факторов был обусловлен повышением рабочей нагрузки материала, поэтому считается целесообразным включить в число факторов концентрацию УДП меди в композиционном материале и давление прессования, которое непосредственно влияет на сохранение наноструктур в материале. Так же одним из основных факторов получения наноматериалов является время перемешивания компонентов смеси, что отвечает за равномерное распределение наполнителя по всему объему матрицы.

Для оптимизации условий получения композиционного материала была реализована матрица планирования полнофакторного эксперимента 2^3 (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Матрица планирования эксперимента для оптимизации условий получения порошка никеля

№ опыта	Значения факторов в кодированных переменных						Y
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	
1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	292
2	-1	+1	+1	-1	-1	+1	251
3	+1	-1	+1	-1	+1	-1	210
4	-1	-1	+1	+1	-1	-1	180
5	+1	+1	-1	+1	-1	-1	286
6	-1	+1	-1	-1	+1	-1	241
7	+1	-1	-1	-1	-1	+1	163
8	-1	-1	-1	+1	+1	+1	123

В качестве функции отклика использовали стойкость материала к разрушающим нагрузкам. Для оценки дисперсии воспроизводимости, опыт основного уровня был повторен 3 раза.

По полученным результатам были рассчитаны коэффициенты квазилинейного уравнения регрессии (4.1):

$$Y = 218,25 + 19,5X_1 + 49,25X_2 + 30,375X_3 + 2X_1X_2 - 1,75X_1X_3 - 11X_2X_3 \quad (4.1)$$

Как следует из полученных данных условие значимости

$$t > t_{\text{табл}} = 2,983$$

Условие выполняется не для всех коэффициентов. Следовательно, вычисленные коэффициенты b_{12} и b_{13} не являются значимыми и линейное уравнение регрессии будет иметь вид (4.2):

$$Y = 218,25 + 19,5X_1 + 49,25X_2 + 30,375X_3 - 11X_2X_3 \quad (4.2)$$

Знаки полученных коэффициентов означают, что движение к искомому максимуму должно осуществляться в направлении повышения концентрации УДП меди, давления прессования и времени перемешивания. Это означает, что для получения максимальной прочности материала необходимо создавать условия предотвращения агломерации наполнителя.

Проведенные исследования выходящие за матрицу планирования показали, что увеличение времени перемешивания составляющих композиционного материала не ведет к улучшению свойств, поэтому вместо переменной X_3 возьмем оптимальное время перемешивания равное 12,5 минутам.

Исследование области оптимальных условий

С целью оптимизации матрицы планирования было проведено центральное композиционное планирование эксперимента.

Составим матрицу планирования с двумя наиболее значимыми факторами (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Значения основного уровня и интервалов варьирования факторов матрицы планирования эксперимента исследования области оптимальных условий получения порошка меди

Фактор		Интервал варьирования	Основной уровень
Наименование	Обозначение		
Содержание УДП в смеси, масс. %	X_1	20	50
Давление прессования, МПа	X_2	50	150

Для оптимизации условий получения композиционного была реализована матрица планирования полнофакторного эксперимента с дополнительными опытами в "звездных" точках и центре плана (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Матрица планирования эксперимента для оптимизации условий получения порошка никеля

№ опыта	Значения факторов в кодированных переменных					Y	
	X_1	X_2	X_1X_2	X_1^*	X_2^*		
Полный факторный эксперимент	1	-1	-1	+1	+0,33	+0,33	180
	2	+1	-1	-1	+0,33	+0,33	210
	3	-1	+1	-1	+0,33	+0,33	251
	4	+1	+1	+1	+0,33	+0,33	292
Опыты в звездных точках	5	+1	0	0	+0,33	-0,67	203
	6	-1	0	0	+0,33	-0,67	306
	7	0	+1	0	-0,67	+0,33	286
	8	0	-1	0	-0,67	+0,33	298
Опыт в центре плана	9	0	0	0	-0,67	-0,67	296

По полученным результатам были рассчитаны коэффициенты квазилинейного уравнения регрессии (4.3):

$$Y = 260,44 + 29X_1 + 27,5X_2 + 2,75X_1X_2 - 60,3X_1^* - 22,8X_2^* \quad (4.3)$$

Увеличению рабочих нагрузок материала способствует повышение концентрации наполнителя и увеличение давления прессования. Поверхности отклика приведены на рисунке 4.1

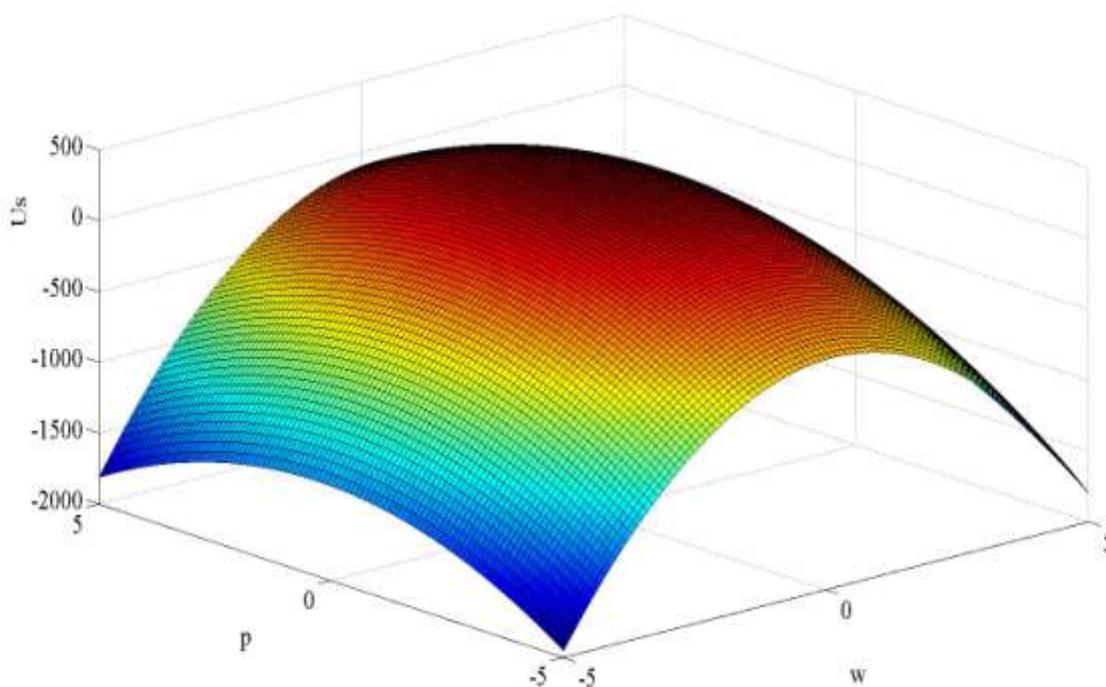


Рисунок 4.1 – Поверхность отклика

Таким образом, оптимальное содержание УДП меди составляет 45-47% масс, а давление прессования 173,6 МПа.

Полученный УДП методом электролиза, стабилизированный водорастворимыми полимерами хлоридно-аммониевого электролита, был использован в качестве добавки к полимерным КМ с высокой степенью наполнения 30-70 %.

УДП меди применяли в качестве наполнителей к полимерам, в качестве которых были выбраны Ф-4 и ПЭ-277 из-за своих высоких антифрикционных свойств, но недостаточно хороших физико-механических характери-

стик, а также схожести методов переработки и производства изделий, применяемых в порошковой металлургии.

Для изучения влияния наноразмерных частиц меди, полученных различными методами, описанными в главе 3 на свойства композиционных материалов, была создана математическая модель, позволяющая оптимизировать составы композиционных материалов на основе фторопласта Ф-4. Оптимизированные данные представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 Составы шихт для приготовления образцов на основе фторопласта Ф-4, оптимизированных с помощью метода математического планирования

№ ком- пози- ции	Содержание компонента, масс, %			
	Фторопласт 4	Порошок, по- лученный без стабилизаторов	Порошок, по- лученный с добавлением ПАА	Порошок, полу- ченный с добав- лением ПВП
1	100	-	-	-
2	65	35	-	-
3	65	-	35	-
4	65			35
5	54	46		
6	54		46	
7	54			46
8	37	63		
9	37		63	
10	37			63

Для получения достоверных данных готовили по 3 образца каждого состава.

4.1.2 Деформация спеченных композиционных материалов

Смешивание проводили в барабанном смесителе с керамическими шариками, диаметром 10 мм в течение 12-15 минут при окружной скорости вращения барабана, не превышающей 0,3—0,5 м/с. Прессование проводили при давлении 1100-1200 кг/см² в цилиндрической пресс-форме d=12 мм. После снятия заусенец, микрометром USSR 5417 были проведены замеры линейных размеров, полученных образцов до и после спекания (таблица 4.6). Спекание проводили при температуре 370-410°C в течение 2,5 ч. в среде инертного газа аргона.

Таблица 4.6 – Изменение линейных размеров образцов при спекании

№ образца	До спекания		После спекания		Изменение линейных размеров	
	h, мм	d, мм	h, мм	d, мм	Δh, мм	Δd, мм
1	6,65	12,01	6,31	11,53	0,34	0,48
2	6,35	12,01	6,17	11,69	0,18	0,32
3	6,48	12,0	6,32	11,73	0,16	0,27
4	6,93	12,0	6,71	11,71	0,22	0,29
5	6,17	12,0	6,01	11,75	0,16	0,25
6	6,28	12,0	6,14	11,78	0,14	0,22
7	6,34	12,0	6,19	11,8	0,15	0,2
8	6,69	12,0	6,43	11,73	0,26	0,27
9	6,21	12,0	5,97	11,76	0,24	0,24
10	6,37	12,0	6,09	11,81	0,28	0,19

По изменению линейных размеров образцов видно, что образцы КМ, легированные порошком меди, подверглись меньшей усадке как по высоте, так и по диаметру.

4.1.3. Физико-механические свойства композиционных материалов

Для определения влияния УДП меди на прочностные свойства композиционных материалов, были проведены испытания на сжатие, данные представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Данных испытания КМ на сжатие

№ Композиции	Разрушающее напряжение при сжатии кгс/см ²	
	5% деформация	10% деформация
1	100	125
2	218	283
3	224	296
4	251	360
5	278	334
6	286	349
7	302	358
8	286	309
9	274	312
10	292	318

Таким образом, из вышеприведенных данных видно, что использование в качестве добавки к высоконаполненным композиционным материалам УДП меди, приводит к увеличению их стойкости к прилагаемой нагрузке. Кроме того, добавка, стабилизированного УДП меди, полученного из анодно-синтезируемого электролита, показала результат выше, чем при применении порошка марки, полученной по той же технологии, но без применения стабилизаторов. Так же следует отметить, что за счет релаксационных свойств полимеров и равномерного распределения наполнителя по всему объему, было установлено, что если деформация на сжатие не превышает 4%, то после снятия нагрузки, материалы, содержащие до 45-57% стабилизированного медного УДП, способны восстанавливать свои прежние размеры и форму без потери своих антифрикционных характеристик. Материалы, полу-

ченные с применением не стабилизированных УДП, не обладают настолько выраженными свойствами сохранять свою форму и, при деформации в 1-1,5 %, уже не могут восстановить прежнюю форму. Это связано с адгезионной прочностью между матрицей и наполнителем. Это достигается за счет стабилизации наполнителя и защиты его от агломерации и различных воздействий (например, от высоких температур и окисления). Важную роль в этом процессе выполняет использованный в качестве стабилизатора ПВП в процессе получения УДП и образования на поверхности наночастиц пленки из ПВП, что в свою очередь позволяет применять такие порошки для создания изделий из высоконаполненных полимерных композиционных материалов. Свойства таких композиций могут значительно отличаться от композиций, полученных введением различных не стабилизированных наполнителей, среди которых особый интерес представляют нано- и микрочастицы металлов, в данном случае – меди.

Было исследовано влияние различных добавок на твердость полученных композиционных материалов. Как видно из рисунка 4.2. введение стабилизированных УДП значительно улучшает свойства композиционных материалов, при этом в образцах, полученных на основе фторопласта Ф-4 замечено повышение твердости материала.

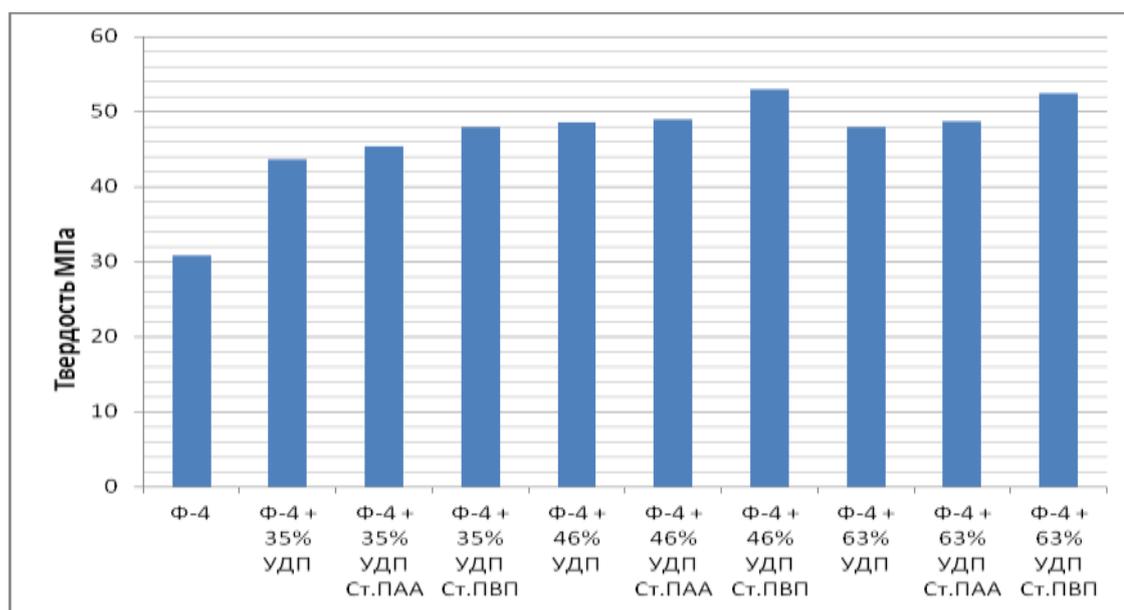


Рисунок 4.2 – Твердость по Бринеллю не закаленных образцов

В зависимости от скорости охлаждения после спекания можно получить закаленные изделия с повышенной твердостью, для этого образец после спекания подвергается быстрому охлаждению 100-200°С/сек. Вероятно, это связано с уменьшением степени кристалличности полимера и, как следствие, его плотностью и твердостью.

