Попов Владимир Алексеевич. Разработка способов получения и улучшения свойств композиционных материалов с применением нанопорошков: диссертация ... доктора Технических наук: 05.16.08 / Попов Владимир Алексеевич;[Место защиты: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»], 2018.- 359 с.

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Попов Владимир Алексеевич

Разработка способов получения и улучшения свойств композиционных  
материалов с применением нанопорошков

Специальность 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия)

Диссертация

на соискание ученой степени доктора технических наук

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

лабораторией ИПТМ РАН

Москва, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

[Введение 6](#bookmark0)

Глава 1 Обзор литературы 18

1. Дискретные наноматериалы, применяемые в производстве

композитов, и способы их получения 18

1. Основные виды наноматериалов, применяемых в производстве

[композитов 18](#bookmark7)

1. [Алмазные нанопорошки 25](#bookmark8)
2. Луковичнообразные углеродные наночастицы, получаемые

[отжигом алмазных нанопорошков 37](#bookmark10)

1. [Основные области применения алмазных нанопорошков 41](#bookmark12)
2. [Способы механического легирования 41](#bookmark13)
3. [Основные способы компактирования порошковых материалов 45](#bookmark14)
4. [Традиционные способы компактирования 45](#bookmark15)
5. [Импульсная обработка порошковых материалов 50](#bookmark16)
6. Литейные технологии получения объемных композиционных

[материалов 59](#bookmark18)

1. Краткий обзор основных методов нанесения защитных покрытий и

физико-химической модификации поверхности изделий 61

1. Композиционные покрытия, полученные гальваническим

способом 66

[Глава 2 Исследование структуры и свойств наночастиц, применяемых для упрочнения металлической матрицы 75](#bookmark21)

1. [Исследование структуры наноалмазов и процесса графитизации 75](#bookmark23)
2. [Исследование структуры бороводородных соединений 103](#bookmark24)
3. [Исследование структуры частиц карбида и оксида кремния 105](#bookmark25)

Г лава 3 Применение металлических нанопорошков для получения

[металломатричных композитов 111](#bookmark27)

* 1. Теоретическая оценка возможности получения металломатричных

композитов с малым размером упрочняющих частиц 111

* 1. Исследование смачиваемости компонентов в наноразмерном

состоянии 119

1. Исследование структуры и свойств объемных композитов,

полученных с применением металлических наноматериалов 122

[Г лава 4 Разработка и исследование способов получения гранул металломатричных нанокомпозитов с применением механического легирования 132](#bookmark36)

* 1. Разработка и исследование способов механического легирования для

[получения гранул металломатричных композитов с наноразмерными упрочняющими частицами 132](#bookmark49)

* + 1. Разработка способов механического легирования для получения

металломатричных композитов 132

* + 1. Разработка металломатричных композитов с упрочняющими частицами карбида кремния, оксида кремния, бороводородных

соединений 138

* + - 1. Применение частиц карбида кремния для упрочнения

[металлической матрицы 138](#bookmark34)

1. Применение частиц оксида кремния и бороводородных

[соединение в качестве упрочняющих частиц 144](#bookmark45)

* 1. Разработка композиционных материалов с неагломерированными

наноалмазными упрочняющими частицами 147

* 1. Определение зависимости температуры начала образования карбида

алюминия от размера алмазных частиц 163

* 1. Разработка идентификации неагломерированных наноалмазных

частиц в металлической матрице 168

* 1. Характерные особенности гранул металломатричных композитов с

наноалмазными упрочняющими частицами 177

* 1. Разработка способа получения металломатричных композитов с применением наноалмазов для “in situ” синтеза упрочняющих наночастиц

карбида титана при механическом легировании 183

[Глава 5 Разработка способов получения композитов с наноразмерными структурными элементами 192](#bookmark50)

1. Разработка способа компактирования композитных гранул в

объемный материал 192

1. Применение прессования для получения объемного

композиционного материала 192

1. Применение динамических способов компактирования для

получения объемного композиционного материала 194

1. Исследование структуры и свойств объемного композиционного

[материала 195](#bookmark53)

