

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО

СОДЕРЖАНИЕ

ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени ИСЛАМА КАРИМОВА**

ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

На правах рукописи

УДК 669.018.8

АБДУКАРИМОВА СЕВАРА БОТИРОВНА

**Теоретических основы разработки технологии изготовления
скользящих контактов для электро-агрегатов**

5А320101 - «Материаловедение и технология материалов»

Кафедра: «Материаловедение»

Диссертационная работа

на соискание академической степени магистра

Руководитель:

д.т.н. Зиямухамедова У.А

Phd. Абидов А.И

Ташкент – 2017 г.

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение | 3 |
| I. Анализ свойств и области применение медно-графитовых композитов и их значение в мировой практике..... | 7 |
| 1.1. Перспективы развития получения наноматериалов на основе углерода..... | 7 |
| 1.2. Свойства и применение материалов на основе меди и его наночастиц..... | 21 |
| 1.3. Материалы для электродов-инструментов. Форма и размеры керамического фильтра воздушного компрессора..... | 24 |
| II. Исходные материалы и методика исследования..... | 35 |
| 2.1. Исходные материалы для композитов «медь-углерод» Электроды из композиционных порошковых материалов..... | 35 |
| 2.2. Методика исследование структуры и свойства композиционных материалах «медь-углерод»..... | 46 |
| 2.3. Выбор метода и установки механоактивации для получения медно графитовых композитов для электродов..... | 47 |
| 2.4. Выбор метода плазменно-искрового спекания для получения медно графитовых композитов..... | 52 |
| III. Исследование влияния условий формирования на фазовый состав, структуру и диспесность медно-графитных композита.. | 55 |
| 3.1. Получение ултрадисперсных порошков меди..... | 55 |
| 3.2. Исследование влияния режимов механоактивации на свойство Cu-C композитов..... | 57 |
| 3.3. Изучение физико-механических свойств и износостойкости медь углеродных электротехнических материалов..... | 58 |
| 3.4. Закономерности формирования новой структуры на основе Cu-C полученных методом плазменно-искрового спекания..... | 62 |
| 3.5. Технология получение композицион материалов Cu-C..... | 65 |
| Выводы..... | 67 |
| Список литературы..... | 69 |
| Приложение | |

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние развития материаловедения требует всестороннего исследования новых путей технологии и получения совершенно новых материалов целевого назначения. Это востребованно в настоящее время в соответствии с нынешним развитием отраслей экономики в нашей республике как это отмечалось и нашим первым президентом И.А.Каримовым [1] и как было отмечено нашим нынешним президентом Ш.М.Мирзиёевым в определённых им Путиях дальнейшего развития нашей республики - в «Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан в 2017-2021 годы [2]»

В настоящее время прогресс в авиакосмической, автомобильной, энергетической и транспортной областях техники в значительной степени основывается на развитии новых композиционных материалов с улучшенными механическими и электрическими свойствами.

Материалы медь-графит широко известны и используются в промышленности в качестве антифрикционных, а также для изготовления скользящих электрических контактов. Однако их основным недостатком является непродолжительный срок службы вследствие относительно низких микротвердости поверхности и износостойкости.

Углеродные материалы могут быть использованы для производства прочных и электропроводящих композиционных материалов. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, даже небольшие добавки в различные материалы могут значительно улучшить их механические и электрические характеристики. Однако для создания таких материалов требуется многостадийная и трудоёмкая работа. Углеродный материал, прежде всего, должен быть синтезирован, очищен, функционализирован и лишь затем введен в матрицу.

В связи с этим разработка новых эффективных методов металл-углеродных композиционных материалов, обеспечивающих равномерное распределение углеродных наноструктур, связанных с металлической

матрицей, является **актуальной задачей**, позволяющей получать многофункциональные материалы нового поколения.

Целью работы являлось обоснование возможности практической реализации металл-углеродных композиционных материалов, упрочненных углеродными наноструктурами, методом их непосредственного осаждения на поверхности металлических порошков, анализ структуры и свойств получаемых композитов.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Исследование возможности получения композиционных порошковых материалов на основе меди, анализ их структуры и свойств;

2. Получение компактных материалов медь-углеродные наноструктуры, изучение особенностей компактирования композиционных материалов в зависимости от формы (графит, графен, УНТ) и содержания углерода;

3. Исследование структуры, физико-механических свойств полученных композиционных материалов;

4. Анализ возможности и эффективности применения получения металломатричных композиционных порошковых материалов в различных областях техники.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Установлено влияние температуры, времени обработки, шероховатости поверхности на структурную форму углерода и кинетику роста наноструктур, образующихся на поверхности частиц порошка меди, при газофазном синтезе. Определены условия для получения композиционных порошков, содержащих в требуемой концентрации различные структурные формы углерода: графеновые слои, аморфный углерод, углеродные нановолокна.

2. Показана возможность применения метода механо-активации на поверхности медных микрочастиц без дополнительной операции нанесения катализатора. Изучено влияние параметров механоактивации на структуру композита медь-углерод.

3. Изучены основные закономерности компактирования порошкового материала, структура и физико-механические свойства компактных медь-углеродных композиционных материалов в зависимости от содержания и структурной формы углерода (УНТ, графит, графен). Показано значительное повышение комплекса свойств материала Cu-C композитов по сравнению с традиционными.

4. Изучены температурные и структурные параметры Cu-C композитов изготовленных методом плазменно-искрового спекания.

Практическая значимость работы.

1. Предложен новый метод получения композиционных медь-углеродных порошковых материалов, заключающийся в предварительной механоактивации медь-углеродных наноструктур непосредственно на поверхности микронных порошков меди, с равномерным распределением углерода в объеме матрицы.

2. Показано преимущество предварительно механоактивированных композиционных Cu-C материалов полученных методом плазменно-искрового спекания, что дает возможность их замены для ряда применений, таких как скользящие электрические контакты, антифрикционные материалы, самосмазывающиеся подшипники и др.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Метод получения композиционных порошковых материалов системы медь-углерод путем предварительного механоактивирования непосредственно на поверхности матричных микрочастиц, обеспечивающий получение равномерного распределения углеродных наноструктур и их хорошую связь с материалом матрицы;

2. Результаты исследования физико-химических процессов плазменно-искрового на структуру композиционных порошковых материалов на основе меди;

3. Результаты исследования морфологии полученных Cu-C композитов полученных методом плазменно-искрового спекания.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: «Фан ва техника тараққиётида интеллектуал ёшларнинг ўрни» “Последние достижения в области углеродных материалов” Ташкент 2016; Все Омская VI конференция молодых ученых и специалистов «Техника и технологии машиностроения», «Современные функциональные сплавы с памятью», «Разработка технологии производства инструмента, разработаемого в экстремальных условиях», Россия. 2016.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, три глав, выводов и списка литературы, содержит 76 листов, включая 19 рисунков, 9 таблицы, 80 наименований библиографических ссылок.

I. АНАЛИЗ СВОЙСТВ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕДНО-ГРАФИТОВЫХ КОМПОЗИТОВ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ В МИРОВОЙ ПРАКТИКЕ

1.1. Перспективы развития получения наноматериалов на основе углероде.