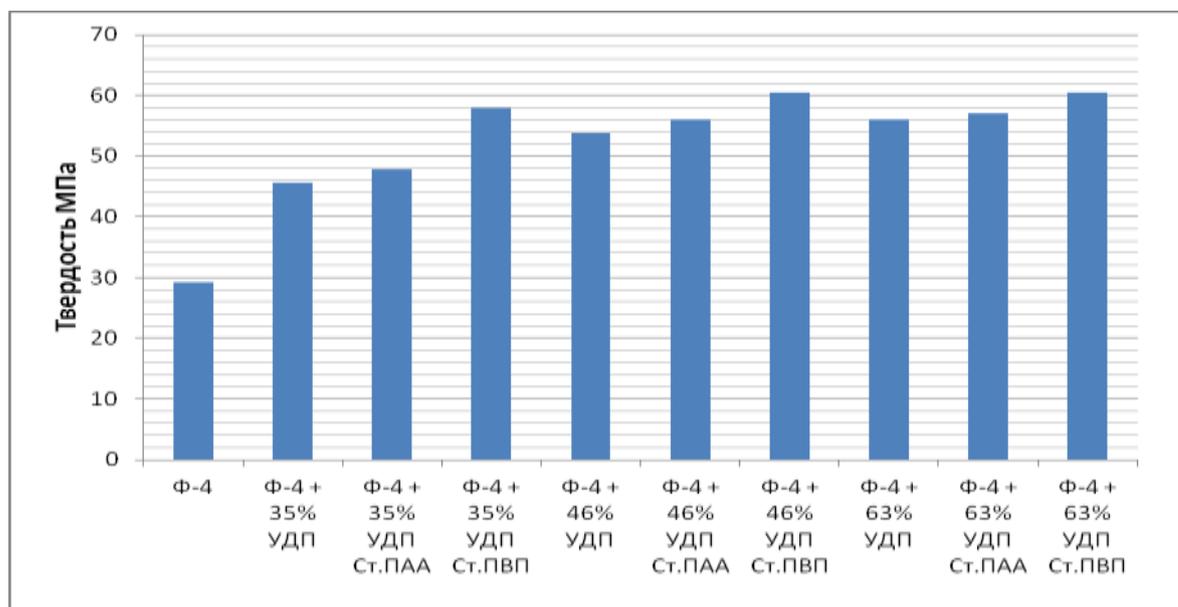


Рисунок 4.3 – Твердость по Бринеллю образцов после закалки

Введение УДП меди приводит к почти линейному повышению твердости материала, как видно на рисунках 4.2 и 4.3, введение наночастиц меди увеличивает твердость композита более чем в 2 раза по сравнению с чистым полимером. Композициям 7 и 10 соответствует максимальное значение твердости по сравнению с другими составами. Однако повышение содержания наполнителя до 70% приводит к снижению твердости. Это связано, с тем, что при содержании наполнителя 70% и выше нужно увеличивать давление прессования, но при этом структура КМ деформируется наклепывается и образует агломераты, что приводит к регрессии свойств КМ.

4.1.4 Антифрикционные и износостойкие свойства

При выборе оптимального содержания наполнителя необходимо учитывать, что материалы, используемые для изготовления подшипников скольже-

ния должны обладать высокой износостойкостью при больших удельных нагрузках, а, следовательно, иметь низкий коэффициент трения.

С целью оценки износостойкости разработанных КМ были определены зависимости коэффициента трения от величины удельной нагрузки и линейный износ при трении всухую по методике, описанной в главе 2.4.2. Результаты испытаний представлены на рисунках 4.4-4.6.

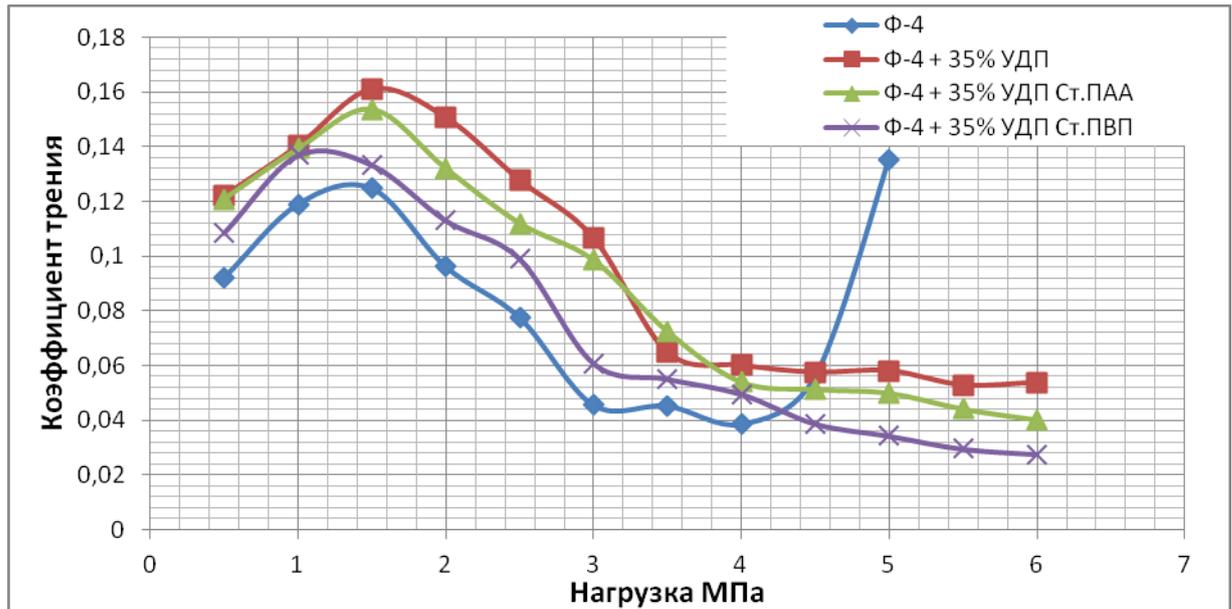


Рисунок 4.4 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки в сухую

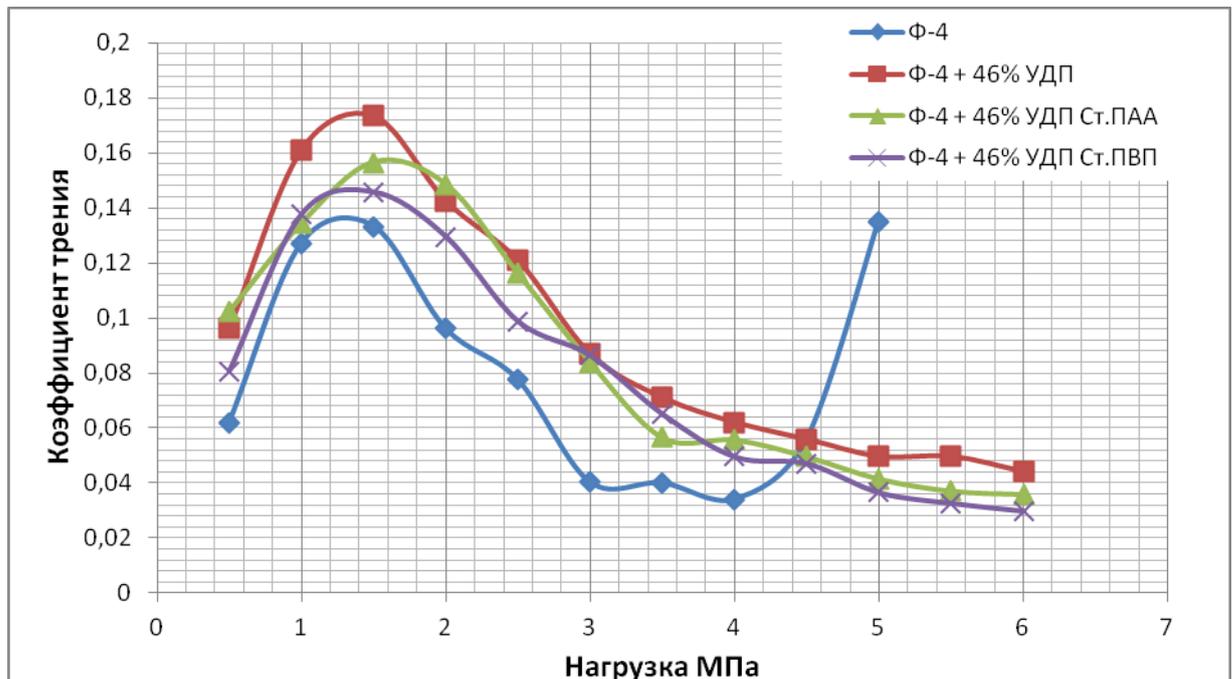


Рисунок 45 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки в сухую

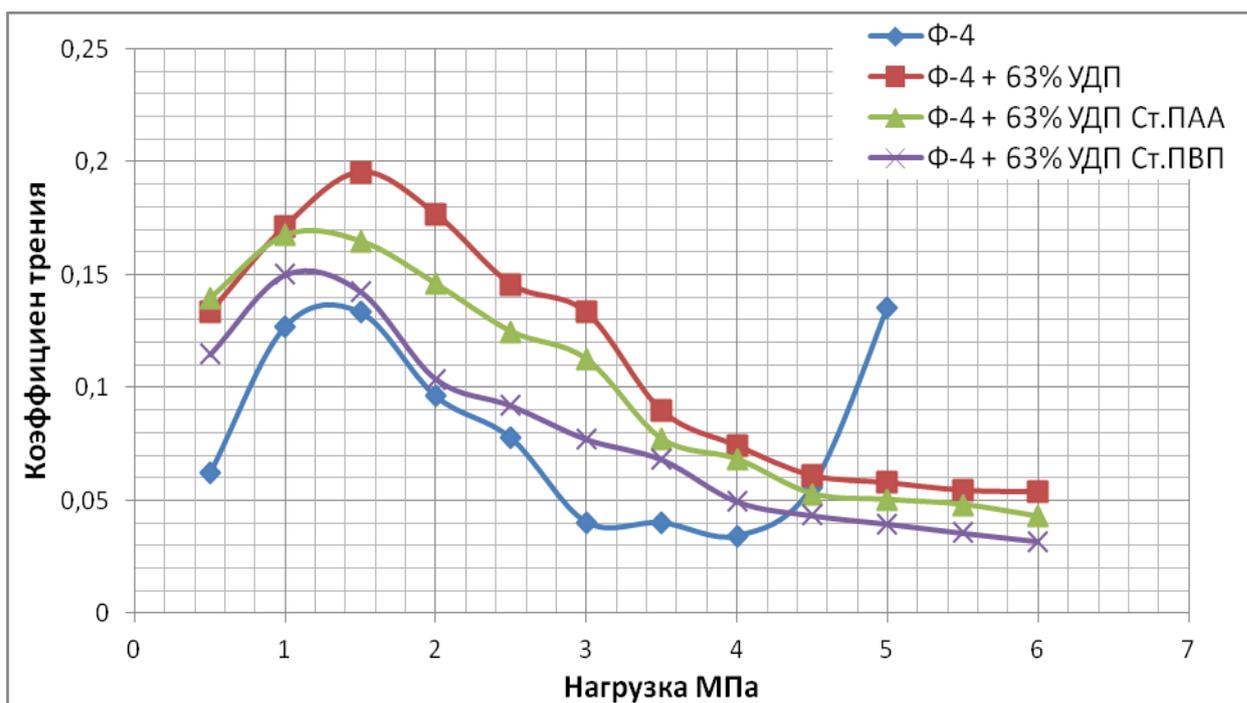


Рисунок 4.6 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки в сухую

Анализ полученных данных показывает, что введение в фторопластовую матрицу УДП меди способствует незначительному повышению коэффициента трения при невысоких нагрузках, с повышением нагрузки коэффициент трения снижается. Рабочие нагрузки разработанного КМ возрастают более чем на 30%. Введение стабилизированных водорастворимыми полимерами УДП меди, даже при небольшом наполнении способствует снижению коэффициента трения и повышению рабочей нагрузки КМ относительно чистого полимера на 30-50% и примерно 10-15% относительно композитов, содержащих нестабилизированные УДП меди.

Также были проведены испытания КМ при трении в масле. Результаты испытаний представлены на рис 4.7 – 4.9.

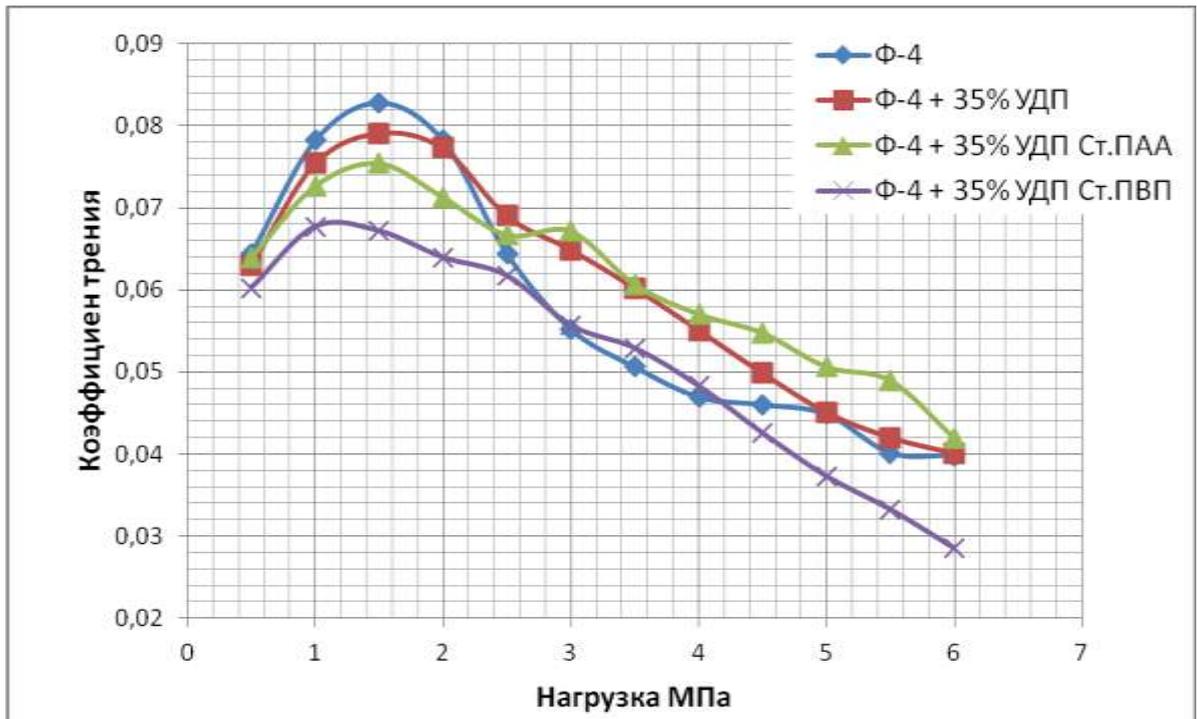


Рисунок 4.7 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки в масле МС-20

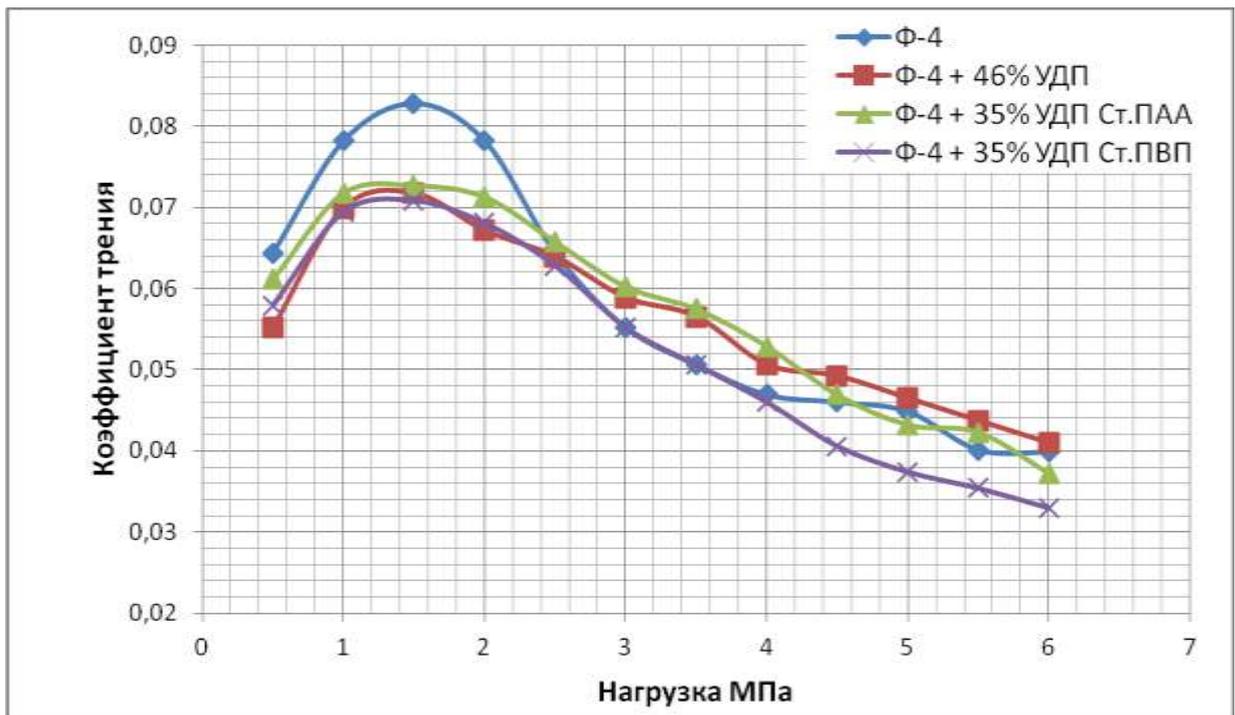


Рисунок 4.8 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки в масле МС-20