1. Композиционные материалы с алюминиевой матрицей и

упрочняющими частицами карбида кремния 196

1. Компактирование композиционных материалов с алюминиевой

матрицей и наноалмазными упрочняющими частицами . . . . 208

1. Компактирование композиционных материалов с медной

[матрицей 212](#bookmark43)

1. Компактирование композиционных материалов с никелевой

матрицей 219

1. Разработка способов применения композиционных материалов с

дискретными упрочняющими частицами в качестве покрытий 224

1. Композиционные покрытия, полученные методом

фрикционного плакирования 224

1. Композиционные покрытия, наносимые электрохимическим

способом 235

Г лава 6 Возможности практического применения разработанных

[материалов 244](#bookmark55)

1. [Покрытия 244](#bookmark69)
2. [Конструкционные материалы 247](#bookmark70)
3. Материалы для борьбы с биообрастанием изделий, работающих в

[морской воде 248](#bookmark72)

1. Применение разработанных композитов в качестве “master alloy” в

[литейных технологиях 249](#bookmark74)

[Заключение 251](#bookmark75)

[Список литературы 255](#bookmark76)

Приложение А Технологическая инструкция ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» ТИ №04-76-09 на изготовление порошков композиционных материалов и

компактов 286

Приложение Б Паспорт №076-19/10-09 на экспериментальные партии

композиционных материалов с металлической матрицей 298

[Приложение В Полный список публикаций по теме диссертации 301](#bookmark107)

Приложение Г Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

(РФЭС) 322

Приложение Д Структура частиц бороводородных соединений 336

Приложение Е Методика приготовления нанопорошков с применением электровзрыва для получения металломатричных композитов и методика

магнитно-импульсного прессования 348

Приложение Ж Акт испытаний образца на биообрастание 359

**Введение**

**Актуальность темы**

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

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

Строго говоря, человечество обращалось с объектами наноразмерного уровня с древних времен. Взять хотя бы сажу, которая представляет собой наночастицы аморфного углерода, и которую применяли для изготовления красок, чернил и др. В производстве цветного стекла также применяли наночастицы. Предметом исследования коллоидной химии являются нанообъекты. Целенаправленное исследование наноматериалов началось после изобретения электронного микроскопа в 1931 году, однако слово «нанотехнология» появилось в середине 70-х годов 20 столетия. Ранее для обозначения наночастиц применяли термин «ультрадисперсные материалы», который применяется и в настоящее время. Интенсивное развитие нанотехнологии 80-х в связи с общим развитием технологий, открывшихся перспектив в электронике, материаловедении. Данная работа посвящена исследованию нанокомпозитов с металлической матрицей и порошкообразными упрочняющими частицами. Композиционный материалы (КМ) или композит - это материал, состоящий из двух или нескольких отличающихсяся по своей природе или химическому составу компонентов, объединенных в единую монолитную структуру с границей раздела между структурными составляющими. Оптимальное сочетание компонентов позволяет получить комплекс свойств, отличающихся от свойств исходных материалов, до образования композита существовавших как отдельные ингредиенты.

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

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

Композиционные материалы с порошкообразными упрочняющими частицами могут быть:

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

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

Классификация композиционных материалов по применению носит условный характер, так как они обычно являются многоцелевыми. В первом приближении все композиционные материалы можно разделить на

конструкционные и функциональные. Конструкционные КМ - материалы для изготовления деталей и конструкций машин и агрегатов, работающих, главным образом, в условиях механических нагрузок. Функциональные КМ - материалы с особыми физическими и специальными свойствами (жаростойкость и жаропрочность, коррозионно - и износостойкость и др.). Однако

конструкционные КМ часто являются одновременно и функциональными, т.е. помимо требуемого комплекса механических свойств должны обладать и комплексом определенных специальных свойств.