Развитие работ в области нанотехнологий и наноматериалов, системный подход к организации соответствующих научных исследований и внедрению их результатов в промышленное производство, становление nanoиндустрии как самостоятельной отрасли инновационной экономики приобретают особую значимость [3]. Влияние квантово-размерного эффекта наноструктуры на свойства вещества, развитие органических полупроводников и открытие новых форм углерода (фуллерен, углеродные нанотрубки, углеродная пена, графен) стимулировали интерес к синтезу новых углеродных нанокомпозитов с модифицированными химическими свойствами на основе полимеров, которые содержат искривленные углеродные плоскости (сферические, кольцеподобные и тубуленоподобные образования). Типы гибридизации sp^1 , sp^2 и sp^3 химических связей атомов углерода и присутствие гетероатомов предполагает возникновение новых углеродных наноструктур, которые изменяют физические и химические свойства (электрическую проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбцию, работу выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства), что обеспечивает возможность изготовления электронных устройств, сопряженных с биологическими субстанциями.

Углерод существует в твердой фазе в нескольких модификациях, свойства которых резко отличаются: графит, алмаз, карбин, лонсдейлит, фуллерен, нанотрубка. Важная особенность углерода способность образовывать цепочки -C-C-C-, которые лежат в основе высокомолекулярных соединений [3;4;5;6]. Углерод находится в 4-й группе Периодической системы и образует большое разнообразие соединений в результате

способности к гибридизации и к образованию соединений с двойными и тройными связями, в которых присутствует связь. Следствием этого является огромное количество соединений на основе С, в том числе и таких сложных, как ферменты и другие биоактивные соединения [6;7;8]. Атомы С способны образовывать химические связи с разными типами гибридизации (типы гибридизации sp^1 , sp^2 и sp^3), которые могут приводить к новым углеродным nanoобразованиям с разнообразными свойствами (электрическая проводимость, оптоэлектронные свойства, плотность, адсорбция, работа выхода электронов, электромагнитное поглощение, каталитические и сенсорные свойства) [9].

Когда хотя бы в одном измерении протяженность изучаемого объекта становится меньше 100нм ($1\text{нм} = 10^{-9}\text{м}$), его свойства становятся зависимыми от размера, а площадь поверхности оказывается одним из решающих физических параметров, что принципиально важно для корректного определения терминов, начинающихся с приставки «нано», получивших сегодня широкое распространение в самых разных разделах науки и техники. Из них самым употребляемым, безусловно, является термин «нанотехнологии». Под нанотехнологиями понимают совокупность контролируемых методов и способов синтеза, сборки, структуро и фазообразования, нанесения, удаления и модифицирования материалов, а также аппаратное, материаловедческое, метрологическое информационное обеспечение, направленное.

Перспективные наноматериалы на основе углерода на создание материалов и систем со структурными элементами, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100нм. Термин «нанотехнологии» употребляется преимущественно во множественном числе, так как в силу междисциплинарного характера области объединяет себе совокупность физических, химических и биологических методов, инструментов и технологий, а также отличается широким спектром сфер применения.

Фуллерены. В конце XX в. происходит прорыв в получении наноматериалов на основе углерода. В 1966 г. Д. Жонес была предсказана структура фуллерена C_{60} , который представляет замкнутую геометрическую фигуру, состоящую из 60 атомов углерода (рис.1.1) [10]. Позднее структура фуллерена C_{60} рассчитана квантово-химическим методом в 1973 году (Д.А. Бочвар и Е.Г.Гальперин [3]). Название «фуллерен» происходит от фамилии далекого от химии американского архитектора Фуллера, получившего в 1954 г. патент на стропильные конструкции. Он предложил строить куполообразную кровлю без опор в виде конструкций из шестиугольных и пятиугольных фрагментов, соединенных в строго определенном порядке. Молекула C_{60} в точности повторяет одну из таких конструкций. Нужно отметить, что молекула C_{60} повторяет геометрическую фигуру, которую знал еще древнегреческий математик Архимед, которую математики называют усеченным икосаэдром [12].

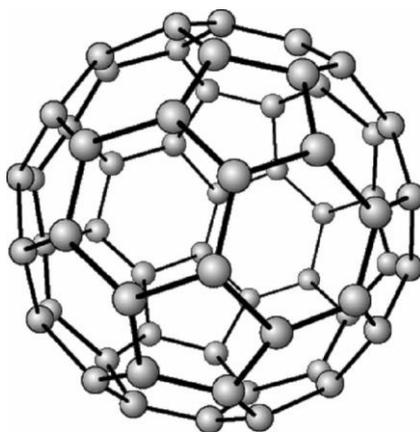


Рис. 1.1. Фуллерен C_{60}

Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} , которая характеризуется наиболее высокой симметрией (точечная группа симметрии I_h) и, как следствие, наибольшей стабильностью. Открытие молекулы, состоящей из 60 атомов углерода, явилось результатом исследований природы материи в межзвездном пространстве. При прохождении света удаленной звезды через космическое пространство его интенсивность уменьшается. Оптическое поглощение происходит вследствие поглощения и рассеяния света на межзвездной пыли, находящейся на пути распространения

света от звезды к Земле. В результате исследований выяснилось, что в ультрафиолетовом диапазоне поглощение увеличивается при длинах волн около 220 нм (что соответствует энергии квантов 5,6 эВ). Это поглощение приписывалось рассеянию света на гипотетических малых частицах графита, находящихся в межзвездной среде [12].

Исследования в области углеродных кластеров проводили также Д. Хаффман и В. Кратчмер [13]. Они с помощью электрической дуги между двумя графитовыми электродами в атмосфере гелия получили мельчайшие частицы на кварцевой пластинке. Для исследования осажденного графита применялись различные методики, такие как инфракрасная и Рамановская спектроскопия, которые способны измерять колебательные частоты молекул. Они обнаружили известные спектральные линии графита, но также и четыре дополнительные линии в ИК-диапазоне, которые относились к C_{60} . Исследователям, открывшим фуллерен, присуждена Нобелевская премия по химии за 1996 год.

В молекуле C_{60} , имеющей структуру правильного усеченного икосаэдра, атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. Так что каждый шестиугольник граничит тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, а каждый пятиугольник с пятью шестиугольниками. Валентные электроны каждого атома находятся в sp^2 -гибридизованных состояниях, сходных с состояниями электронов в графите [14]. Наряду с C_{60} повышенной стабильностью обладает также молекула C_{70} , которая содержит 70 атомов углерода и имеет форму замкнутого сфероида.

Практическое применение фуллерены находят для создания фотоприемников и оптоэлектронных устройств, алмазных и алмазоподобных пленок, лекарственных препаратов, сверхпроводящих материалов, а также в качестве красителей для копировальных машин [4]. Много внимания уделяется проблеме использования фуллеренов в медицине и фармакологии. Одна из трудностей создание водорастворимых нетоксичных соединений фуллеренов, которые могли бы вводиться в организм человека и

доставляться кровью в орган, подлежащий терапевтическому воздействию. В решении этой проблемы уже имеются успехи. Широко обсуждается идея создания противораковых медицинских препаратов на основе водорастворимых эндодральных соединений фуллеренов с радиоактивными изотопами. Разрабатываются следующие потенциальные применения фуллеренов: сверх проводник (допированный K и Rb); неметаллический ферромагнитный материал [5]; хранение газа и сепарирование газов; очистка газов [8]; топливные элементы и хранение водорода [10]; хранение радиоактивных изотопов; смазочные материалы [5].