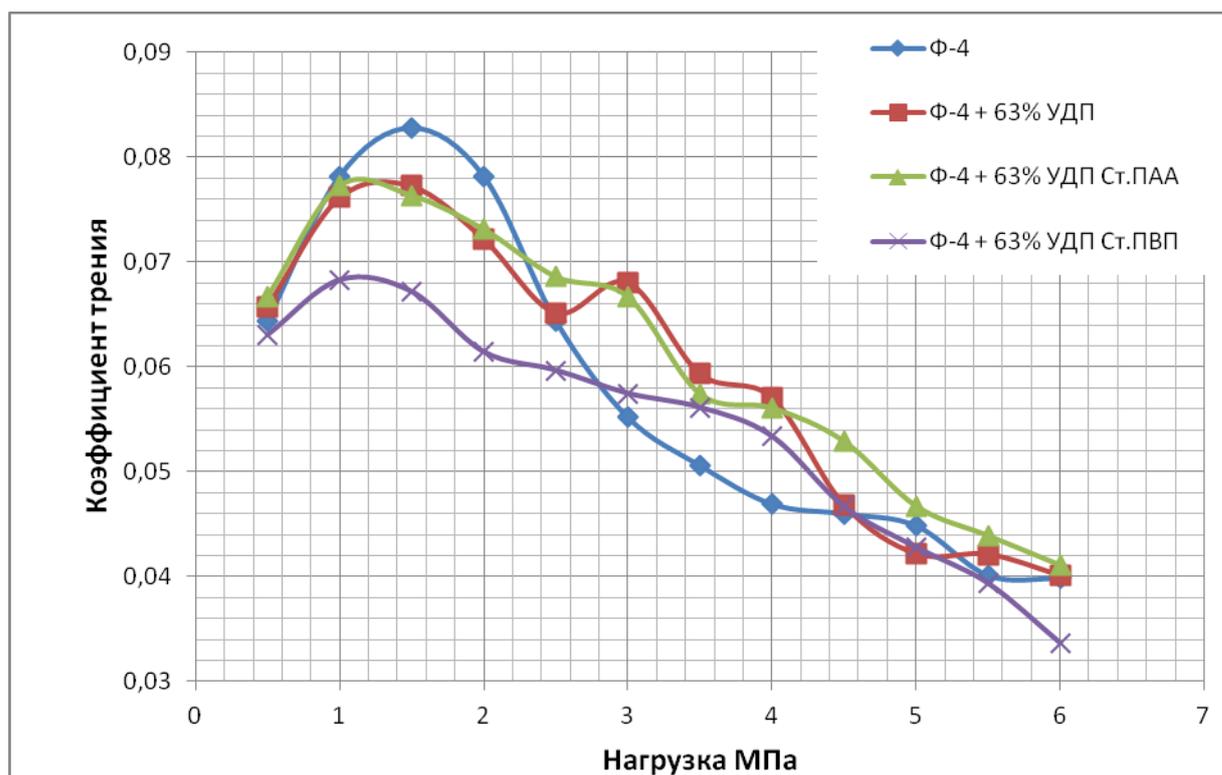


Рисунок 4.9 – Зависимость коэффициента трения от нагрузки в масле МС-20

Следует отметить, что при трении в масле коэффициенты трения значительно ниже относительно трения в сухую, кроме того, масло помимо смазывающего действия оказывает терморегуляцию образцов.

При достижении высоких нагрузок масло может выдавливаться из зоны трения, что грозит повышением коэффициента трения и увеличению износа. Поэтому для металлополимерных композиционных материалов рекомендуемые постоянные эксплуатационные нагрузки не должны превышать 5,5-6 МПа, однако, кратковременные нагрузки могут достигать до 12-14 МПа.

Одна из преследуемых целей при введении исследуемых добавок – это повышение износостойкости.

Данные по влиянию вводимых УДП меди на весовой и линейный износ представлены в виде диаграмм (рисунки 4.10-4.11). Износостойкость определяли в паре со сталью (Сталь 45), время испытаний 1, 2 и 4 ч при нагрузке 4 МПа при трении всухую по методике, описанной в главе 2.2.

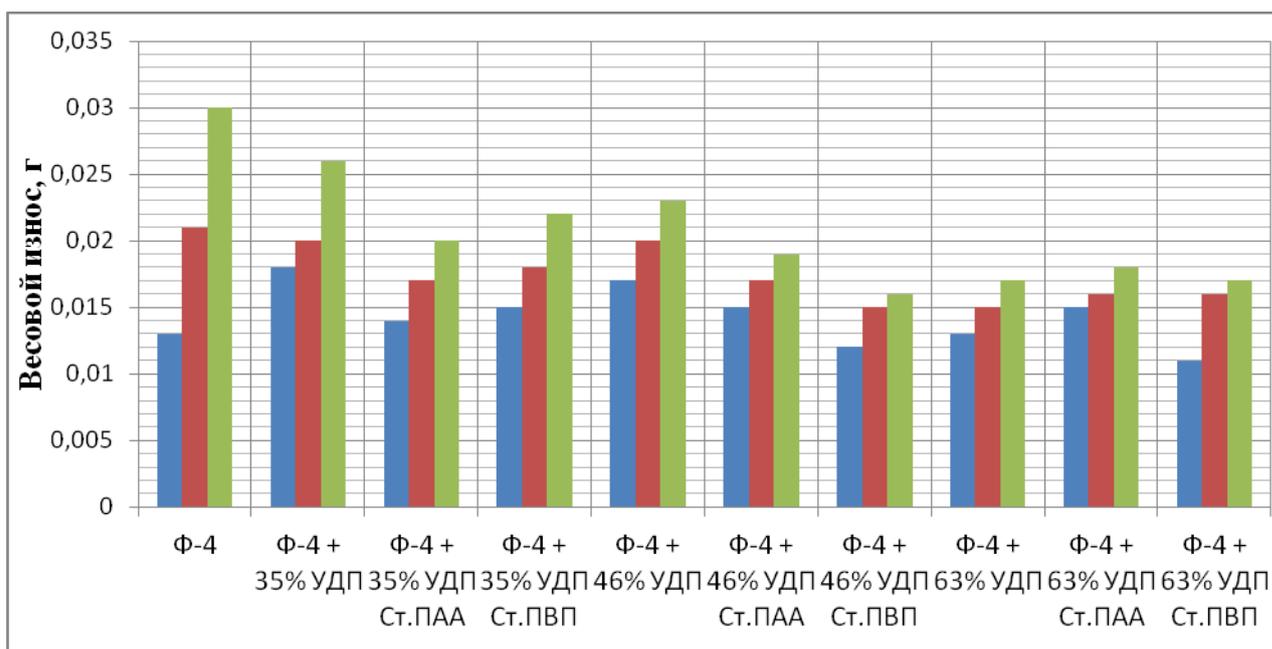


Рисунок 4.10 – Зависимость весового износа КМ от вводимых добавок при $P_{уд} = 4,0$ МПа в течение 1, 2 и 4 часов

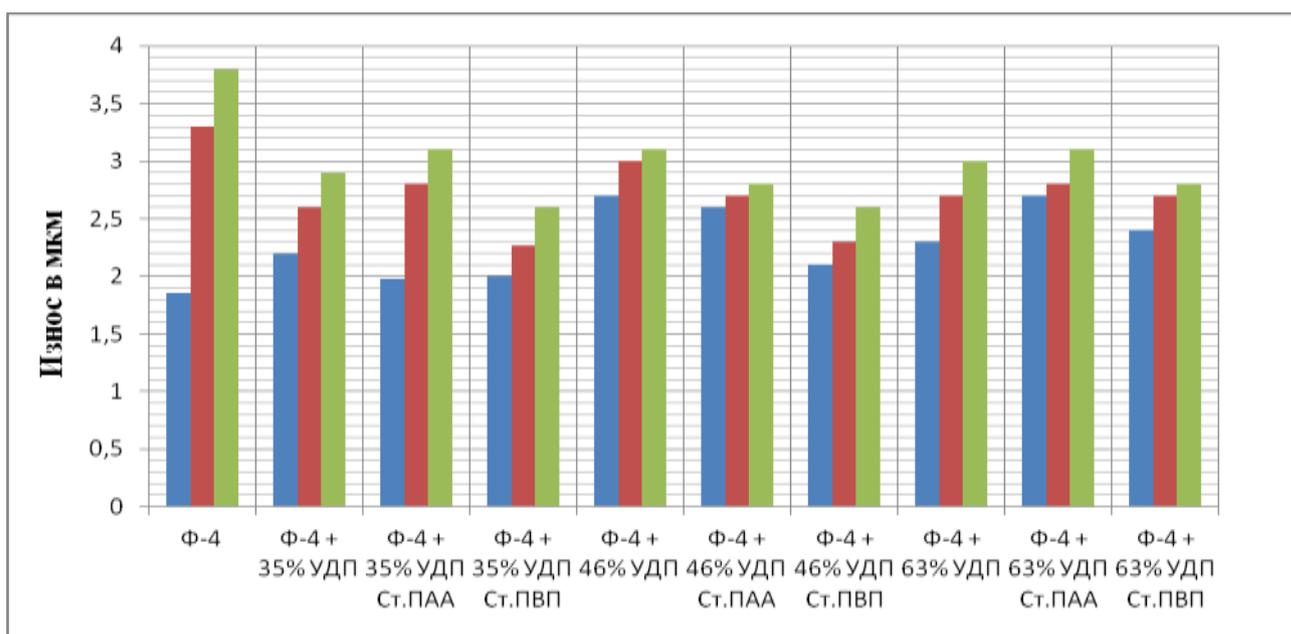


Рисунок 4.11 – Зависимость линейного износа КМ от вводимых добавок при $P_{уд} = 4,0$ МПа в течение 1, 2 и 4 часов

Повышенный износ в начальный период времени объясняется наличием неровностей, как на образце, так и на поверхности контртела, что в свою очередь ведет к высокому износу на первых стадиях испытаний, однако, износ заметно снижается после выравнивания неровностей. Это происходит, когда с поверхности образца под влиянием высоких давлений и температур

продукты деструкции и частицы наполнителя переходят на сопряженную поверхность, образуя при этом идеально приработанные плоскости за счет чего и происходит равномерное распределение удельных нагрузок по всей поверхности трущихся тел, что и объясняет, как снижение коэффициента трения, так и износа.

На рисунках 4.12 и 4.13 представлены поверхности образцов до и после испытаний на машине трения, изучение проводилось на сканирующем зондовом микроскопе SolverHV.

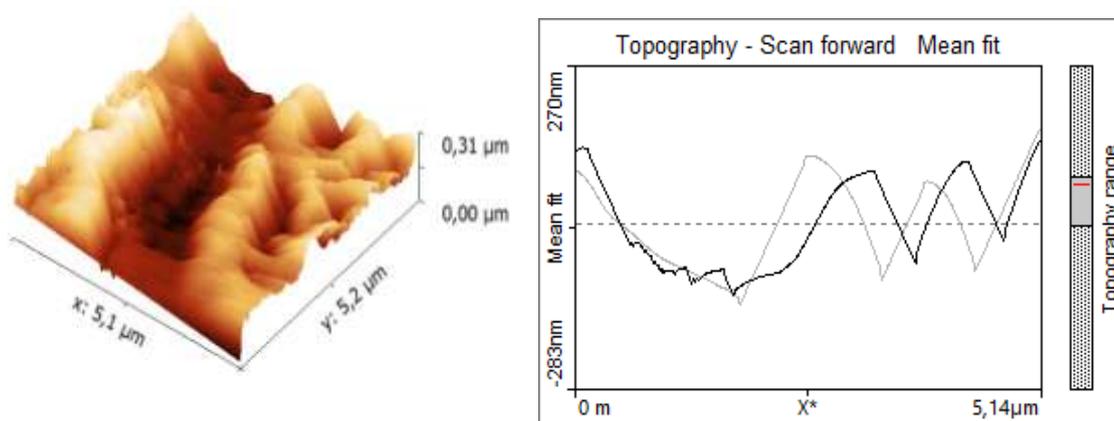


Рисунок 4.12 – Профиль поверхности образцов до трения

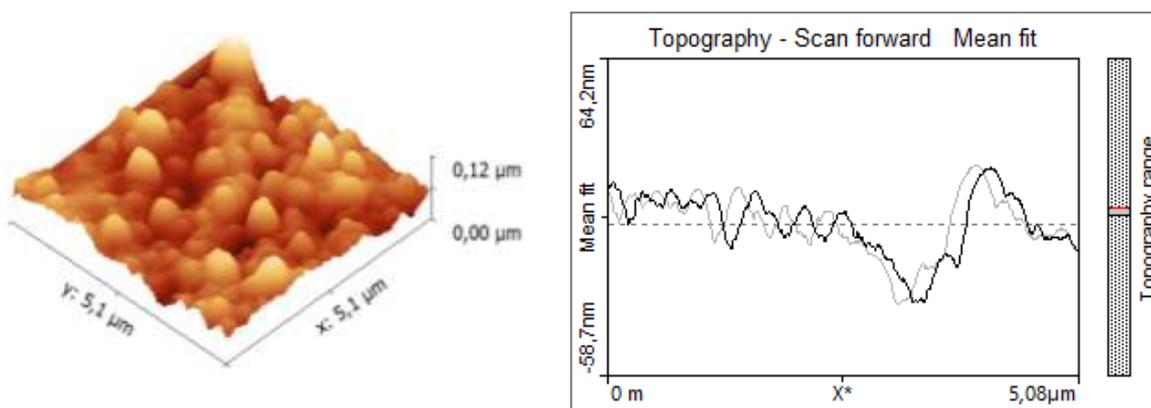


Рисунок 4.13 – Профиль поверхности образцов после трения

Как видно из рисунка 4.12, на исследуемом участке отклонение профиля поверхности до испытаний от средней линии составляет порядка 0,3-0,35 мкм.

Данные исследования участка поверхности после трения представлены на рисунке 4.13. На поверхности трения большинство неровностей сгладилось или заполнилось частицами, образовавшимися в результате износа КМ или контртела, отклонение от средней линии составляет 0,08-0,12 мкм. Что и снижает износ и коэффициенты трения после приработки поверхностей.

4.1.5 Изучение структуры композиционных материалов

Одним из важнейших процессов при изготовлении композиционного материала является перемешивание компонентов, чем более однороден по составу материал, тем выше его физико-механические характеристики (твердость, износостойкость).