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

**Степень разработанности проблемы**

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

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

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

**Цель и задачи работы**

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

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

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

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

* исследовать структуру и свойства материалов, применяемых для упрочнения металлической матрицы, включая структуру и свойства алмазных нанопорошков и механизмы трансформации наноалмазов в луковичнообразные углеродные наночастицы;
* выполнить оценку влияния размера частиц на процессы получения металломатричных композитов литейными способами;
* разработать способы применения металлических наноматериалов для формирования матрицы металломатричных композитов с порошковыми упрочняющими частицами;
* разработать способы получения металломатричных композитов с применением способа механического легирования, включая также исследование механизмов формирования композиционных гранул, разработку способов снижения или полного устранения явления налипания обрабатываемого материала на технологический инструмент и явления комкования обрабатываемого материала;
* разработать способ получения металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами;
* разработать модель для объяснения снижения интенсивности отражения рентгеновского излучения от неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице;
* разработать методику идентификации неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице;
* определить влияние размера алмазных частиц на температуру начала реакции между алмазными частицами и алюминиевой матрицей, протекающей с образованием карбида алюминия;
* разработать способы консолидации объемного композиционного материала из композиционных гранул или нанопорошков на основе применения как традиционных способов компактирования, так и динамических способов обработки;
* разработать способы применения разработанных материалов для покрытий, наносимых различными способами;
* разработать способ in situ синтеза упрочняющих наночастиц карбида титана в металлической матрице при механическом легировании для получения нанокомпозитов, в которых загрязнения на поверхности раздела «матрица - упрочняющая частица» значительно снижены или полностью отсутствуют.

**Научная новизна**

1. Предложен механизм трансформации агломерированных алмазных нанопорошков в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН) при термической обработке в вакууме. Показано, что при отжиге в первую очередь трансформации подвергаются алмазные наночастицы, находящиеся на поверхности агломератов. При дальнейшем увеличении температуры отжига новые слои наноалмазных частиц в агломератах претерпевают превращение в ЛУН. Относительная доля sp -связанных атомов уменьшается от 98 % в исходном образце до 70 % в образце, отожженном при 1000 оС, и до 0 % в образцах, обработанных при 1600 °С и выше.
2. Проведена оценка влияния размера частиц SiC на неоднородность распределения кремния в расплаве Al-Si матрицы композита, которая показала, что уменьшение размера упрочняющих частиц приводит к росту химической неоднородности сплава.
3. Установлено взаимодействие наночастиц алюминия с поверхностью частиц карбида кремния при температуре 300 оС: наночастицы алюминия, принимая форму, аналогичную капле вязкой жидкости на смачиваемой поверхности, образуют с карбидом кремния протяженную контактную поверхность. На основании этого явления повышенной смачиваемости карбида кремния металлическими наночастицами были получены металломатричные композиты.
4. Установлено влияние размера упрочняющих алмазных частиц на температуру начала химической реакции между алмазными частицами и алюминиевой матрицей, протекающей с образованием карбида алюминия: реакция между алюминиевой матрицей и неагломерированными наноалмазными частицами размером 4-6 нм начинается уже при 450 оС, увеличение размера алмазных частиц до 10-60 мкм приводит к повышению температуры начала реакции до 600-900 оС.
5. На примере обработки в планетарной мельнице смеси «медь М0-латунь Л62-алмазные упрочняющие наночастицы» показан механизм формирования структуры композиционных материалов при механическом легировании.
6. Показано, что фазовые превращения в материале матрицы при механическом легировании приводят к полному раздроблению самых мелких агломератов алмазных наночастиц. Это позволило разработать композиты с неагломерированными упрочняющими наноалмазными частицами.
7. Обнаружено и исследовано ускоренное окисление при комнатной температуре металломатричных композитов (ММК) с медной, никелевой и алюминиевой матрицами при введении в них более 25 об.% упрочняющих алмазных наночастиц. Показано, что в ММК с медной матрицей образуется оксид одновалентной меди (закись меди), являющийся токсичным для морских организмов. На основании этого эффекта предложены материалы для систем защиты морских сооружений от биообрастания.
8. Предложена методика определения наноалмазов в имеющей близкие параметры кристаллической решетки медной матрице с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На электронограммах выявлены различия в отражениях от медной микрокристаллической структуры и алмазных наночастиц. Эти различия позволяют уверенно идентифицировать каждую из этих фаз.
9. Разработана модель, объясняющая снижение интенсивности отражения рентгеновского излучения от неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице.
10. Разработана методика идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в алюминиевой матрице с применением синхротронного излучения. Эта методика позволяет регистрировать даже слабые сигналы от неагломерированных наноалмазных частиц (слабый дифракционный алмазный пик 311, который не заслоняется дифракционными алюминиевыми пиками 222 и 400).
11. Разработан и исследован способ получения металломатричных композиционных материалов с упрочняющими наночастицами карбида титана, полученными in situ синтезом непосредственно в металлической матрице в процессе механического легирования. Применение в качестве прекурсора наноалмазных порошков (углеродного материала) позволило получить основную часть упрочняющих наночастиц карбида титана размером 10-30 нм.