Нанотрубки. В 1991 г. японский исследователь Иджима изучал осадок, образующийся на катоде при распылении графита в электрической дуге [15]. Его внимание привлекла не обычная структура осадка, состоящего из микроскопических нитей и волокон. Измерения, выполненные с помощью электронного микроскопа, показали, что диаметр таких нитей не превышает нескольких нанометров, а длина от одного до нескольких микрон. Л.А. Чернозатонский и М.Ю. Корнилов подтвердили результаты измерений японского ученого [16]. Разрезав трубочки вдоль продольной оси, установили, что трубки состоят из одного или нескольких слоев, каждый из которых представляет собой гексагональную сетку графита, основу которой составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода. Во всех случаях расстояние между слоями равно 0,34 нм, то есть такое же, как и между слоями в кристаллическом графите. Как правило, верхние концы трубочек закрыты многослойными полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шестиугольников и пятиугольников, напоминающих структуру половинки молекулы фуллерена.

Таким образом, была получена другая аллотропная форма углерода – углеродные нанотрубки. Стенки этих трубок сетчатые, из шестигранных ячеек, как и плоскости из атомов углерода в графите. Диаметр и длина углеродных трубок составляют 0,7-30 нм и 1-8 мкм соответственно, поэтому их назвали нанотрубками (рис.1.2). Взаимная ориентация гексагональной сетки графита и продольной оси нанотрубки определяет очень важную

структурную характеристику нанотрубки, которая получила название хиральности. Хиральность характеризуется двумя целыми числами (n,m) , которые указывают местонахождение того шестиугольника сетки, который в результате свертывания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат. Сказанное иллюстрирует, где часть гексагональной графитовой сетки, свертывание которой в цилиндр приводит к образованию однослойных нанотрубок с различной хиральностью[17].

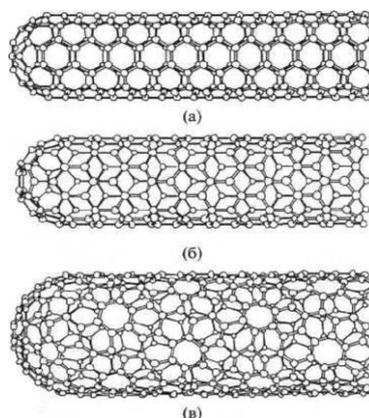


Рис. 1.2. Структуры углеродных нанотрубок (а, б, в)

Хиральность нанотрубки может быть также однозначно определена углом, образованным направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону (рис.1.3.). Есть очень много вариантов образования нанотрубок, но среди них выделяются те, в результате реализации которых не происходит искажения структуры гексагональной сетки. Этим направлениям отвечают углы $\alpha = 0$ и $\alpha = 30^\circ$, что соответствует хиральности $(n,0)$ и (n,n) . Нанотрубки типа «зиг-заг» определяются углом $\alpha=0^\circ$, что соответствует вектору $(n,m) = (n,0)$. В них связи С-С располагаются параллельно оси трубки (рис.1.3.). Структура типа «кресло» характеризуется углом $\alpha=30^\circ$, соответствующим вектору $(n,m) = (n,n)$. Эта группа трубок будет иметь С-С связи, перпендикулярные оси трубки. Индексы хиральности однослойной трубки определяют ее диаметр D:

$$D = m^2 + n^2 - mn \times \frac{3d_0}{\pi},$$

где $d_0 = 0,142$ нм – расстояние между атомами углерода в гексагональной сетке графита.

Приведенное выражение позволяет по диаметру нанотрубки определить ее хиральность. Необходимым условием получения нанотрубок является наличие катализатора (Co, Ni, Fe). Существует несколько методов синтеза углеродных нанотрубок: метод электродугового распыления графита; метод лазерной абляции; метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD); метод каталитического пиролиза углеводородов.

Метод электродугового распыления графита основан на образовании углеродных нанотрубок при термическом распылении графитового электрода в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере гелия. Атомы углерода вылетают из положительного электрода и образуют нанотрубки на отрицательном, при этом длина положительного электрода уменьшается, а на отрицательном электроде осаждается углеродный материал.

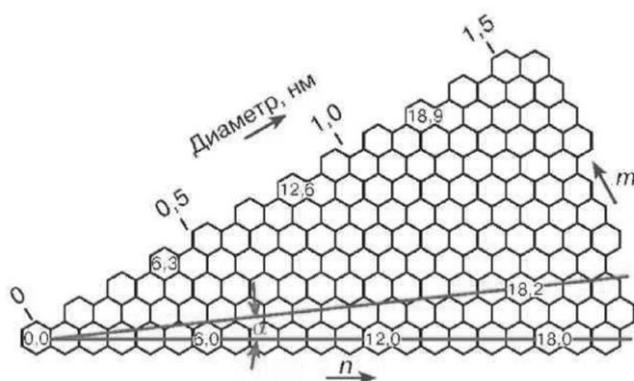


Рис.1.3. Модель образования нанотрубок различной хиральностью при свертывании в цилиндр гексагональной сетки графита

Для получения нанотрубок в центральную область положительного электрода добавляют небольшие количества кобальта, никеля или железа. На рисунке (рис.1.4.) показана схема установки для получения нанотрубок методом электродугового распыления графита. Распыление графита осуществляется при пропускании через электроды величины тока от 100 до 200А при напряжении 20В. Основная часть подводимой мощности выделялась в дуге разряда, а не в графитовом стержне. Камера заполняется гелием с давлением от 100 до 500Торр. При этом поверхность корпуса

реактора, охлаждаемого водой, покрывается продуктом испарения графита, то есть графитовой сажей. Если получаемый порошок удалить со стенок и выдержать в течение нескольких часов в кипящем толуоле, то получается темнобурая жидкость. При выпаривании ее во вращающемся испарителе получается мелкодисперсный порошок, вес которого составляет не более 10% от веса продукта. В этом способе гелий играет роль буферного газа, способствующего отводу тепла, выделяющегося при образовании углеродных нанотрубок. Опыт показывает, что оптимальное давление гелия для получения фуллеренов находится в диапазоне 100Торр, для получения нанотрубок – в диапазоне 500Торр.

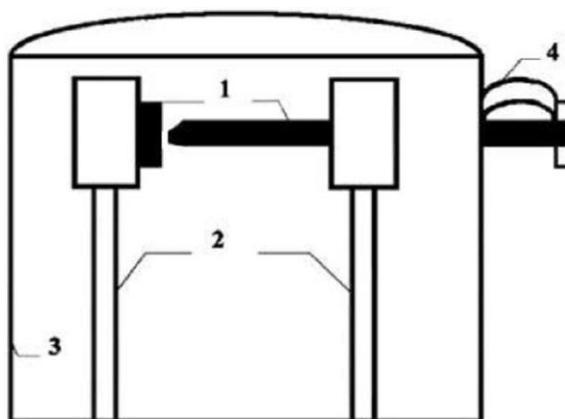


Рис. 1.4. Схема установки для получения фуллеренов и нанотрубок методом электродугового распыления графита:

1 – графитовые электроды; 2 – охлаждаемая медная шина; 3 – медный кожух, охлаждаемый водой; 4 – пружины

Одним из способов выращивания нанотрубок в дуговом разряде является метод лазерной абляции. В данном методе синтезируются нанотрубки при испарении смеси углерода и переходных металлов лазерным лучом из мишени. По сравнению с методом дугового разряда, прямое испарение позволяет обеспечить более детальный контроль условий роста, проводить длительные операции и производить нанотрубки с большим выходом годных и лучшего качества.