В процессе перемешивания смеси композиционного материала, в случае с нестабилизированными УДП меди, достигнуть высокой степени однородности практически невозможно из-за агрегации частиц наполнителя. При использовании стабилизированных наполнителей в процессе перемешивания образовавшиеся агломераты вновь диспергируются. Возможен также вариант, при котором два противоположных процесса образования и разрушения агрегатов в определенный момент времени уравниваются. В этом случае проводить дальнейшее перемешивание не имеет смысла, так как качество смеси не изменяется. По проведенным исследованиям наибольшая однородность распределения частиц стабилизированного наполнителя достигается через 12-15 минут перемешивания смеси, в то время как для не стабилизированных наполнителей, это время составляет 40-45 минут, что минимум в 3 раза больше.

Для оценки качества смеси были проведены микроструктурные исследования композиционных материалов с различными наполнителями полученных методом холодного прессования с последующим спеканием приведена на рисунке 4.14 (а-г)

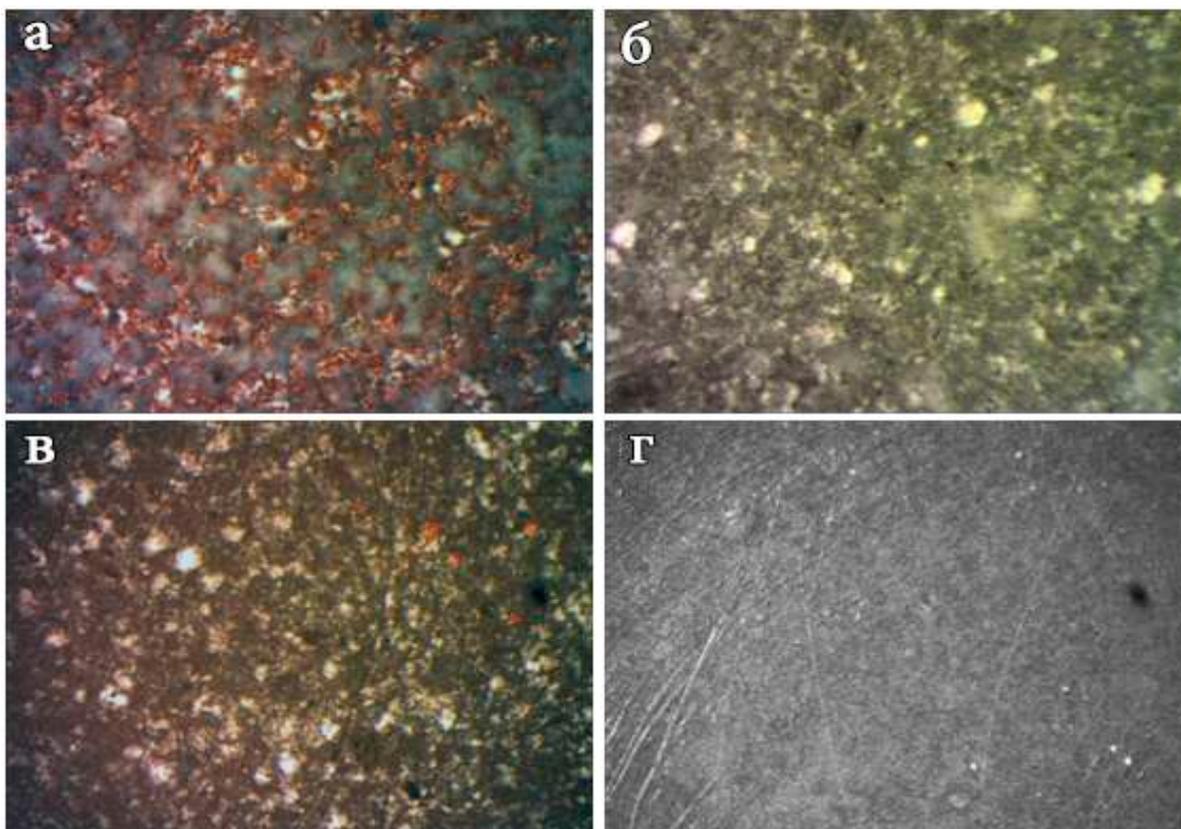


Рисунок 4.14 – Микроструктура КМ с различными наполнителями при увеличении 250х. а) порошок меди, полученный без использования стабилизаторов со средним размером частиц 1,92 мкм; б) порошок меди, полученный без использования стабилизаторов со средним размером частиц 1,27 мкм; в) порошок меди, полученный с использованием ПАА и средним размером частиц 0,54 мкм; г) порошок меди, полученный с использованием ПВП и средним размером частиц 0,46 мкм.

На рисунке 4.14 (а и б) видно, что композиционный материал, содержащий в своем составе УДП меди без стабилизаторов, образует крупные агломераты, что вызывает неравномерность распределения частиц по всему объему матрицы полимера и, в свою очередь, не позволяет реализовать в материале легирующие свойства присущие УДП.

На рисунке 4.14 (в) представлено изображение композиционного материала содержащего в качестве наполнителя УДП меди, полученные с использованием в качестве стабилизатора в процессе получения ПАА, что существенно снижает его способность к агломерации, однако, в ходе изучения

структуры композиционного материала, полученного с его применением, остаются не заполненные участки полимера, что так же сказывается на неравномерности физико-механических свойств. На рисунке 4.14 (г) представлено изображение структуры композиционного материала, полученного с применением УДП, полученного из аммиакатного раствора, содержащего в качестве стабилизатора частиц ПВП. На рисунке видно, что наполнитель распределен равномерно, по всему объему полимера нет зон дефицита или избытка наполнителя, это позволяет максимально реализовать потенциал УДП в качестве наполнителя для Ф-4.

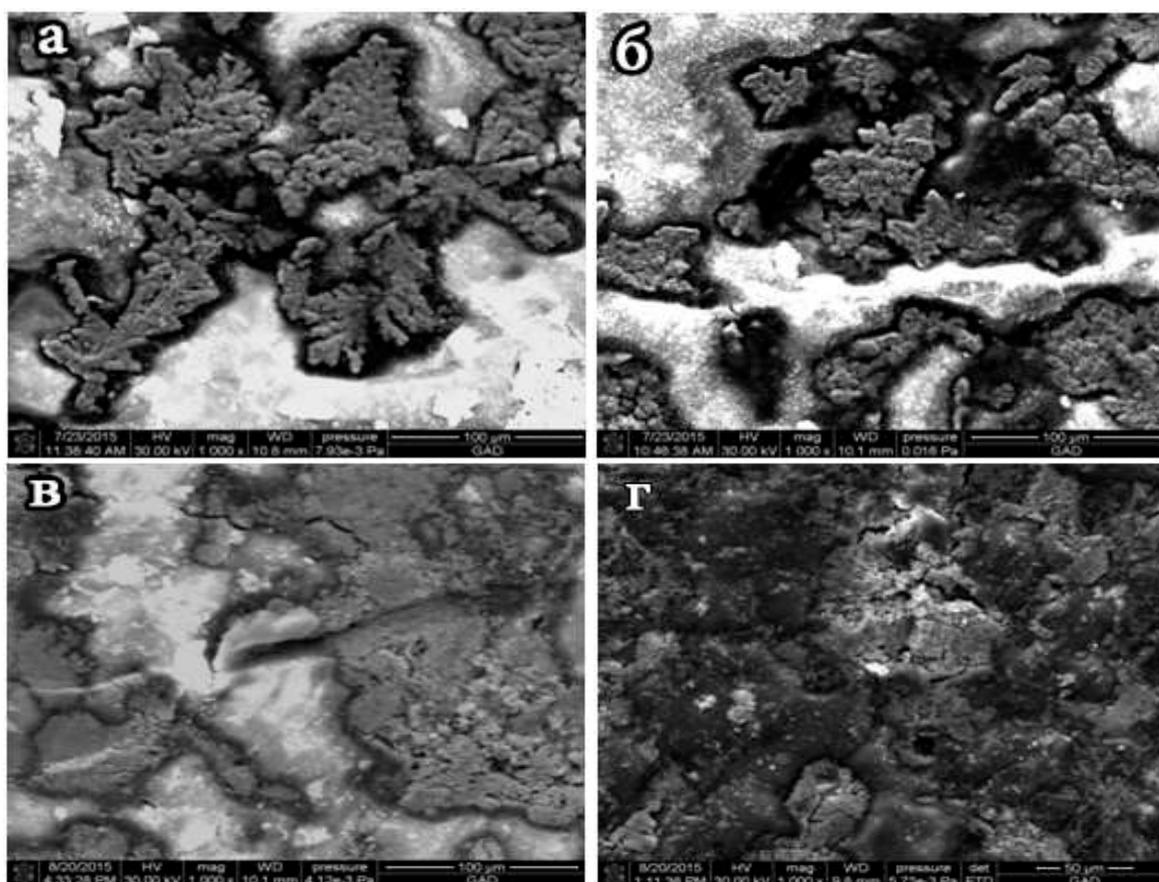


Рисунок 4.15 – Взаимодействие наполнителя и матрицы металлополимерных композиционных материалов на основе Ф-4 и УДП меди: а) полученных без стабилизаторов при постоянном токе; б) полученных без стабилизаторов в импульсном режиме; в) с использованием в качестве стабилизаторов ПАА; г) с использованием в качестве стабилизаторов ПВП.

При изучении влияния стабилизированных УДП на структуру КМ выяснилось, что при использовании нестабилизированных УДП не происходит взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя, этим и объясняется большая межфазная граница между наполнителем и полимером. Исследования КМ на основе Ф-4 со стабилизированными УДП меди (рисунок 4.15 г) показали, после спекания прослеживается уменьшение межфазной зоны между полимером и наполнителем, что является результатом высокого адгезионного взаимодействия и приводит к улучшению свойств материала. При этом, уменьшение межфазной зоны наблюдается как при средних концентрациях наполнителя (40-60 %), так и в высоконаполненных КМ (более 60 %).

4.2 Разработка композиционного материала с использованием в качестве матрицы полиэтилен

В данной работе при разработке композиционных материалов в качестве полимерной матрицы помимо фторопласта-4 использовали полиэтилен-277, а наполнителями также являлись УДП меди, полученные с использованием различных водорастворимых полимеров в качестве стабилизаторов.

В ходе исследований был разработан ряд составов композиционных материалов, оптимальные составы которых приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Состав и свойства исследуемых композиций

№ композиции	Содержание компонента, масс, %			
	Полиэтилен 277	Порошок, полученный без стабилизаторов	Порошок, полученный с добавлением ПАА	Порошок, полученный с добавлением ПВП
1	100			
2	90	10		
3	90		10	
4	90			10
5	80	20		
6	80		20	
7	80			20
8	70	30		
9	70		30	
10	70			30

4.2.1 Антифрикционные и износостойкие свойства композиционных материалов с термопластичной полимерной матрицей

В данной работе с целью оценки эксплуатационных характеристик, разработанных КМ были определены зависимости коэффициентов трения от величины удельной нагрузки, а также линейный износ при трении всухую. Результаты испытаний по определению коэффициента трения приведены на рисунках 4.16-4.19.

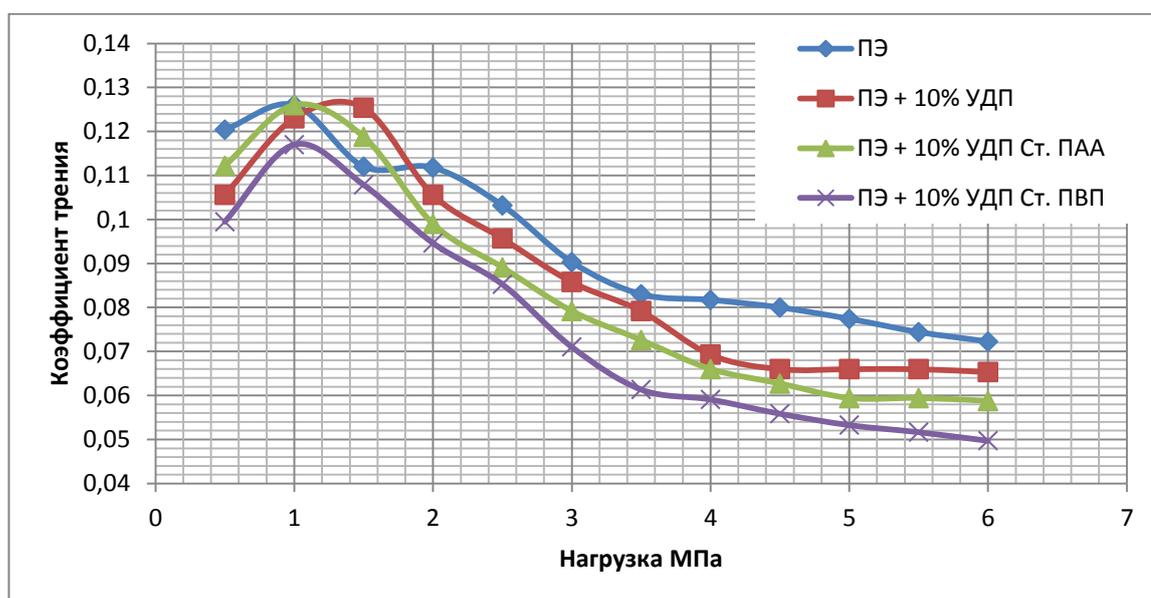


Рисунок 4.16 – Зависимость коэффициента трения в сухую

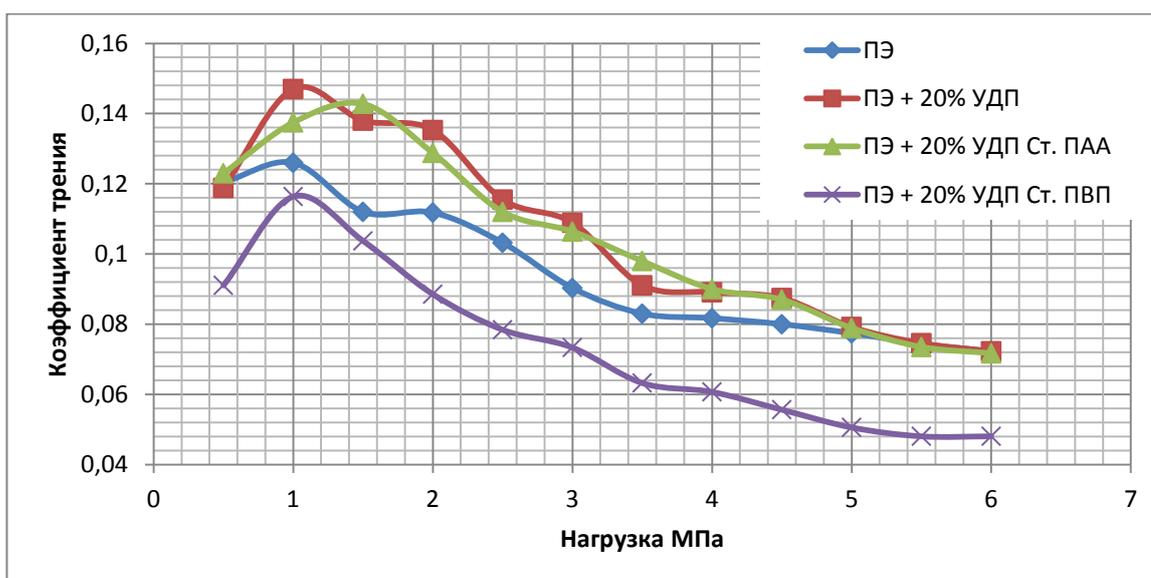


Рисунок 4.17 – Зависимость коэффициента трения в сухую

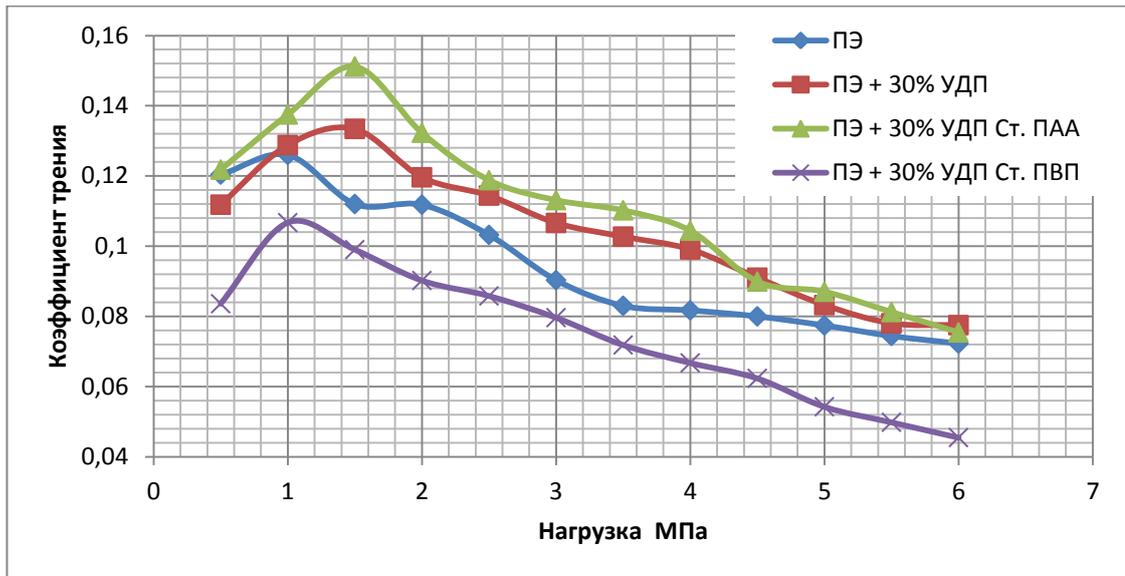


Рисунок 4.18 – Зависимость коэффициента трения в сухую

Анализ полученных данных показывает, что введение в ПЭ в качестве наполнителя медного УДП, стабилизированного водорастворимыми полимерами ПАА и ПВП, способствует снижению коэффициента трения, и вследствие этого, повышает износостойкость полученного композиционного материала.