Новизна работы подтверждена 12 патентами РФ.

**Практическая значимость**

1. Разработана технологическая схема получения металломатричных композитов с алюминиевой, медной и никелевой матрицами и неагломерированными алмазными упрочняющими наночастицами. На основании этого разработана технологическая инструкция ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» ТИ №04-76-09 на изготовление порошков композиционных материалов и компактов. По разработанной технологической схеме выпущены экспериментальные партии композиционных материалов с металлической матрицей.
2. Показана эффективность применения наноалмазов в качестве добавок (5­10 об. %) к ММК с медной и никелевой матрицами и упрочняющими микрочастицами оксида кремния, оксида алюминия, карбида вольфрама, карбида кремния для снижения комкования и налипания обрабатываемых смесей на технологический инструмент, а также для повышения равномерности проработки структуры, что приводит к повышению механических свойств.
3. Разработан способ нанесения электрохимических композиционных покрытий с равномерно распределенными наноразмерными упрочняющими частицами на примере комбинации «медь - алмазные наночастицы». Способ включает изготовление анода из ММК с применением метода механического легирования, при котором осуществляется полное разбиение агломератов наночастиц**;** при электрохимическом процессе нанесения покрытия эти отдельные наночастицы вместе с материалом покрытия переносятся с анода на катод.
4. Разработана технологическая схема нанесения композиционных покрытий с наноразмерными равномерно распределенными упрочняющими частицами с применением метода фрикционного плакирования для применения в машиностроении.
5. Предложена технологическая схема получения методом механического легирования металломатричных композитов с медной матрицей и высоким объемным содержанием упрочняющих алмазных наночастиц детонационного синтеза, подверженных ускоренному окислению с образованием оксидов одновалентной меди (закиси меди), для защиты морских сооружений от биообрастания.
6. Разработан способ получения композита, включающий in situ синтез наночастиц карбида титана непосредственно в металлической матрице при механическом легировании. Это позволяет значительно снизить или полностью устранить загрязнения на поверхности раздела «металлическая матрица - упрочняющая частица» вследствие отсутствия контакта синтезированной частицы с атмосферой воздуха.
7. Разработанные способы получения композитов с неагломерированными наноразмерными упрочняющими частицами применены при работе по контракту с компанией «Техналия» (Сан-Себастиан, Испания), выполненного в рамках проекта 7 Рамочной программы Европейского союза (соглашение о гранте 314582), а также при выполнении проекта ФЦПИР номер 14.587.21.0030 (идентификатор Министерства образования и науки РФ RFMEFI58716X0030).