Фуллерены и нанотрубки могут взаимодействовать не только с себе подобными, но и друг с другом, формируя новые уникальные структуры нанотрубки, внутри которых находятся фуллерены.

Q-углероди наноалмаз. Прямое превращение углерода в алмаз при температуре окружающей среды давлений и при более низких температурах является сложной задачей с научной точки зрения с огромным технологическим значением. Конверсия углерода, один из самых распространенных материалов в земной коре, в основном драгоценный материал алмаз был бесценным. Цель ученых во всем мире в течение длительного времени. Алмаз является одним из наиболее желательных материалов с многими приложениями, начиная от абразивов, защитных покрытий, и биомедицинские приложения к превосходной алмазной электроники, фотоника и устройства отображения. Обычные виды производства включает в себя высокое давления и температуры и химическое осаждение из паровой фазы (CVD) для тонких пленок требует высоких температуры присутствия водорода. Эти требования приводят к низким объемам производства и высокой стоимости. В последнее время, другой подход к формированию наноалмазов из карбида кремния. Сообщалось, при температурах 1000°C в присутствии водорода и хлора при температуре окружающей среды давлении. Здесь показывают, что прямое преобразование углерода в алмаз может происходить в воздухе при комнатной температуре и нормальном давлении без потребности в катализаторах и водороде, чтобы стабилизировать sp^3 связи алмаза. Кроме того, ферромагнетизм в массе углерода представляет собой другую научную задачу с глубоким воздействием на магнитное хранение, датчики, обработка данных и биомедицинской приложения. Эти две сложные проблемы решаются открытием нового состояния углерода, именуемых Q-углерод в дальнейшем. Кроме того, Q-углеродные материалы имеют повышенную электропроводность (полупроводниковая и металлических природа), повышение полевой эмиссии, и супер высокой твердостью. Q-углерод образуется в результате резкого охлаждения супер переохлажденного

жидкого углерода при атмосферном давлении, установлено, что он имеет магнитные свойства, и он играет важную роль в образовании алмаза. Было высказано предположение, что жидкий углерод может существовать в виде термодинамически устойчивой фазы при высоких давлениях и температурых вблизи ядер Урана и Нептуна планеты внести свой вклад вихмагнитим. Таким образом, наши данные могут также объяснить ферромагнетизм в нашей планетарной системе и формирование природных алмазов среди других вещей. В соответствии с равновесием (P по сравнению с T) фазовой диаграммы, графит, алмаз, жидкость и пар являются термодинамически устойчивыми формами углерода.

При низких давлениях, графит превращается в пар выше около 4000К. Согласно фазовой диаграммы, синтез алмазов из жидкого углерода потребует еще более высоких температур и давлений. По мере того как графит-алмаз - жидкость углерода тройной точки происходит 5000К /12ГПа, где 1GPa=9869 атм. В настоящее время, алмазные порошки синтезируют из графита для превращения в алмаз при высоких давлениях и температурах. Графит может быть превращен в алмаз при условиях выше примерно 2000К при 6-10 ГПа с использованием катализатора, жидкий металл (железо), который используется для коммерческого синтеза алмаза. В термодинамически стабильных формах углерода, графита, алмаз, жидкость и пар, мы вводим аморфный аморфного углерода с некоторым содержанием sp^3 и суперпереохлажденного состояние жидкого углерода 0,1 это может быть достигнуто она носекундным лазерным плавлением аморфного углерода, где переохлажденного состояние при температуре около 4000К, некоторые 1000К ниже точки плавления графика пунктирная расширение 4000К на фазовой диаграмме из жидкого алмаза графита тройная точка на 5000К представляет этот суперпереохлаждение, которое по результатам закалки формирует Q-углерод при температуре немного ниже, чем 4000К.

Поскольку расплавленное состояние углерода оказывается металлическим, 1 атомы углерода могут быть полностью упакованы с плотностью массы и твердость превышающих алмаза. Путем закалки этого

супер переохлажденного состояния, мы способны образовывать Q-углерод, из которого наноалмазы, микроалмазы, и тонкие пленки формируются в зависимости от темпа кристаллизации и роста кристаллов (рисунок 1.5.).

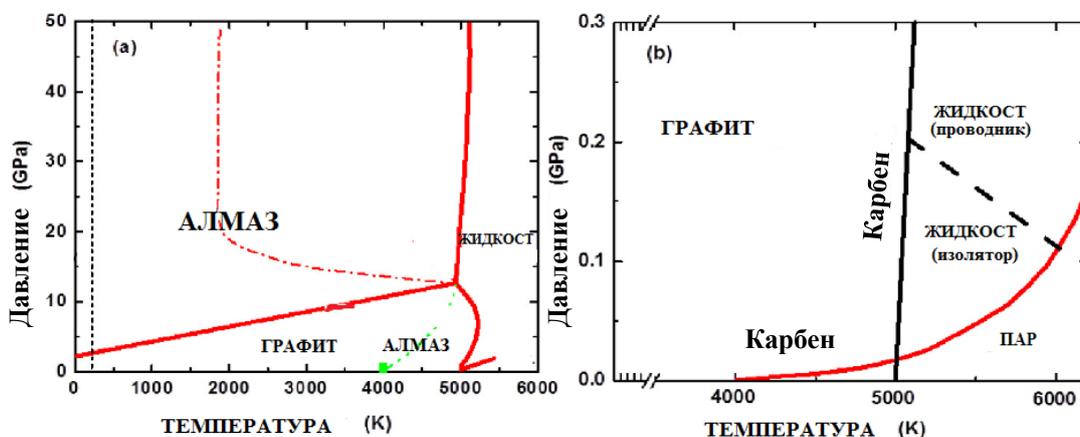


Рисунок 1.5. Фазовые состояния углерода.

Новое состояние углерода (Q-углерод) имеет очень высокую долю sp^3 -углеродных связей, остальная часть которого является sp^2 и ожидается, что обладает новыми физическими, химическими, механическими каталитическими свойствами. Наиболее интересно всего в том, что Q-углерод проявляет ферромагнетизм на уровне и выше комнатной температуры. Образование кубической фазы алмаза может произойти, если достаточно количество времени допускается для гомогенной нуклеации из Q-углерод. Подложки, которые имеют решетки планарные в соответствие с кубической решеткой алмаза, таких как медь, и сапфир, помогают в эпитаксиальном зарождении алмаза. Явление переохлаждения было широко изучено в контексте кинетики кристаллизации и контроля микроструктуры. Он стал одним из самых горячих тем в собрании MRS (Materials Research Society) в контексте импульсного лазерного отжига, легирования, и образование пересыщенного сплава кремния и германия переохлаждение в кремний и германий, по оценкам, достигает 241K и 336K, 14 соответственно.

Основное внимание в данной работе к наносекундному лазеру для плавления аморфных углеродных пленок с sp^3 фракции 20%-50% на сапфире,

стекле и полимерных подложках облучение этих пленок эксимерным импульсным лазером (длина волны 193 нм или энергия фотонов 6эВ и длительности импульса 20нс) приводит к удержанию лазерной энергии и селективного плавления аморфных углеродных пленок. Эти значения переохлаждения для аморфного углерода значительно выше чем достигается в процессе плавления кристаллического углерода.