Надежность и долговечность деталей из разрабатываемых композитов в значительной степени определяются величиной весового и линейного износа. Данные по определению линейного износа представлены на рисунке 4.19.

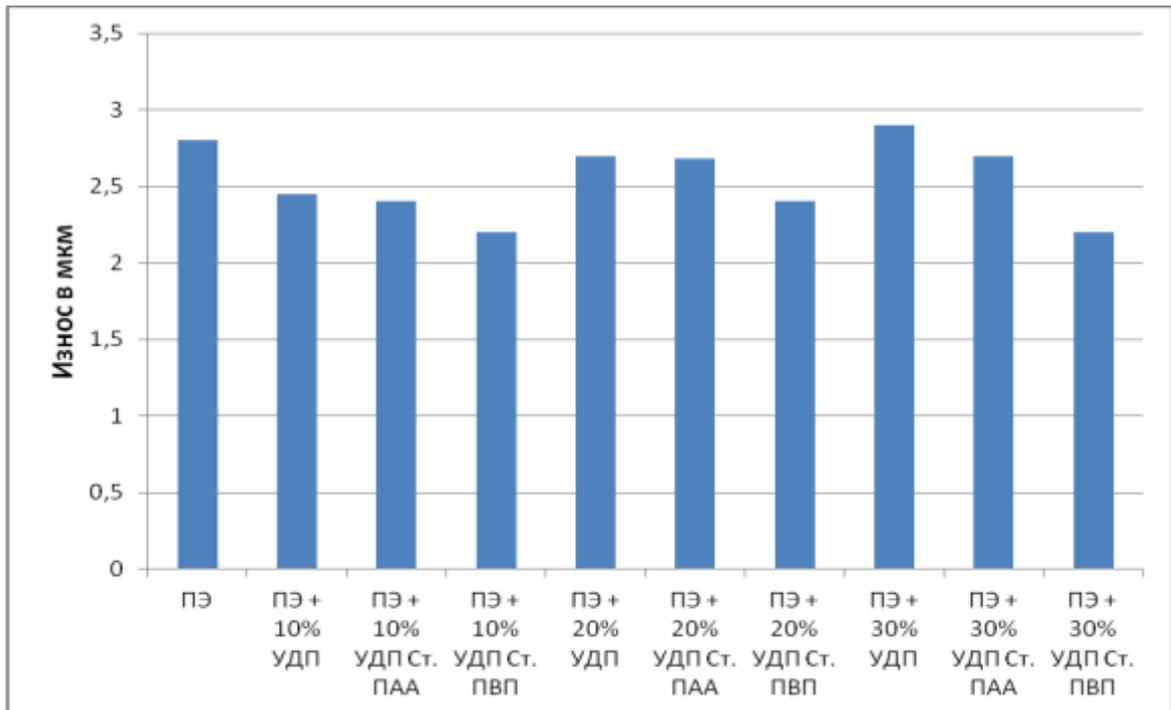


Рисунок 4.19 – Зависимость линейного износа от вводимых добавок

Как видно из представленных данных, введение в состав композиции медного порошка стабилизированного ПВП снижает линейный и износ по сравнению с композитами, содержащими нестабилизированные УДП порошки склонные к агломерации. Таким образом, разработанные композиционные материалы могут быть использованы для деталей работающих в узлах трения без наличия в зоне трения смазки или влаги. Определяющее влияние на физико-механические характеристики этих материалов оказывает межфазное взаимодействие в зонах контакта разнородных фаз.

4.2.2 Влияние ультрадисперсных порошков меди на твердость композиционного материала

Было исследовано влияние вводимых в композицию добавок на твердость получаемых из них образцов. Исследование проводили на приборе AS-111 по методике, представленной в главе 2. Результаты исследований представлены на рисунке 4.20.

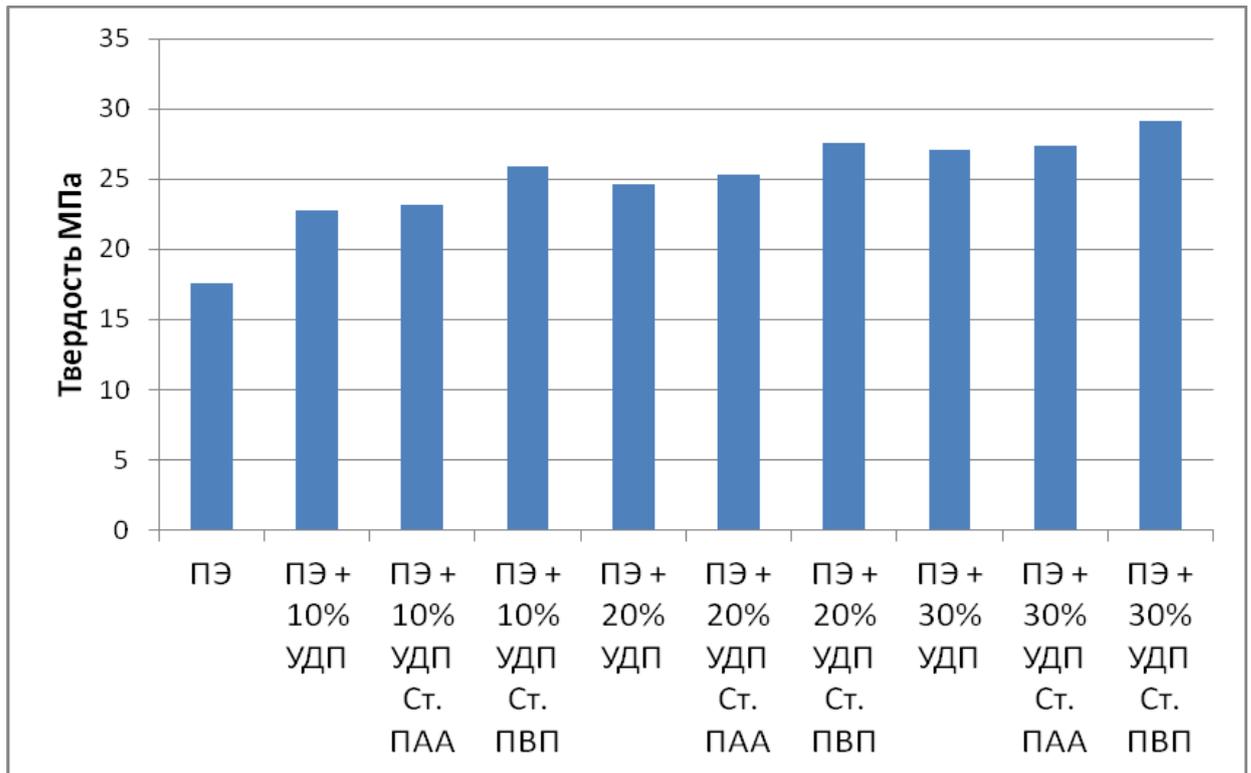


Рисунок 4.20 – Зависимость твердости по Бринеллю образцов от вводимых добавок

Как видно из рисунка 4.20, с введением УДП меди твердость материала возрастает. Однако, введение частиц меди полученных при введении в электролит в качестве стабилизатора ПАА так же повышает твердость получаемых материалов (порядка 1,5-2%) и отличается от материала, полученного с использованием УДП без стабилизаторов. Наилучшие свойства при этом проявляют материалы, полученные с применением УДП стабилизированного ПВП. Очевидно, это достигается за счет равномерного распределения частиц УДП по всему объему полимера, не создавая зон с повышенной концентрацией или дефицитом наполнителя как это происходит с нестабилизированными УДП.

4.2.3 Влияние ультрадисперсных порошков меди на прочность композиционного материала

Было изучено влияние УДП меди на стойкость к сжатию разработанного композиционного материала. Результаты исследований представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Прочностные свойства композиционных материалов

№ образца	Предел прочности на сжатие, Кгс/см ²	
	Деформация 5%	Разрушение
1	125	131
2	140	152
3	147	155
4	156	164
5	164	171
6	170	183
7	189	202
8	183	198
9	186	205
10	203	226

Как видно из таблицы, влияние наполнителя с разветвленной дендритной наноструктурой оказывает высокое влияние на прочность материала даже при низком наполнении. Однако, как показывают исследования, введение в полимер УДП меди стабилизированного полимерной оболочкой из ПВП, за счет взаимодействия на молекулярном уровне и образования связей с поверхностью УДП меди, все это способствует повышению физико-механических характеристик КМ.

4.2.4 Изучение структуры поверхностного слоя

В ходе работы была изучена структура поверхностного слоя композиционного материала, а также поверхность материала и контртела. до и после испытаний на трение. Результаты исследований позволили объяснить снижение коэффициентов трения и высокую интенсивность износа в первые часы испытаний.

Снижение коэффициента трения с увеличением нагрузки объясняется тем, что в результате неровности материала зона фактического соприкосновения материалов отличается от зоны теоретического на несколько порядков, вследствие этого на пиках создаются сверхвысокое давление и температура отрицательно влияющие на коэффициент трения композиционного материала. При повышении нагрузки пики неровностей на материале сглаживаются, увеличивается площадь соприкосновения материалов, давление распределяется по всей поверхности равномерно, температура стабилизируется, что приводит к снижению коэффициента трения. На рисунке 4.21 представлены фотографии поверхности композиционных материалов на основе ПЭ-277 до и после трения при увеличении в 400х.

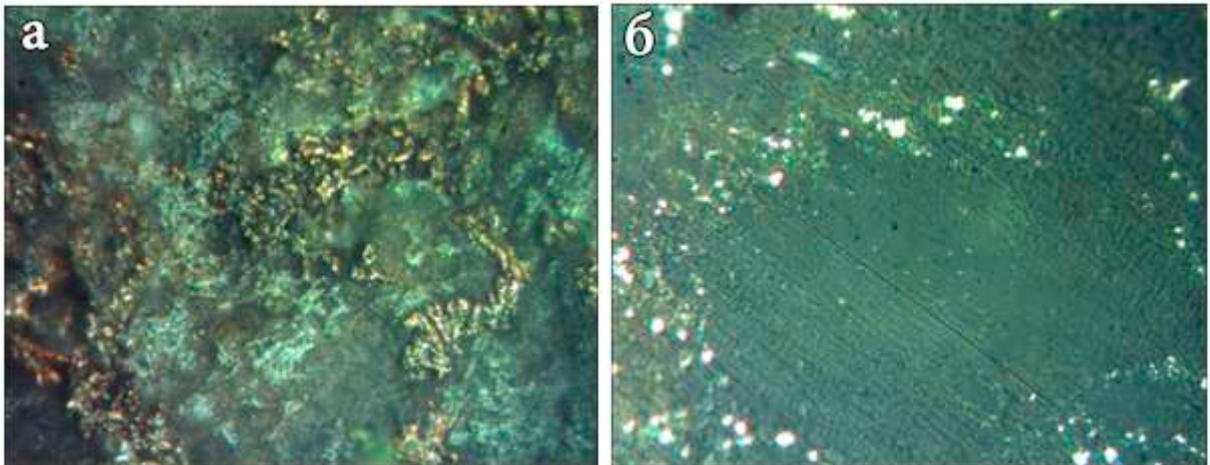


Рисунок 4.21 – Поверхность материала: а) до трения; б) после трения

На поверхности образца имеются частицы меди, в процессе трения, которые перешли на контртело (рисунок 4.22). При этом поверхность сгладилась, а продукты износа заполнили неровности. Основываясь на этих данных можно объяснить снижение коэффициента трения и в данном случае.

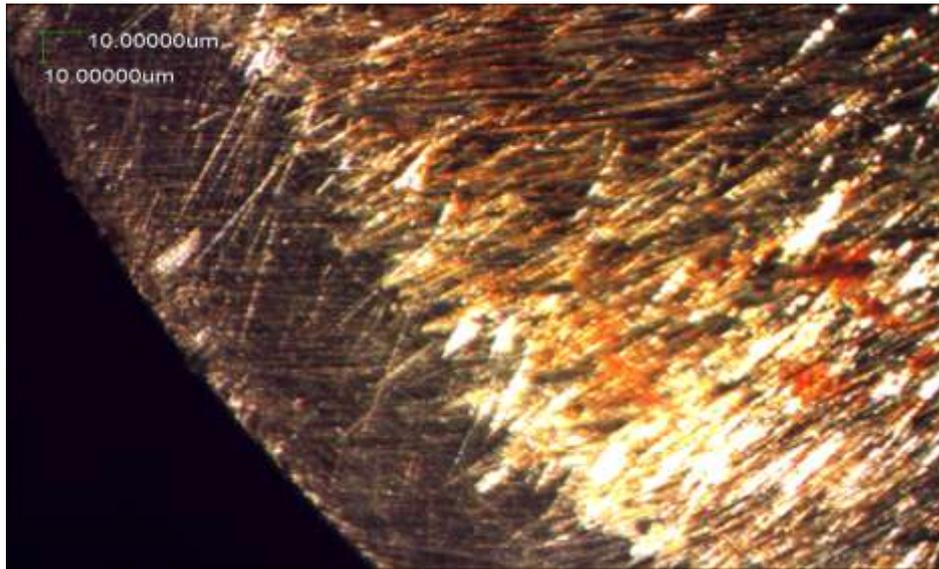


Рисунок 4.22 – Поверхность контртела после трения

Исследования поверхности контртела, проведенные на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре, показали, что после трения на его поверхности образуется тонкая медная пленка, которая и участвует в избирательном переносе, способствуя улучшению триботехнических свойств. После испытаний на трение был проведен элементный анализ поверхности контртела, результаты анализа представлены на рисунок 4.23.