**Методология и методы исследования**

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

Исследование структуры и свойств разрабатываемых композиционных материалов осуществляли с применением такого современного исследовательского оборудования, как просвечивающие электронные микроскопы TITAN 80-300; JEOL JEM 2100 F/Cs; JEOL JEM 2100; растровые электронные микроскопы JEOL JSM 6700, Supra 50VP; двухлучевой растровый электронный микроскоп Helios Nanolab 600i; оптический микроскоп Axiovert 200M MAT; микротвердомер Wolpert Wilson 402 MVD; рентгеновские дифрактометры Brnker D8 ADVANCE, ДРОН-3, ДРОН-4; ЯМР спектрометр BRUKER MSL300; дифференциальный сканирующий калориметр Netzsch DSC 404C; синхротроны BESSY II и ESRF и др.

**Основные положения, выносимые на защиту**

* Закономерности механизма трансформирования наноалмазных порошков в луковичнообразные углеродные наночастицы при термической обработке в вакууме.
* Закономерности формирования структуры и свойств металломатричных композитов, в которых применены металлические наноматериалы для образования матрицы.
* Способ получения металломатричных композитов с равномерным распределением неагломерированных наноалмазных упрочняющих частиц, в котором при механическом легировании дополнительное воздействие на агломераты наноалмазов (для их разрушения) достигается вследствие фазовых превращений в металлической матрице.
* Способы нанесения покрытий из композиционных материалов с неагломерированными упрочняющими наночастицами.
* Закономерности формирования структуры и свойств металломатричных композитов с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами, а также результаты исследований структуры и свойств разработанных композиционных материалов с алюминиевой, медной и никелевой матрицами, включая структуру и свойства разработанных покрытий с неагломерированными упрочняющими наночастицами.
* Методики идентификации неагломерированных равномерно распределенных наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице.
* Влияние размера упрочняющих алмазных частиц на температуру начала химической реакции между алмазными частицами и алюминиевой матрицей, протекающей с образованием карбида алюминия.
* Способ получения металломатричных композитов с упрочняющими наночастицами карбида титана, in situ синтез которых осуществлен в процессе механического легирования непосредственно в матрице при использовании наноалмазов в качестве прекурсоров.

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

**Апробация работы и степень достоверности результатов**

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

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

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

**Заключение**

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Разработаны новые способы получения нанокомпозитов с неагломерированными упрочняющими наноалмазными частицами на основе применения механического легирования. При повышенном содержании наноалмазных упрочняющих частиц (20 об% и более) достигается полное раздробление даже наноагломератов в том случае, когда в процессе механического легирования происходят фазовые превращения в металлической матрице, вызывающие появление дополнительных микродеформаций и микронапряжений вокруг агломерированных частиц.
2. При исследовании применяемых в разработанных композитах наноалмазных порошков уточнен механизм их трансформирования в луковичнообразные углеродные наночастицы (ЛУН) при термической обработке в вакууме. Предложена схема трансформации агломерированных наноалмазов, при которой вначале превращение претерпевают наноалмазные частицы, находящиеся на поверхности агломерата. Затем, при дальнейшем нагреве, трансформируются наноалмазные частицы в более глубоких слоях до тех пор, пока весь агломерат не претерпит превращение. Это означает, что в промежуточном состоянии агломерат состоит из алмазной сердцевины, покрытой слоем луковичнообразных углеродных наночастиц. Показана возможность протекания процесса трансформации отдельной алмазной наночастицы через аморфную фазу. Предложена модель структуры луковичнообразных углеродных наночастиц.
3. Проведена оценка влияния размера частиц SiC на неоднородность распределения кремния в расплаве Al-Si матрицы композита, которая показала, что уменьшение размера упрочняющих частиц приводит к росту химической неоднородности сплава.
4. Установлено взаимодействие наночастиц алюминия с поверхностью частиц карбида кремния: уже при нагреве до 300-350 оС наночастицы алюминия, принимая форму, аналогичную капле вязкой жидкости на смачиваемой поверхности, образуют с карбидом кремния протяженную контактную поверхность. Применение данного эффекта позволило разработать способ получения металломатричных композитов с порошковыми упрочняющими частицами с высокой адгезией между компонентами.
5. Усовершенствован процесс механического легирования для получения композиционных материалов в случае применения нанопорошков в качестве упрочняющих частиц. Установлена зависимость структуры композита от объемной доли упрочняющих частиц, режимов обработки и типа технологического инструмента. Так, показано, что для достижения равномерного распределения наноалмазных частиц в медной матрице при их объемной доле 35 % необходимо осуществить обработку в планетарной мельнице с технологическим мелющим инструментом в виде шаров в течение 8-10 часов, а при применении квазицилиндрического мелющего тела - 2-3 часа.
6. Разработаны способы применения наноалмазных частиц в качестве технологических добавок в состав композитов для снижения налипания обрабатываемого материала на технологический инструмент и уменьшения, вплоть до полного устранения, комкования обрабатываемого материала.
7. Определены составы композитов и технологические режимы, при которых наблюдается повышенное окисление полученного материала при контакте с кислородом после обработки. Показано, что для случая применения медной матрицы при окислении образуется в основном оксид одновалентной меди (закись меди) Cu2O. Это позволило предложить получаемый композит для применения в системах по предотвращению биообрастания морских сооружений.
8. Показана возможность компактирования композиционных материалов динамическими способами в установках типа пороховых копров при применении специального технологического инструмента и в установках магнитно­импульсного прессования.
9. Разработаны способы применения композиционных материалов с неагломерированными упрочняющими наночастицами в качестве покрытий при их нанесении различными способами: фрикционным плакированием и электрохимическим. Показано, что оба способа позволяют получить композиционное покрытие без агломератов наночастиц с равномерно распределенными отдельно лежащими упрочняющими частицами. Для электрохимического способа нанесения покрытий, предназначенного только для покрытий, которые можно наносить методом растворения анода, предложено изготавливать анод по разработанному способу получения композитов на основе механического легирования, при котором агломераты наночастиц полностью разбиваются. Показана возможность получения композиционного покрытия с содержанием наноалмазных частиц 20 об% и более.
10. Разработаны способы идентификации неагломерированных