Наши результаты показывают, что при наносекундном импульсном лазерном плавлении, аморфный углерод, можно привести в весьма переохлажденное состояние, которое может быть новое состояние Q-углерода из которого наноалмазы, микроалмазы и тонкие пленки формируется. Мы также можем создавать нано и микро пленки, которые могут быть использованы в биомедицинских целях. Q-углерод также обладает новыми свойствами, в том числе ферромагнетизмом при комнатной температуре и повышенной твердостью и полевой эмиссией [18].

Металлоуглеродные наноконпозиты. Современная электроника характеризуется стремительным технологическим прогрессом, который приводит к экспоненциальному (во времени) уменьшению размеров объектови развитию нанотехнологии. Нанотехнология имеет дело с объектами нанометровых размеров (параметр которых хотя бы в одном измерении составляет не более 100нм) и способами их получения и реализации [19]. Для развития электроники на основе нанотехнологии могут найти применение новые материалы, представляющие металлоуглеродные наноконпозиты, которые в наномасштабе являются дисперсиями неорганических веществ (размер частиц приблизительно от 1 до 100нм) в углеродной матрице, сочетающими выгодные свойства органических и неорганических веществ и раскрывающими широкие возможности для контролируемого получения разнообразных физико-химических свойств для различных применений системы с плотностью записи и хранения информации, равной 10^{12} бит/см²; металлоуглеродные наноконпозиты с регулируемым коэффициентом преломления (1,47÷1,56), высокой оптической прозрачностью в диапазоне телекоммуникационных длин волн с

низкими потерями (<0,06 дБ/см при 830 нм, <0,2 дБ/см при 1310 нм, <0,6 дБ/см при 1550 нм), высокой химической стойкостью, низкой стоимостью; создание оперативного запоминающего устройства с плотностью памяти 64 бит/мкм² [3].

Свойства металлоуглеродных нанокompозитов зависят от природы взаимодействия между фазами и строения межфазных областей, объемная доля которых может составлять приблизительно до 50%. Межфазная область обладает специфическими механическими свойствами, отличными от свойств как матрицы, так и наночастиц. В металлоуглеродных нанокompозитах поверхность наночастиц химически связана с углеродной матрицей и образует ионные и координационные связи, ограничивающие подвижность молекулярных цепей или их сегментов, и проявляет когезионные и адгезионные взаимодействия, что улучшает физико-механические и эксплуатационные свойства для металлоуглеродных нанокompозитов. Металлоуглеродные нанокompозиты характеризуются свойствами полимеров (гибкостью, упругостью, возможностью утилизации или переработки) и свойствами наночастиц неорганического материала, которые значительно отличаются по физическим и химическим свойствам как от блочного материала, так и индивидуальных атомов [20;21] (рис.1.6.).

Высокая удельная поверхность для наночастиц $\Omega = K/d\rho$ (K – безразмерный коэффициент; K=6 для сфер и кубов; ρ – плотность дисперсной фазы; d – линейный размер наночастиц) обуславливает избыточную (по сравнению с аналогичными по составу макросистемами) энергию Гельмгольца $\Delta F_s = \sigma_{12}\Omega$, где σ_{12} – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) межфазной границы «дисперсная фаза – дисперсионная среда». Величина этого избытка ΔF_s определяет интенсивность и направление процессов, протекающих в дисперсных системах.

Поэтому наночастицы далеки от термодинамического равновесия, в них могут протекать самопроизвольные процессы, ведущие к уменьшению энергии Гельмгольца F_s . В связи с этим оказываются важными и

требующими развития технологические вопросы, связанные с получением металлоуглеродных нанокompозитов с наночастицами, стабильными благодаря сильному адсорбционному и хемосорбционному взаимодействию наночастиц с углеродной матрицей, которое приводит к понижению энергии Гельмгольца [22;23].

При переходе от микро к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления и затвердевания; растворимости; давления, необходимого для перестройки кристаллической структуры; характера кинетики химических процессов, протекающих на поверхности частиц; электропроводности в результате расщепления непрерывной зоны проводимости на дискретные уровни; увеличение электромагнитного поля на поверхности; магнитные свойства изменяются от диамагнитных в парамагнитные и от ферромагнитных в наноматериалы на основе углерода суперпарамагнитные. Наличие подобных специфических свойств служит основанием для рассмотрения наноразмерного состояния вещества как пятого состояния вещества.

Для скользящих электрических контактов силовых установках электростанций для уменьшения потерь энергии требуется материал, имеющий маленький коэффициент трения и высокую проводимость. Такие технические характеристики имеют нанокompозиты на основе меди и графита.

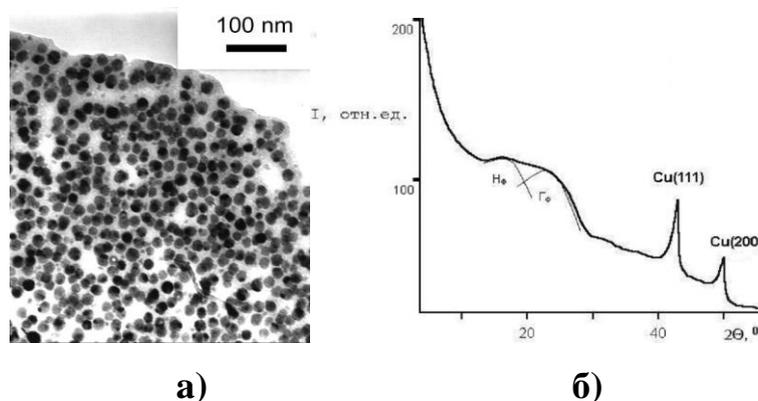


Рис. 1.6. Микрофотография метода просвечивающей электронной микроскопии (а) и спектр рентгенофазового анализа (б) нанокompозита Cu/C

Трудность в создании композита состоит в не растворимости графита в меди, которая решается в случае нанокompозитов. Создан композит медь – графит, который обладает коэффициентом трения 0,185 при постоянной нормальной нагрузке 13,5Н. Скорость износа нового композита при контакте с медью составляет от $3,2 * 10^{-6} x < \infty$ до $2 * 10^{-8} \text{мм}^3/(\text{Н.м})$ [3].

1.2. Свойствия применение материалов на основе меди и его наночастиц.

Специфические свойства наночастиц меди открывают широкие возможности для создания новых композитов для медицины, сельского хозяйства, эффективных катализаторов, сенсорных систем и др. Успехи в получении и использовании наночастиц меди в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза – от того, позволяют ли выбранный метод получать стабильные наночастицы заданного размера, в течение длительного времени сохраняющие высокую химическую и биологическую активность.

Химические способы получения наночастиц меди основаны на процессах восстановления соединений меди. В качестве восстановителей применяют: газы (H_2 , СО и др.) при повышенном давлении; более активные металлы; органические и неорганические соединения [24]. Восстановление может протекать в водных, органических средах, системах вода-масло-полимер, вода-масло ПАВ и др. На размер, морфологию, стабильность и другие характеристики получающихся наночастиц меди оказывает влияние ряд факторов (рис.1.7).