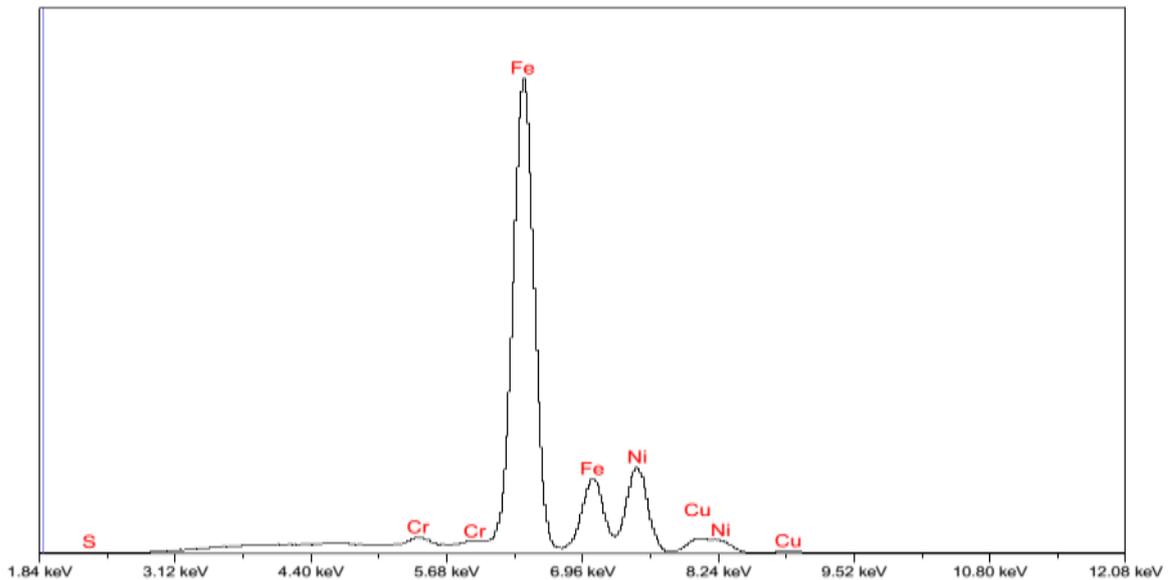


Рисунок 4.23 – Элементный анализ поверхности контртела

Представленные на рисунках 4.21-4.23 данные показывают, что в паре трения металлополимерная композиция-сталь может возникать явление безизносности, это связано с тем, что в ходе трения образуется

сервовитная пленка. Механизм образования сервовитной пленки зависит от вида смазочного материала, материалов, участвующих в работе пары, и условий трения. Механизм формирования сервовитной пленки на поверхностях трения может быть различным.

Поскольку слой меди, образующийся на поверхности, утончается, вследствие его переноса на стальную поверхность, то происходит дальнейшее разрушение поверхности полимера. Этот процесс продолжается до тех пор, пока на обеих поверхностях - стальной и полимерной, не образуется слой меди толщиной 0,01 ... 2 мкм.

После того как медная пленка покрывает полимерную и стальную поверхности, молекулы меди уже не смогут вырываться из полимера, процесс разрушения полимера прекращается и наступает установившийся режим избирательного переноса.

Процесс образования сервовитной пленки на стальной поверхности происходит дискретно. Частицы меди с полимерной поверхности переносятся на вершины неровностей стальной поверхности контртела, т.е. на те участки стали, которые непосредственно контактируют с медью. Затем происходит постепенное «сползание» накопившейся меди во впадины неровностей. При трении разрушается окисная пленка на стальной поверхности (поверхность восстанавливается), это обеспечивает высокую прочность сцепления медной пленки со стальной поверхностью. В результате последняя покрывается медной пленкой, и пара трения полимер-сталь становится парой медь-медь.

Анализируя полученные данные, можно сказать, что введение в состав медных УДП способствует повышению твердости образцов из разработанных материалов по сравнению с чистым полиэтиленом.

На рисунках 4.22 и 4.23 представлены поверхности образцов до и после испытаний на машине трения, изучение проводилось на сканирующем зондовом микроскопе SolverHV.

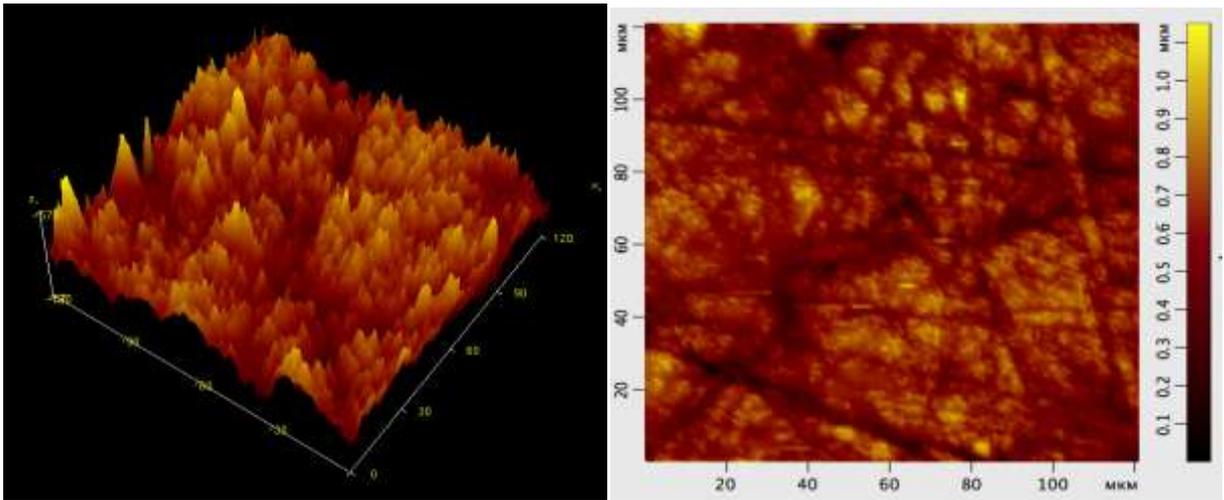


Рисунок 4.24 – Поверхность образца. до испытаний

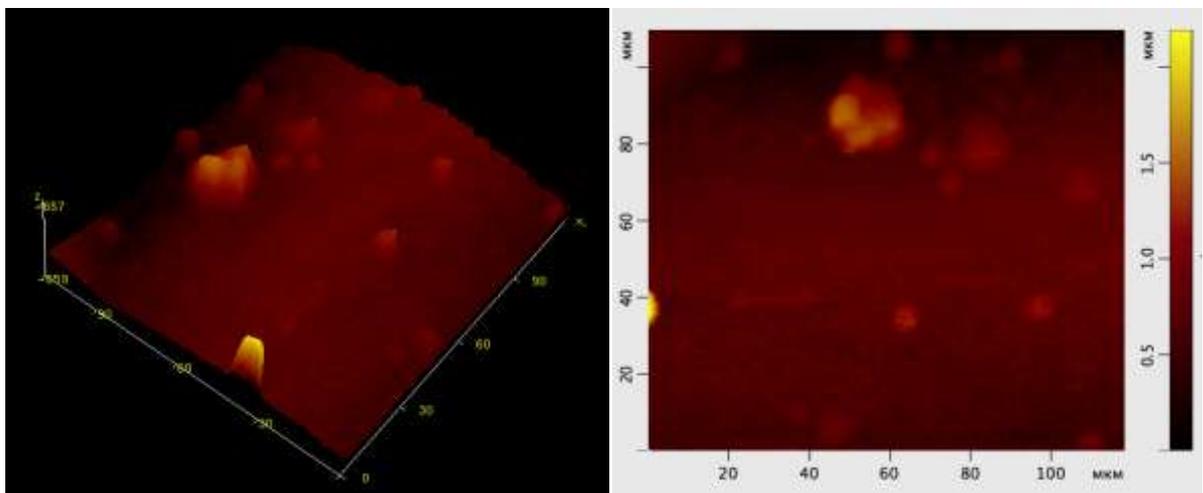


Рисунок 4.25 – Поверхность образца после испытаний на машине трения

Как видно из рисунка 4.24 поверхность образца имеет сложный рельеф, по всей поверхности можно увидеть пики возвышений и впадин высотой от 0,1 до 1,1 мкм.

Поверхность образца после испытаний на машине трения, как представлено на рисунке 4.25, отличается более пологим рельефом, на котором отсутствуют острые пики возвышений и впадины. На поверхности после трибоиспытаний видны небольшие возвышенности, объясняется это тем, что частицы меди участвующие в избирательном переносе начали сформировывать сервовитную пленку.

4.3 Выводы к главе 4

В ходе проведенных исследований процессов получения композиционных антифрикционных материалов с полимерной матрицей, были изучены факторы, влияющие на свойства композиционных материалов и, на основе полученных экспериментальных данных, были сделаны следующие выводы:

1. Разработанная математическая модель по оптимизации составов КМ позволяет определить влияние технологических параметров на физико-механические характеристики композиционных материалов и спрогнозировать их свойства.

2. Изучено влияние наполнителя на изменение линейных размеров при спекании композиционных материалов. Установлено, что линейные размеры материалов, легированных стабилизированными порошками меди, подвергались меньшей усадке, как по высоте, так и по диаметру.

3. Установлено, что равномерное распределение наполнителя по всему объему полимерной матрицы достигнуто лишь в случае применения стабилизированного УДП меди, что так же влияет на однородность свойств по всему объему композиционного материала и увеличению таких характеристик, как прочность на сжатие, повышение твердости, износостойкости и увеличению максимальных рабочих нагрузок более чем на 30% по отношению с нестабилизированными наполнителями.

4. Использование УДП стабилизированных ПВП позволяет снизить время перемешивания смеси и добиться более равномерного распределения частиц в объеме матрицы КМ.

5. Установлено, что использование стабилизированных УДП меди снижает межфазную границу между матрицей и поверхностью наполнителя, что повышает адгезию наполнителя к полимерной матрице.

6. Изучение структуры поверхностного слоя композиционного материала и контртела до и после испытаний на трение показали, что в результате трения материала происходит эффект избирательного переноса с меди на по-

верхность контртела, образуя более ровную поверхность сопряженных трущихся поверхностей, за счет чего и происходит снижение износа.

7. Введение свыше 30% в ПЭ наполнителя сказывается на вязкости расплава, что делает затруднительным переработку материала экструзией и литьем под давлением, а также приводит к повышению температуры переработки смеси и частичной деструкции полимера.

Заключение и выводы

В зависимости от химической природы наночастиц изменяется структура на поверхности трения, обусловленной агломератами дисперсных частиц. При использовании в качестве наполнителя нестабилизированные УДП меди образуются локальные и редко расположенные на поверхности трения микронные кластеры из частиц, которые образуют неровности высотой 1,0-1,2 мкм. Введение в Ф-4 такого же количества стабилизированных УДП приводит к формированию поверхностного слоя образца с равномерным распределением частиц наполнителя. В этом случае площадь, занимаемая кластерами, в 3 раза превышает площадь участков локализации микрочастиц. Снижение износа КМ, содержащего УДП стабилизированные водорастворимыми полимерами, в 1,5-2 раза, свидетельствует о большем сопротивлении контактными деформациям поверхностного слоя образца, по сравнению с КМ содержащими не стабилизированные УДП. Коэффициент трения КМ уменьшился в 1,7 раза, что очевидно, связано с оптимальной шероховатостью поверхности трения.

А также были сделаны следующие выводы по работе

1. Разработанный метод получения УДП меди, основанный на электролизе дает возможность целенаправленно изменять форму частиц, химическую активность и фазовый состав. Как с помощью изменения концентраций водорастворимых полимеров и солей в электролите, так и варьируя параметрами тока параметров тока.

2. Использование в качестве стабилизатора ПАА позволяет снизить средний размер частиц до 0,36 мкм, путем увеличения количества наноразмерной фракции, за счет образования в процессе получения полимерной пленки на поверхности частиц, которая удаляется с поверхности вместе с электролитом в процессе промывки водой, тем самым повышая чистоту получаемых УДП. Форма получаемого порошка - дендритная.

3. Введение в электролит ПВП снижает средний размер частиц до 0,18 мкм, обеспечивает дополнительную защиту от кислорода, снижая его количество примерно в 2 раза, за счет образования на поверхности частиц меди полимерной пленки которая остается на порошке после отделения и отмывки от электролита, а также исключает появление в конечном продукте оксидов меди (II).

4. Получение порошков в импульсном режиме позволяет снизить размер частиц, получаемых УДП, что в совокупности с добавлением в электролит водорастворимых полимеров ПАА и ПВП позволяет добиться меньшего разброса по размерам частиц. Наименьший разброс по размерам частиц достигается при введении в электролит ПВП концентрацией не ниже 6 г/л в импульсном режиме при катодной плотности тока $0,6 \text{ А/с}^{\text{м}^2}$.

5. Стабилизированные водорастворимыми полимерами порошки меди, могут быть рекомендованы к применению в антифрикционных КМ на основе различных полимерных матриц в качестве легирующей добавки для повышения твердости и снижения износа.

6. Разработанная математическая модель по оптимизации составов КМ, позволяет определить влияния технологических параметров на физико-механические характеристики КМ и спрогнозировать их свойства.

7. Изучено влияние наполнителя на изменение линейных размеров при спекании КМ. Установлено что, изменение линейных размеров материалов, легированных стабилизированными порошками меди, происходит в меньшей степени высоте, так и по диаметру.

8. Использование УДП меди стабилизированных ПВП позволяет снизить время перемешивания и добиться более равномерного распределения наполнителя по всему объему полимерной матрицы. Снижает площадь межфазной границы между матрицей и наполнителем, что повышает адгезионную прочность наполнителя к полимерной матрице, и как следствие, физико-механические (твердость, стойкость к сжатию и износостойкость) и анти-

фрикционные (коэффициент трения) свойства КМ более чем на 30% по отношению с нестабилизированными нанонаполнителями.

9. Установлен эффект избирательного переноса атомов меди на поверхность контртела, что создает более ровную поверхность, и как следствие более равномерное распределение нагрузок по сопряженным трущимся поверхностям, за счет чего и происходит снижение износа и коэффициента трения.

10. Стабилизация частиц ультрадисперсных порошков меди позволяет вводить их в качестве наполнителя в полиэтиленовую матрицу от 18 до 27%, с незначительным изменением вязкости расплава, что позволяет производить переработку материала экструзией и литьем под давлением, а также приводит к более быстрому прогреванию перерабатываемой смеси.