наноалмазных упрочняющих частиц в металлической матрице: а) на основе применения синхротронного излучения - эта методика позволяет регистрировать даже слабые сигналы от неагломерированных наноалмазных частиц (дифракционный алмазный пик 311, который не заслоняется дифракционными алюминиевыми пиками 222 и 400); б) на основе анализа характерных для алмазной и медной фаз особенностей дифракционных отражений на электронограммах, полученных при помощи просвечивающего электронного микроскопа.

1. Предложена модель, объясняющая причины затрудненной

идентификации неагломерированных наноалмазных частиц в металлической матрице при использовании традиционных установок для рентгенофазового анализа.

1. Разработан способ получения композиционных материалов на основе in situ синтеза наночастиц карбида титана непосредственно в металлической матрице в процессе механического легирования при применении в качестве прекурсоров наноалмазных и титановых порошков. Показана возможность применения таких композитов в литейных технологиях.
2. По разработанным технологическим режимам были изготовлены экспериментальные партии композитов и разработана технологическая инструкция ФГУП НИИ НПО «ЛУЧ» ТИ №04-76-09.
3. Разработанные композиты с неагломерированными наноалмазными упрочняющими частицами были использованы для изготовления опытной партии покрытий методом фрикционного плакирования в условиях Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова.
4. Разработанные способы получения композитов с неагломерированными наноразмерными упрочняющими частицами были использованы при работе по контракту с компанией «Техналия» (Сан-Себастиан, Испания), выполненного в рамках проекта 7 Рамочной программы Европейского союза (соглашение о гранте 314582), а также при выполнении проекта ФЦПИР номер 14.587.21.0030 (идентификатор Министерства образования и науки РФ RFMEFI58716X0030).

Проведенные исследования показали, что металломатричные композиты с неагломерированными упрочняющими наночастицами являются перспективным материалом для многих применений. Особенно эффективным ожидается применение таких материалов для покрытий малой толщины из дорогостоящих материалов. Исследования в этом направлении можно признать перспективными и актуальными.