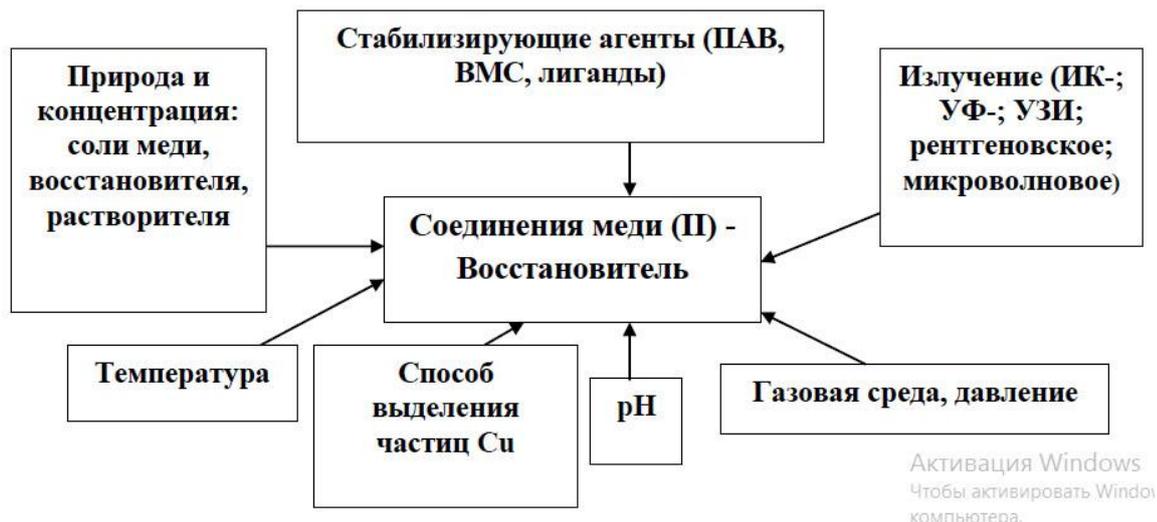


Рис. 1.7.-Параметры варьируемые при синтезе мультидисперсных частиц меди

Однако при этом применялись разные специфически подобранные условия. При этом введение добавок-комплексонатов связывало исходные ионы меди(II) в комплексные соединения (аммиакаты, ацетаты, комплексонаты и др.), что приводило к несоответствию исходной и вступающей в реакцию форм меди. Такой переход соединений меди из одной формы в другую сопровождается снижением значения реального потенциала реагирующей частицы, вплоть до изменения его знака.

При использовании в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты восстановление меди эффективно проходит даже при ее малых концентрациях [25-26]. Так, в первые минуты реакции образуется комплекс меди с аскорбиновой кислотой, который подвергается окислительно-восстановительному процессу с образованием мультидисперсных частиц меди и продуктов окисления аскорбиновой кислоты. Аскорбиновая кислота оказывает хорошее стабилизирующее действие, предохраняя наночастицы меди от окисления в течение длительного периода.

Представленные в таблице данные по синтезу наночастиц меди определенного размера (5-100нм), позволяют выделить три способа получения наночастиц меди. Первый заключается в предварительном образовании комплекса меди с восстановителем (аскорбиновая кислота,

этиленгликоль, гидразин и т.д.) и окислительно-восстановительной деструкцией комплекса с образованием наночастиц меди (2-50нм). При микроволновом или термическом воздействии происходит разрушение комплексов и образование наночастиц меди.

Второй способ заключается в подборе специфических условий для проведения реакций соответствующего комплекса меди с соответствующим восстановителем. В третьем способе применяются мицеллярные системы ПАВ. В каждом из указанных способов есть свои преимущества и недостатки. В первом способе необходима фиксированная температура проведения процесса. При ее превышении появляется вероятность окисления образующейся меди до оксидов (I) и (II). По второму способу, как правило, получаются более крупные частицы, с широким интервалом распределения по размерам (30—250нм).

Известно, что поверхность наночастиц меди обладает повышенной химической активностью и мгновенно взаимодействует с кислородом, водой, органическими соединениями и т.д. [27]. В связи с этим, наночастицы меди нуждаются в дополнительной стабилизации, которая зависит от ряда факторов: концентрации металлической фазы, химического состава среды, способа получения, присутствия лигандов-комплексообразователей.

При получении наночастиц меди, во-первых, наиболее значимым фактором является величина окислительно-восстановительного потенциала реакционно-способной формы меди, которая образуется, как правило, в результате реакций комплексообразования с различными лигандами. Во-вторых, на характер образующихся наночастиц меди (размер, форма и др.) оказывают влияние природа и концентрация восстановителя. Таким образом, можно выделить три основных химических способа получения наночастиц меди: термическая деструкция комплексов меди с восстановителями; подбор специфических условий и прекурсоров для проведения окислительно-восстановительного процесса; применение мицеллярных и других пространственно ограниченных систем в качестве нанореакторов для восстановления соединений меди.

1.3. Материалы для электродов-инструментов.

При выборе материала электрода учитывают его эрозионную стойкость, удельную электропроводимость, технологичность (возможность изготовления инструмента требуемой формы), стоимость, прочность, коррозионную стойкость, отсутствие вредных выделений под действием высоких температур при разряде [28]. Электродные материалы не должны содержать радиоактивных элементов, ртути, бериллия, мышьяка и их соединений в связи с их особой токсичностью. Уровень содержания остальных элементов и технология получения, переработки и эксплуатации материалов должны обеспечивать безопасные условия труда в соответствии с действующими санитарными нормами и правилами и другими нормативными документами [29]. Конструкция ЭИ должна быть достаточно жесткой, противостоять механическим и температурным деформациям. Суммарная деформация не должна превышать 0,3% допуска на основные размеры обрабатываемого изделия. На качество и производительность ЭЭО большое влияние оказывает материал электрода [30], который выбирается в соответствии со свойствами обрабатываемого материала и требованиями к обработке поверхности. Основными материалами для изготовления ЭИ являются графит [31], который в настоящее время используют не только для черновой, но и для чистовой обработки [32], медь, и ее сплавы, а также композиционные материалы на основе меди, табл.1.1.

Материалы на основе меди составляют основную часть применяемых электродных материалов. Наиболее часто используется электролитическая медь М1 и М2, имеющая высокую электропроводность и теплопроводность.

Величина износа электрода напрямую зависит от времени обработки, сначала изнашиваются острые кромки. С увеличением глубины прошивки максимальному износу подвергаются плоские поверхности [33]. Медные электроды могут содержать небольшие количества добавок – 0,3-0,7% Те, 1,8-2% Ве, 0,5-0,9% Сг, 0,7-1% Сд, незначительно ухудшающих

электропроводность (кроме бериллия), но повышающие эрозионную стойкость [34].