Список сокращений и условных обозначений

- ПВП -поливинилпирролидон;
- ПАА - полиакриламид;
- РФА - рентгенофазовый анализ;
- ДТА - Дифференциальный термический анализ;
- t – время;
- SEM – сканирующая электронная микроскопия;
- ПАВ – поверхностно-активное вещество;
- j – плотность тока;
- T – температура;
- ПЭ 277 - полиэтилен;
- Ф-4 -фторопласт-4;
- ПЭНД - полиэтилен низкого давления;
- СВЧ - сверхвысокочастотных;
- УДП - ультра дисперсный порошок;
- КМ - композиционный материал;
- ТМА - термомеханический анализ;
- ТГ - термогравиметрия;
- ДСК- дифференциально сканирующая калориметрия;
- ИК - инфракрасный;
- f - коэффициент трения;
- N - момент трения;
- $P_{уд}$ - удельная нагрузка;
- $S_{тр}$ - площадь поверхности трения;
- ИП - избирательный перенос;
- СХП - статическое холодное прессование;
- ХА - хлорид аммония

Список литературы

1. Кулезнева В. Н. Функциональные наполнители для пластмасс [Текст] / Под ред. Ксантос М., пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. – М.: Изд-во Научные основы и технологии. 2010. – 462 с.
2. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ошмян В. Г., Ениколопов Н. С. Принципы создания композиционных полимерных материалов [Текст] / Берлин А. А. и др. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
3. Галыгин В. Е., Баронин Г. С., Таров В. П., Завражин Д. О. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов: учебное пособие [Текст] / Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
4. Марголис Л. Я. Гетерогенное каталитическое окисление углеводов (синтез мономеров) [Текст] / Л. Я. Марголис – М.: Гостоптехиздат, 1962. — 250 с.
5. Бережной Ю.М. Металлополимерные композиционные материалы. [Текст] / Ю.М. Бережной, Г.А. Данюшина, А.В. Скориков, В.Г. Шишка // Новые материалы и технологии их получения: материалы VI Междунар. науч.-практ. конф., г. Новочеркасск, 15 окт. 2012 г. / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т (НПИ). - Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2012. - С. 13-15
6. Кужаров А. А. Триботехнические свойства нанометричных кластеров меди: дис. канд. техн. наук [Текст] / Кужаров Андрей Александрович. – Ростов-на-Дону, 2004. – 143 с.
7. Добрейкин Е. А. Экспериментальное обоснование сочетанного применения наночастиц меди и низкоинтенсивного лазерного излучения при хирургическом лечении инфицированных ожоговых ран кожи: дис. д-ра. мед. наук [Текст] / Добрейкин Е. А. – Саратов, 2014 – 246с
8. Лернер М. И. Современные технологии получения наноразмерных материалов [Текст] / Лернер М. И. – Томск: ТПУ, 2007. — 76 с.

9. Балоян Б. М., Колмаков А. Г., Алымов М. И., Кротов А. М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Учебное пособие [Текст] / Б. М. Балоян. – М.: 2007 – 125с.

10. Дерлугян П.Д. Формирование линейчатых фрактальных структур с необходимыми характеристиками в 2d-пространстве [Текст] / П.Д. Дерлугян, В.В. Иванов, И.В. Иванова, В.Г. Шишка, Ф.П. Дерлугян, Ю.М. Бережной // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – №10-11. – с. 158-160.

11. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение [Текст] / Р. А. Андриевский / Перспективные материалы. 2001. №6. с.5–11.

12. Дерлугян П.Д. Формирование полигонных фрактальных структур с необходимыми характеристиками в 2d-пространстве [Текст] / П.Д. Дерлугян, В.В. Иванов, И.В. Иванова, В.Г. Шишка, Ф.П. Дерлугян, Ю.М. Бережной // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – № 10-11. – с. 161 – 163.

13. Кужаров А. С. Молекулярные механизмы самоорганизации при трении. часть VIII. физико-химические и функциональные свойства некоторых реметаллизантов современного рынка автохимии [Текст] / А.С. Кужаров, А.А. Кужаров, Х. Нгуен, К. Г. Шучев, А.А. Рыжкин // Трение и износ. – 2015. Т. 36. № 1.– с. 62-69.

14. Гарасько Е. В. Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов [Текст] / Е.В. Гарасько, М.В. Тесакова, С.А. Чуловская, В. И. // Парфенюк Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2008. Т. 51. №10.– с. 116 -119.

15. Шалунов Е.П. Патент №2398656 Рос. Федерация. Способ изготовления композиционного материала для электрических контактов на медной основе [Текст] / Е.П. Шалунов., И.С. Гершман // Заявка: 2009128500/02, от23.07.2009 Оpubл. 10.09.2010 Бюл. № 25 - 11 с.

16. Гаркунов Д. Н. Триботехника (износ и безызносность): Учебник [Текст] / Гаркунов Д. Н. – 4-е изд., перераб. и доп.—М.: «Издательство МСХА», – 2001. – 616с., ил.
17. Чичинадзе А. В. Трение, износ, и смазка (трибология и триботехника) [Текст] / Э. М.Берлингер, Э. Д. Браун и др. Под общ. ред. А. В. Чичинадзе.—М.: Машиностроение. – 2003. – 576.с. ил.
18. Щепочкина Ю.А. Патент Рос. Федерация. №2324756 Спеченный фрикционный материал на основе меди [Текст] / Ю.А. Щепочкина // Заявка 2006130098/02, от 21.08.2006 опубл. 20.05.2008 Бюл. №14 – 3 с.
19. Кашкаров А. П. Устройства на светодиодах, и не только [Текст]/ А. П. Кашкаров – М.: ДМК Пресс, – 2012г., 208 с.
20. ОСТ 4 Г0.029.025. Композиции токопроводящие и поглощающие полимерные. Покрытия и клеи. Выбор, основные свойства и назначение. /Отраслевой стандарт. Введен в действие 01.07.1975. – 9 стр.
21. ОСТ В 84-2081-83 Материалы клеящие. Типовые технологические процессы приготовления и склеивания. /Изд. ГР № В 8317 – 1983 – 241с.
22. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. Алканы, алкены, алкины и арены. [Текст] / Пер. с англ. А. Хейнс – М.: Мир, – 1988. – 400 с.
23. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. Перевод с английского [Текст] / Под ред. А.М. Рубинштейна. — М.: Мир, – 1973. — 388 с.
24. Яковишин В.А., Термическое разложение кристаллогидратов нитратов хрома и меди в технологии катализаторов окисления углеводородов [Текст] / В.А. Яковишин, А.С. Савенков// Вестник ХПИ – 2009 №5 – с. 64-68
25. Роко М.К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления развития [Текст] // Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса// Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с

26. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию [Текст] / Ю. И. Головин – М.: Изд-во «Машиностроение–1», – 2003. – 112 с.
27. Порозова С. Е., Кульметьева В. Б. Получение наночастиц и наноматериалов Учеб. пособие [Текст] / Порозова С. Е. — Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, – 2010. — 135 с.
28. Анищик В. М. Наноматериалы и нанотехнологии [Текст] / В.М. Анищик под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. — Минск : Изд. центр БГУ, – 2008. – 375 с.
29. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию [Текст] / Н. Кобаяси Пер. с японск. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, – 2005. – 134 с.
30. Самойленков С.В., Патент Рос.Федерация. № 2386732 Способ получения двухстороннего сверхпроводника второго поколения [Текст] / С.В. Самойленков, А.Р. Кауль, О.Ю. Горбенко, И.Е. Корсаков, В.А. Амеличев // Заявка :2008149924/15, от 18.12.2008 Оpubл. 20.04.2010 Бюл. № 11 24 с.
31. Осано Судзи (JP), Патент Рос. Федерация № 2486283 Устройство для каталитического химического осаждения из паровой фазы [Текст] / Хасимото Масанори (JP), Асари Син (JP)// Заявка: 2011128436/02, 09.12.2008 Оpubл. 27.06.2013 Бюл. № 18 – 14с.
32. Григоров И.Г. Рос. Федерация Патент РФ № 2493938 Композиционный нанопорошок и способ его получения [Текст] / И.Г. Григоров, А.Н. Ермаков, И.В. Лужкова, С.И. Малашин, Э.К. Добринский, Ю.Г. Зайнулин // Заявка. 2011153457/02 от 26.12.2011 Оpubл. 27.09.2013. Бюл. № 19
33. Сыркин В. Г. CVD-метод. Химическая парофазная металлизация [Текст] / Сыркин В. Г. – М.: Наука, – 2000. — 496 с; ил.
34. Оглезнева С. А. Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов Учеб. пособие [Текст] / Оглезнева С. А. – Пермь : Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, – 2012. – 307 с.

35. Калашникова М.И. Патент Рос. Федерация № 2328537 Способ осаждения никеля, кобальта и меди селективно от цинка из сульфатных растворов в виде сульфидов [Текст] / М.И. Калашникова, Л.В. Волков, Я.М. Шнеерсон, В.В. Четвертаков // Заявка: 2006115017/02, от 02.05.2006 Оpubл. 10.07.2008 Бюл. № 19 – 8 с.

36. Кочегаров И. И., Трусов В. А., Юрков Н. К. Обзор методик получения нанопорошков [Электронный ресурс] // НиКа . 2010. №. 3 URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/obzor-metodik-polucheniya-nanoporoshkov>

37. Ильясов С.Г. Патент Рос. Федерация № 24427551 Способ получения наноразмерных частиц оксида меди [Текст] / С.Г. Ильясов , И.В. Казанцев, Г.В. Сакович // Заявка:2010145288/05, от 08.11.2010 Оpubл. 20.02.2010 Бюл. №5 – 8с.

38. Солтис Д. (Канада) Патент РФ № 2118568 Осаждение меди способом диспропорционирования без участия аммиака [Текст] / Д. Солтис // заявка. 03.10.1994 – опубл. 10.09.1998 – 4 с.

39. Соколова Н.П., Патент Рос. Федерация № 2379259 Способ получения нанопорошков соединений на основе оксидов титана, свинца и циркония [Текст] // Н.П. Соколова, А.А. Титов, И.Е. Лапшина, А.М. Вилянский // Заявка: 2008122257/03, от 04.06.2008. Оpubл. 20.01.2010 Бюл. № 2

40. Зеленский В. А, Забелин С. Ф. Совершенствование технологии синтеза нанопорошков серебра. Учёные записки [Электронный ресурс] / ЗабГУ. Серия: Физика, математика, техника, технология – 2014. – №3 (56). URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/sovershenstvovanie-tehnologii-sinteza-nanoporoshkov-serebra>

41. Лернер М. И. Современные технологии получения наноразмерных материалов [Текст] / Лернер М. И. – Томск: ТПУ, – 2007. — 76 с.

42. Сименюк Г.Ю Патент Рос. Федерация 2426805 Способ получения нанодисперсного порошка меди [Текст] / Г.Ю. Сименюк, И.И. Образцова,

Н.К. Еременко // Заявка: 2009147519/02, от 21.12.2009 Оpubл. 20.08.2011 Бюл. №3. – 13с.

43. Мухленов И. П. Технология катализаторов [Текст] / И. П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко – Л., Химия. – 1979. – 328 с.;

44. Неймарк И. Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов [Текст] / Неймарк И. Е. – Киев: Наукова думка, – 1982. – 216 с.

45. Gromov A., Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications [Text] / A. Gromov, U. Teipel // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, – Germany, – 2014. – XXI, 417 p.

46. Sopicka-Lizer M. (Ed.) High-Energy Ball Milling: Mechanochemical processing of nanopowders/ M. Sopicka-Lizer – Woodhead Publishing Limited, – 2010, – 422 p.

47. Пасерин В. (СА), Патент Рос. Федерация № 2457925 Способ получения металлических нанопорошков разложением карбониламеталла при использовании индукционной плазменной горелки / В. Пасерин. (СА), С. Ричард Адамс (СА), Махер И. Боулос (СА), Юревич Ежи (СА), Го Цзянь // Заявка: 2008152775/02, от 31.05.2007 Оpubл. 10.08. 2010 Бюл. №21 – 12 с.

48. Елшина Л.А. Патент Рос. Федерация № 2465096 Электрохимический способ получения нанопорошков диборида титана [Текст] / Л.А. Елшина, А.Н. Елшин, А.Н. Зюзин, В.Я. Кудяков // Заявка: 2011117889/02, от 04.05.2011 Оpubл. 27.10.2012 Бюл. № 30 – 6 с.

49. Липкин М. С. Получение ультрадисперсных металлических порошков за счет генерации на аноде активного вещества [Текст] / М. С. Липкин, Е.А. Рыбалко, //Поддержка развития внутрироссийской мобильности научных и научно-педагогических кадров путем выполнения научных исследований молодыми учеными и преподавателями в научно-образовательных

центрах Материалы 2-й научно-практической школы-семинара. – Тольяттинский государственный университет. –2012. – с. 168-171

50. Дорофеев Ю. Г. Получение медных порошков из аммиакатных электролитов и их свойства [Текст] / Ю. Г. Дорофеев, М.С. Липкин, А.А. Науменко, Е.А. Рыбалко, П.В. Сиротин, И.Н. Ивашин, В.М. Липкин // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 3. – с. 3-7

51. Вольдман Г. М. Теория гидрометаллургических процессов: Учебное пособие для вузов [Текст] / Г. М. Вольдман, А.Н. Зеликман — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: Интермет Инжиниринг, 2003. — 464 с.: ил.

52. Каплан Г. Е. Электролиз в металлургии редких металлов [Текст]/ Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко – М.: Металлургиздат, – 1963. — 360 с.

53. Баймаков Ю.В. Металлургия редких металлов Конспект лекций [Текст]/ Ю.В. Баймаков. – Л.: ЛПТИ им. М.И. Калинина, – 1969. — 165 с.

54. Рыбалко Е.А. Патент Рос. Федерация № 2469111 Способ получения медных порошков из медьсодержащих аммиакатных отходов [Текст] / Е.А. Рыбалко, М.С. Липкин, А.А. Науменко, Ю.Г. Дорофеев, В.М. Липкин // Заявка: 2011117924/02, от 04.05.2011 Оpubл. 10.12.2012 Бюл. № 34 – 6 с.

55. Внуков А. А. Особенности получения медных электролитических порошков с повышенным содержанием в них нанодисперсий [Электронный ресурс] / А. А. Внуков, Е. И. Демченко// Вестник ХНАДУ. – 2010. №51. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-polucheniya-mednyh-elektroliticheskikh-poroshkov-s-povyshennym-soderzhaniem-v-nih-nanofraktsiy>.

56. Агеев Е. В. Возможность переработки медных отходов в порошок электроэрозионным диспергированием [Электронный ресурс] / Е. В. Агеев, Е. В. Агеева, Н. М. Хорьякова, В. С. Малюхов // Технические науки – от теории к практике. – 2014. – №32.

URL:<http://cyberleninka.ru/article/n/vozmozhnost-pererabotki-mednyh-othodov-v-poroshki-elektroerozionnym-dispergirovaniem>

57. Лыков П. А. Моделирование процесса распыления расплава в газовой струе [Текст] / П.А. Лыков, Р.М. Байтимеров, Е.В. Сафонов, А. О. Шульц // Вестник ЮУрГУ. Серия: Машиностроение. – 2013. – №2. – с. 148 - 154

58. Старовойтенко Е.И. Патент Рос. Федерация № 2475336 Способ получения металлического порошка методом центробежного распыления [Текст] / Е.И. Старовойтенко // Заявка: 2011138304/02, от 19.09.2011 Оpubл 20.02.2013 Бюл. № 5 – 7 с.

59. Ильясов С.Г. Патент Рос. Федерация № 2302926 Способ получения металлического порошка [Текст] / С.Г. Ильясов, И.В. Казанцев, Г.В. Сакович// Заявка: 2010145288/05, от 08.11.2010 Оpubл. 20.02.2012 Бюл. № 5 – 8 с.

60. Номоев А.В. Патент Рос. Федерация № 2412784 Способ получения композитных нанопорошков [Текст] / А.В. Номоев, С.П. Бардаханов // Заявка: 2009103548/02, от 03.02.2009 Оpubл. 27.02.2011 Бюл. № 6 – 13 с.

61. Пул Ч. Нанотехнологии [Текст] / Ч. Пул, Ф. Оуэнс – М.: Техносфера – 2005. – 336 с.

62. Суздаев И. П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст] / И. П Суздаев – КомКнига, – 2006. – 592 с.

63. Лакерник М.М., Металлургия цветных металлов [Текст]/ М.М. Лакерник, Н.Н. Севрюков – М.: Metallurgizdat, 1957. — 535 с.

64. Козулин И. Л. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности [Текст] / И.Л. Козулин, И.Л. Горловский – Л.: Химия, – 1968. – 584 с.

65. Басов А. И. Механическое оборудование обогатительных фабрик и заводов тяжелых цветных металлов [Текст] / А. И. Басов – М., "Металлургия" –1974. – 528 с.

66. Назаров В. И. Переработка и утилизация дисперсных материалов и твердых отходов [Текст] / В.И. Назаров, Н.М. Рагозина, Д. А. Макаренков, Г.В. Четвертаков, М.Е. Ставровский. — М. : Альфа-М, инфра – 2014. – 464 с.

67. Беляев А. В. Оборудование для физико-механической обработки материалов: Учебное пособие [Текст] / А. В. Беляев, С.Х. Загидуллин, В.М. Беляев – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, – 2011. – 82 с.

68. Образцова И.И. Патент Рос. Федерация № 2115516 Способ получения ультрадисперсного порошка меди и способ получения электропроводящих композиций на его основе [Текст] / И.И. Образцова, Г.Ю. Сименюк, Н.К. Еременко // Заявка от 04. 06.1997 Опубл. 20.07.1998 – 9 с.

69. Чурилов Г. Н., наноматериалы и нанотехнологии [Текст] / Г.Н.Чурилов, Н.Г. Внукова, Г.А. Глущенко, И.В Осипова – КГТУ Красноярск – 2007 – 158 с.

70. Непер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами [Текст] / Д. Непер – М.: Мир – 1986. – 356с.

71. Тихонов В. И. Микрокапсулирование органических пигментов [Текст] / В.И. Тихонов и др. // Пластические массы – 1987 – № 8 – с. 51-53

72. Котов Ю. А. Получение наночастиц алюминия в оксидной оболочке. Российские нанотехнологии [Текст] / Ю. А. Котов и др. – 2009. – т.4. №5-6 – с.76-80.

73. Савин А. В. Получение наночастиц металлов в обратно мицеллярных системах [Текст] / А.В. Савин, А.Б. Берберов, Е.В. Иванов, П.А. Гущин, В.А. Винокуров // Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18. № 4 с. 108-123

74. Лейман Д. В. Термодинамика стабилизации водных суспензий наночастиц оксидов железа и алюминия, получаемых высокоэнергетическим

физическим диспергированием [Текст] / Д. В. Лейман // дис. канд. хим. наук. – Екатеринбург – 2013. – 124 с.

75. Крейцберг Г.Н. Патент Рос. Федерация № 2390344 Способ получения наночастиц серебра в водной среде [Текст] / Г.Н. Крейцберг, И.В. Голиков, И.В. Завойстый, О.Б. Уставщиков // Заявка: 2008127628/15, от 09.07.2008 Опул. 27.05.2010 Бюл. №15 – 6 с.

76. Котов Ю.А. Формирование карбидной оболочки на поверхности наночастиц алюминия и получение нанопорошков Al-Al₄C₃ методом электрического взрыва проволоки [Текст] / Ю.А. Котов, И.В. Бекетов, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев, О.Р. Тимошенкова, Т.М. Демина // Российские нанотехнологии – 2010 – т. 5 №7-8. – с. 115-119

77. Хасанов О.Л. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов : учебное пособие [Текст] / О.Л. Хасанов – Томск: Изд-во –Томского политехнического университета, – 2008. – 149 с.

78. Данюшина Г.А. Получение нанопорошков меди модифицированных водорастворимыми полимерами. [Электронный ресурс]/ Данюшина Г.А. Шишка В.Г., Бережной Ю.М., Дерлугян П.Д., Липкин В.М. // Инженерный вестник Дона, – 2015 №2, – ч.2

URL:ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3100

79. Сафронов А.П. Агрегация наночастиц воздушно-сухих порошков оксида алюминия в процессе повторного диспергирования в водной среде [Текст] / А.П. Сафронов, Д.В. Лейман, Д.Н. Благодетелев, Ю.А. Котов, А.В. Багазеев, А.М. Мурзакаев // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 11-12. – с. 73-80.

80. Сафронов А.П. Самостабилизация водных суспензий наночастиц оксида алюминия, полученных электровзрывным методом [Текст] / А.П. Сафронов, Е.Г. Калинина, Т.А. Смирнова, Д.В. Лейман, А.В. Багазеев // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84. – № 12. – С. 2319-2324.

81. Гребенников Е.П. Патент Рос. Федерация № 2367512 Способ получения наночастиц с модифицированной лигандной оболочкой [Текст] / Е.П. Гребенников, Г.Е. Адамов. // Заявка: 2007146615/15, от 18.12.2007 Оpubл. 20.09.2009 Бюл. № 26 – 4 с.

82. Попов А.В. Патент Рос. Федерация № 2312156 Способ получения наночастиц серебра с модифицированной лигандной оболочкой в высоковязкой матрице [Текст] / А.В. Попов, О.В. Анисимов, Н.Н. Скалдин // Заявка: 2005124852/02, от 04.08.2005 Оpubл. 10.12.2007 Бюл. № 34 – 9 с.

83. Порозова С.Е. Получение наночастиц и наноматериалов. учеб, пособие [Текст] / С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева – Пермь: Пзд-во перм. гос. техн. ун-та, – 2010 – 135 с.

84. Номберг МП. Производство медного порошка электролитическим способом [Текст] / М.И. Номберг. – М.: Металлургия, – 1971. – 134 с.

85. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах [Текст] / П.А. Ребиндер / Физико-химическая механика. – М.: Наука, – 1979. – 145 с.

86. Булычев Н.А. Модификация дисперсных систем полимерами при механическом воздействии [Текст] / Н.А. Булычев, И.А. Арутюнов, К. Айзенбах, В.П. Зубов – Вестник МИТХТ – 2006 – №5 – с. 19-39.

87. Толстая С.Н. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности [Текст] / С.Н. Толстая, С.С. Шабанова – М.: Химия, – 1976. – С. 151.

88. Миргород Ю.А. Патент Рос. Федерация № 2410204 Способ получения дисперсии наноразмерных порошков металлов [Текст] / Ю.А. Миргород, А.С. Бычихин // Заявка: 2009119804/02, от 25.05.2009 Оpubл. 27.01.2011 Бюл. № 3 – 5 с.

89. Таубман А.Б. Адсорбционное модифицирование наполнителей и пигментов и структурообразование в растворах полимеров [Текст] / А.Б. Та-

убман, С.Н. Толстая, С.С. Михайлова, В.Н. Бородина//Изв. АН СССР. – 1962. – Т. 142. – с. 407-410.

90. Netz R.R. Physics reports. [Text] / R.R. Netz, D. Andelman – 2003. – V. 380. – P. 1-95

91. Theo G.M. Van de Ven. [Text] / G.M. Theo /Advances in colloid and interface science. – 1994. – V.48. – P. 121-140.

92. Somasundaran P., Advances in colloid and interface science [Text] / P. Somasundaran, Yu. Xiang. –1994. – V.53. – P. 39-49.

93. Liapina K.V., Preparation and properties of the colloidal solution based on biogenic metal nanoparticles [Text] / K. V. Liapina, P. G. Dulnev, A. I. Marinin, T. V. Melnichenko, A. I. Ustinov // Biotechnol. acta – 2014. – №6. – p. 63-68.

94. Cuppoletti J. Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods [Text] / J. Cuppoletti // InTech, Rijeka, Croatia, – 2011, – 404 p.

95. Advani G. Suresh. Processing and properties of nanocomposites [Text] / Advani G. Suresh. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., – 2007, – 463 p.

96. Attaf B. (ed.) Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology [Text] / B. Attaf // InTech. – 2011. – 660 p.

97. Leng J., Multifunctional Polymer Nanocomposites [Text] / J. Leng, A.K. Lau // RC Press, – 2011. - 453 p.

98. Першин В.Ф. Переработка сыпучих материалов в машинах барабанного типа [Текст] / В.Ф. Першин, В.Г. Однолько, С.В. Першина – М.: Машиностроение, – 2009. – 220 с.

99. Талыкова Н.М. Суспензии, эмульсии и линименты / Н.М. Талыкова, В.М. Воробьева, В.Ф. Турецкова // Барнаул: ГОУ ВПО АГМУ, – 2010. — 124 с.

100. Бережной Ю.М. Композиционный антифрикционный материал, содержащий комплексные соединения меди [текст] / Бережной Ю.М. // Фун-

даментальные и прикладные проблемы современной техники: сб. работ лауреатов конкурса молодых ученых им. акад. И.И. Воровича / Рост. отд. Рос. инж. академии; Сев.-Кавк. науч. центр высш. шк. Юж. федер. ун-та . - Ростов н/Д, 2013. - Вып. 16. - С. 28-35

101. Kotsilkova R. (Ed.) Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications [Text] / R. Kotsilkova // Smithers Rapra Press, – 2007. – 346 p.

102. Lehmhus D. Structural Materials and Processes in Transportation [Text] / D. Lehmhus, M. Busse, A.S. Herrmann, K. Kayvantash. // Wiley-VCH, – 2013. – 578 p.

103. Ebrahimi F. (Ed.) Nanocomposites: New Trends and Developments [Text] / F. Ebrahimi// InTech, – 2012, – 503 p.

104. Pomogailo A.D. Metallopolymer Nanocomposites [Text] / A.D. Pomogailo, V.N. Kestelman – Springer, – 2005. — 577 p.

105. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах [Текст] / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд – М.: Химия, – 2000. – 672 с.

106. Липатов Ю С. Физическая химия наполненных систем [Текст] / Ю С. Липатов – М: Химия. – 1977 – 304 с.

107. Данюшина Г.А. Патент Рос. Федерация. №2504560 Антифрикционный композиционный материал/ Г.А. Данюшина, П.Д. Дерлугян, В.М. Могильницкий, Л.М. Данюшин, Ю.М. Бережной, А.А. Кужаров, В.Т. Логинов. заяв. 2012125805/05, 20.06.2012 опубл. 20.01.2014. - 4 с.

108. Данюшина Г.А., Патент Рос. Федерация № 2495060 Антифрикционный композиционный материал/ Г.А. Данюшина, П.Д. Дерлугян, А.С. Кужаров, В.А. Коган, С.Н. Любченко, Ф.П. Дерлугян, Л.М. Данюшин, В.М. Могильницкий, Ю.М. Бережной// заяв. 2012128225/04, от 04.07.2012 опубл. 10.10.2013 - 5с.

109. Сайфуллин Р. С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов [Текст] / Р С Сайфуллин – М: Химия, – 1990. – 240 с.

110. Записис К. В. Механизм образования и роста железосодержащих наночастиц в матрице полиэтилена высокого давления [Электронный ресурс] / К. В. Записис, Д. А. Морозов, И. Д. Кособудский // Вестник СГТУ. – 2004. – №1 (2). URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/mehanizm-obrazovaniya-i-rosta-zhelezosoderzhaschih-nanochastits-v-matritse-polietilena-vysokogo-davleniya>

111. Литманович О.Е. Узнавание и замещение во взаимодействиях макромолекул и наночастиц [Текст] / О.Е. Литманович, А.Г. Богданов, А.А. Литманович, И.М. Паписов// Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1998. – Т.40. № 1. – С.100-101.

112. Tomas W., Smith and Darlene Wychick. Colloidal Iron Dispersions Prepared via the Polymer-Catalyzed Decomposition of Iron Pentacarbonyl // J. Phys. Chem. – 1980. – Vol.84. – P. 1621-1629.

113. Губин С.П., Кособудский И.Д. Однофазные металлополимеры [Текст] / С.П. Губин, И.Д. Кособудский– ДАН СССР. – 1983. – Т.273. №3. – с.1155-1158.

114. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды [Текст] / И.Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик. – М.: Атомиздат, – 1977, – 158 с.

115. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы [Текст] / Ю.И. Петров. – М.: Наука. – 1986, – 124 с.

116. ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 1 [Текст] / Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, А.П. ГОТЛИНСКАЯ, В.А. ЛЕЩЕНКО, И.А. НЕЧИПОРЕНКО, И.С. ЧЕРНЫШОВ //Учебник. В двух книгах. / Под общ. ред. Л.Л. ТОВАЖНЯНСКОГО. – Харьков: НТУ «ХПИ», – 2004. — 1176 с.: ил.

117. Архипова З.В. Полиэтилен низкого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза [Текст] / З.В. Архипова, В.А. Григорьев, Е.В. Веселовская и др. – Л.: Химия, – 1980. - 240 с.: ил.

118. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов Учеб. пособие для вузов [Текст] / А.В. Андреева – М.: ИПРЖР, – 2001. — 192 с.: ил.

119. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Наноматериалы, Нанопокрyтия, Нанотехнологии. Учебное пособие [Текст] / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк – Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, – 2009. – 209 с.

120. Данюшина Г.А. Композиционные материалы на основе полимеров и комплексных соединений металлов [Текст]./ Г.А. Данюшина, В.М. Могильницкий, Р.А. Чебанов, Л.М. Данюшин, Ю.М.Бережной// Вопросы материаловедения. – 2012. – №4 (72). – с. 296-299.

121. Карпинос Д.М. (ред.) Композиционные материалы. Справочник [Текст] / Д.М. Карпинос – Киев: Наукова думка, – 1985. — 588 с.

122. Горюнов И.И. Пресс-формы для литья под давлением Справочное пособие [Текст] / И.И. Горюнов – Л.: Машиностроение, – 1973. – 256с.

123. Морозов И.В. Литье под давлением / И.В. Морозов. Под ред. А.М. Липницкого. – 3-е изд., перераб. доп. – Л.: Машиностроение, – 1980. — 75 с.

124. Иванов Д.А. Дисперсноупрочненные, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы Учебное пособие [Текст] / Д.А. Иванов, А.И. Ситников, С.Д. Шляпин. // Под редакцией проф., д.т.н., акад. РАН Ильина А.А. - М.: МАТИ, –2009, – 306 с.

125. Бережной Ю.М., Композиционные материалы на основе ПЭ-277 и полиакриламидного комплекса меди. / Ю.М. Бережной, П.Д. Дерлугян, Г.А. Данюшина, А.В. Скорилов, В.Г. Шишка //Технологии упрочнения нанесения покрытий и ремонта: теория и практика: материалы 15 Междунар. науч.-практ. конф., г. Санкт-Петербург, 16-19 апр. 2013 г.: в 2 ч. / Санкт-Петерб. гос. политехн. ун-т. - СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2013. - Ч. 1. - С. 259-261

126. Любин Дж. Справочник по композиционным материалам [Текст] / Дж. Любин // Пер. с англ. А. Б. Геллера, М. М. Гельмонта; Под ред. Б. Э. Геллера. – М.: Машиностроение, – 1988. – 448 с.: ил.

127. Гуль В. Е. Основы переработки пластмасс [Текст] / В. Е. Гуль, М. С. Акутин – М.: Химия, – 1985. – 223 с.

128. Швецов Г. А. Технология переработки пластических масс [Текст] / Г.А. Швецов, Д.У. Алимова, М.Д Барышникова. // Учебник для техникумов. – М.: Химия, – 1988. – 512 с.: ил.

129. Рыбалко Е.А. Электрохимическое получение ультрадисперсных многокомпонентных порошков в процессах утилизации медьсодержащих материалов [Текст] / Е.А. Рыбалко // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук – Новочеркасск – 2013 – 145 с.

130. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ [Текст] / Л.М. Ковба, В.К. Трунов // изд. 2, доп. и перераб. - М.: МГУ, – 1976. – 232 с.

131. Курзина И.А. и др. Рентгенофазовый анализ нанопорошков [Текст] / И.А. Курзина и др. – Томск: ТПУ, – 2010. – 140 с.

132. Векилова Г.В. Дифракционные и микроскопические методы и приборы для анализа наночастиц и наноматериалов [Текст] / Г.В. Векилова, А.Н. Иванов, Ю.Д. Ягодкин – М.: МИСиС, – 2009. – 145 с.

133. Ищенко А.А., Рентгенофазовый анализ [Текст] / А.А. Ищенко, Ю.М. Киселев М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, – 2008. – 52 с

134. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии [Текст] / С.Н. Саутин – Л.: «Химия», – 1975. – 48 с.