Таблица 1.1

Марки и области применения ЭИ

| Марка материала | Состав, вес. % (основные компоненты) | Область применения | Способ изготовления |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Графит ЭЭПГ (ТУ48-20-29-77) МПГ6, МПГ7 (ТУ 48-20-51-74) | Углерод >99,5% Структура: ЭЭПГ- крупнозернистая МПГ6, МПГ7 – мелко-зернистая (пористость 10-25%) | Черновая и получистовая ЭЭО штампов, прессформ и других фасонных изделия из сталей, жаропрочных и титановых сплавов | Слесарно-механический: -резанием со слесарной доводкой; -вихревым копированием; -вырезкой по программе проволокой, шаржированной алмазными зернами |
| Медь М1, М2 (ГОСТ 859-78) | Медь >99,8% | Все виды ЭЭО деталей изсталей (в том числе нарежине с малым износом)жаропрочных, твердых и титановых сплавов | Слесарно-механический, штамповка, гальванопластика |

Об износостойкости электродов-инструментов на основе меди, изготовленных методом прессования или гальванопластикой, существуют противоположные мнения. С одной стороны считается, что они имеют более высокий износ по сравнению с ЭИ, изготовленным из проката, за счет повышенной и неравномерной пористости, которая является причиной не равномерного износа ЭИ, однако, уменьшить износ ЭИ можно за счет использования так называемых гребенчатых импульсов, особенно на чистовых режимах [28]. С другой стороны, применение ЭИ из меди МП-15 с пористой структурой (15% пор) позволяет при обработке импульсами прямоугольной формы до 1,5 раз по сравнению с ЭИ из меди М1 повысить скорость съема материала детали, стойкость ЭИ также возрастает [31].

Углеродистые ЭИ нашли самое широкое применение при ЭЭО благодаря их высокой электропроводности и эрозионной стойкости, низкой стоимости, доступности приобретения их хорошей обрабатываемости. На чистовых режимах ЭЭО они несколько уступают медным ЭИ по стабильности процесса. Графит может считаться идеальным материалом для электродов. Он не плавится, асублимируется при температуре 3470°C, поэтому на него можно подавать большую мощность, что увеличит съем материала и скорость обработки. Графит обеспечивает более стабильный эрозионный процесс, позволяя получить более однородную поверхность на детали; графит также более термостабилен, чем медь, что дает большую точность изготовления детали.

При изготовлении графитового электрода можно исполнять мелкие элементы, которые невозможно выполнить на меди. Так, например, при определенных условиях можно получать глубокие узкие отверстия. Однако, из-за низкой механической прочности углеродистые ЭИ при прошивании отверстий малого диаметра и узких щелей имеют ограниченное применение [33]. Другой недостаток графитовых электродов-склонность к чрезмерному отложению углерода при длительном коротком замыкании и порче инструмента и заготовки, особенно при использовании крупнозернистого графита, табл.1.3 [34]. Величина износа электрода при обработке стали медными электродами напрямую зависит от времени обработки и силы тока [35].

Графитовые электроды ведут себя иначе-износ до определенного момента растет, затем стабилизируется, табл.1.2, рис.1.8. Графиты с медной пропиткой (25-35% меди) обладают повышенной электропроводностью, позволяют повысить плотность тока по отношению к плотности тока непропитанных графитов.

Таблица 1.2

Относительный объемный износ ЭИ из графитовых и медных материалов на прямоугольных и гребенчатых импульсах [34].

| Частота, кГц | Прямоугольные импульсы | | Гребенчатые импульсы | |
|--------------|------------------------|--------|----------------------|---------|
| | Углераграфитовые | Медные | Углераграфитовые | Медные |
| 8 | 0,6-1,0 | 15-40 | - | 0,6-1,7 |
| 22 | 3-5 | 25-45 | 0,1-0,2 | 0,8-1,2 |
| 44 | 5-18 | 30-50 | 0,2-0,3 | 0,5-1,0 |
| 66 | 15-25 | 35-55 | 0,3-0,7 | 0,8-1,3 |
| 88 | 30-40 | 40-70 | 0,8-1,3 | 1,0-1,8 |
| 200 | 40-70 | 45-90 | 1,0-1,5 | 1,5-3,0 |
| 440 | - | 90-140 | - | - |

Удельное электрическое сопротивление таких материалов 210-300 Ом*мм²/м. Материал меньше подвержен воздействию дуг и аномальных искровых разрядов. Графитовые материалы с более высоким содержанием меди получают методом порошковой металлургии. Графиты средней пропиткой менее хрупки, поддаются механической обработке и позволяют изготовить электроды с тонкими стенками или острыми углами, при обработке твердых сплавов производительность выше, а износ ниже [34].

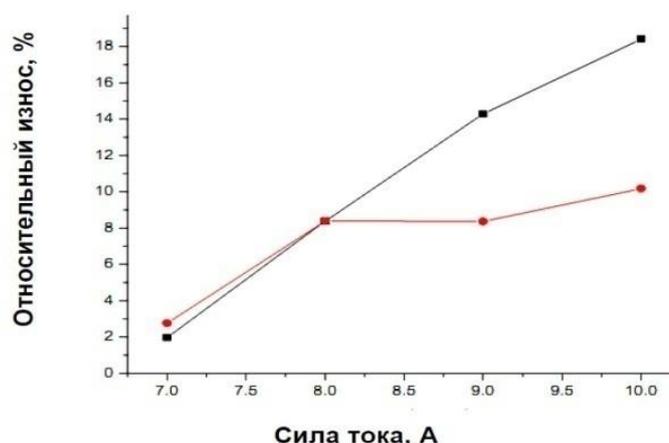


Рисунок 1.8. Относительный износ электродов из меди (■) и графита (●) при прошивке стали [35]

При обработке титанового сплава Ti6Al4V медно-графитовые электроды (инфильтрированные) обладают наиболее высокой производительностью по

сравнению с электродами известных составов графитовыми, медными, алюминиевыми, вольфрам-медными, сталью и сплавами, рис.1.9 [36].

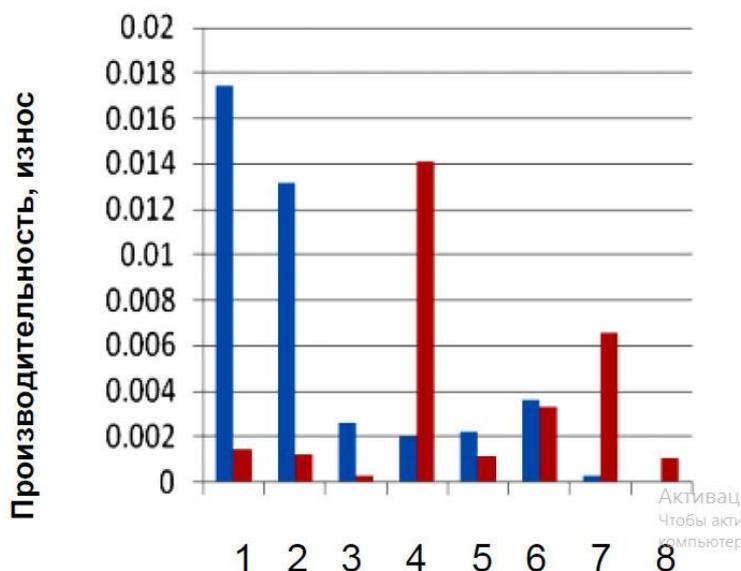


Рисунок 1.9. Производительность (левые столбцы, г/мин) и износ (правые столбцы, г/мин) электродов при обработке титанового сплава, 1 – медь-графит, 2 – графит, 3 – медь, 4 – медь-бериллий, 5 – медь-вольфрам, 6 – латунь, 7 – алюминий, 8 – сталь EN24

В исследованы свойства электродов из графита (EDM-3) с плотностью $1,8 \text{ г/см}^3$ медь-графитовые (EDM-C3) с плотностью $3,25 \text{ г/см}^3$, изготовленных методом порошковой металлургии (PocoGraphiteCo,Ltd.), и вольфрам-медных при обработке твердого сплава WCCo. Установлено, что у графитового электрода наиболее существенная производительность и лучше шероховатость поверхности, но высокий относительный износ электрода по сравнению с Poso EDM-C3 и медь-вольфрамовым, рис.1.10 [37].

Серый чугун позволяет получить стабильный эрозионный процесс в весьма узком диапазоне режимов с весьма небольшой мощностью. В этом диапазоне режимов износ чугунных электродов близок к износу медных. ЭИ из серого чугуна могут быть использованы при обработке изделий средней площади, особенно при большой серийности, так как их можно изготавливать с малыми затратами-методом литья. Улучшения электропроводности электродов из чугуна можно достичь при увеличении

содержания углерода и создания сотовой структуры графитовых включений [38].

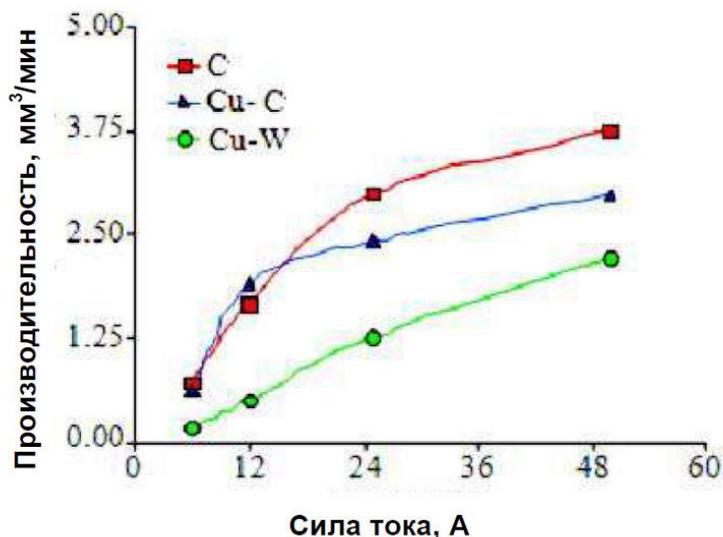


Рисунок 1.10. - Производительность электродов из графита, медь-графитовых и медь-вольфрамовых при прошивке твердого сплава WCCo

Производительность электроэрозионного процесса зависит от количества «факельной» компоненты, образующейся на поверхности электрода-инструмента. В материале с повышенным содержанием графита для электрода-инструмента образуется большее количество паровой фазы вследствие равномерного распределения тонких графитовых пластин, играющих роль теплового экрана перед микрообъемом металлической железной основы, подвергаемой воздействию электрического разряда.

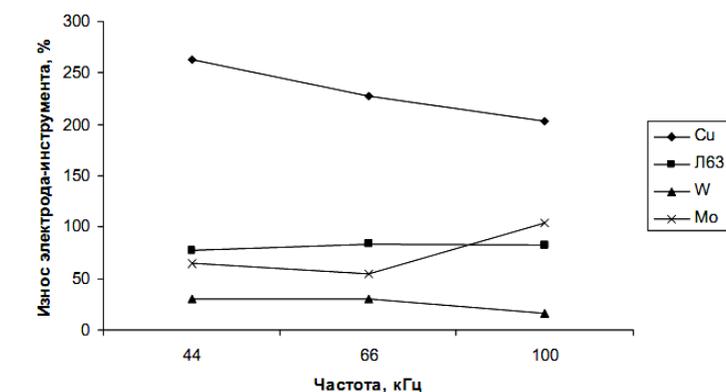
Одним из путей снижения износа электрода-инструмента является использование материалов, имеющих высокую эрозионную стойкость. Эрозионная стойкость материалов для электродов возрастает в ряду: алюминий и его сплавы, серый чугун, латунь, медь, вольфрам, графитированные материалы [28]. Однако при этом необходимо учитывать параметры обработки. Например, при обработке нержавеющей стали разными по составу электродами при разных режимах, установлено, что

электрод-инструмент из молибдена не может быть рекомендован при работе с частотами с выше 66кГц, так как происходит резкое увеличение износа электрода-инструмента одновременно со снижением производительности, рис.1.11.; у электрода-инструмента из меди на частоте 44кГц наблюдается наибольший износ, но в то же время обеспечивается высокая производительность; для всех материалов электрода-инструмента, за исключением латуни, средний режим станка оказался оптимальным, так как при частоте 66кГц без существенных изменений износа электрода-инструмента обеспечивается удовлетворительная производительность; в связи с небольшим износом и стабильной производительностью для прошивания малых отверстий желательнее использовать в качестве материала для электрода-инструмента вольфрам [39].

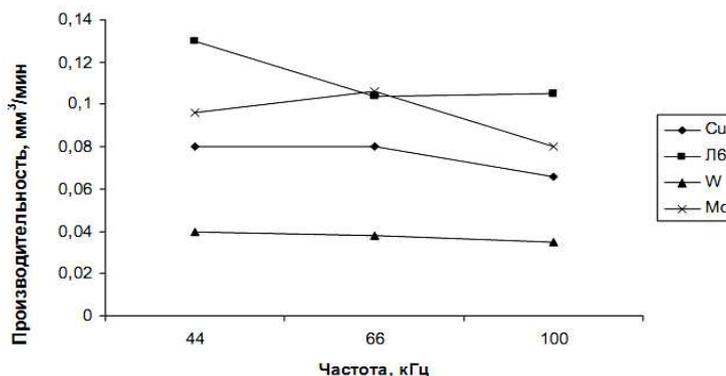
Материалы медь-графит широко известны и используются в промышленности в качестве антифрикционных и электроконтактных материалов. Однако получение медно-графитовых композитов затруднено рядом причин. Во-первых, с углеродом медь не реагирует даже при высоких температурах. В системе медь-графит практически отсутствует смачивание. Оно происходит только в тех случаях, когда металл достаточно интенсивно вступает в химическую реакцию с углеродом.

Графит с медью не взаимодействует, медь в графите не растворяется как и углерод в меди. Во-вторых, не переходные металлы, в том числе и медь, химически инертные по отношению к углероду, образуют на поверхности углеграфитатупые краевые углы ($\theta > 90^\circ$). Известно, что краевой угол жидкой меди на поверхности углеграфита при температуре 1100°C равен 140° , из-за чего медь не смачивает и не проникает в углеграфит [40;41]. Значения углов смачивания графита расплавленной медью при различных условиях приведены в таблице 1.3 [42].

Однако, медь (а чаще другие металлы) образует с углеродными формами интеркалированные соединения, например, высоко ориентированном пиролитическом графите (HOPG) при пропитке его медью обнаружены интеркалированные соединения [43].



а)



б)

Рисунок 1.11. - Зависимость износа электрода-инструмента (а) и производительности (б) при обработке изделий из материала 12Х18Н10Т от режимов генератора и материала электрода-инструмента
Физико-химическое взаимодействие в системе «медь-углеродные фазы»

Таблица 1.3.

Краевые углы смачивания графита медью.

| Температура, К | Среда | θ_c , град |
|----------------|---------|-------------------|
| 1373 | Вакуум | 157 |
| 1373 | Водород | 150 |
| 1423 | Вакуум | 170 |

При нагревании с солью меди графита также получены интеркалаты меди. Графит, интеркалированный кальцием, переходит в сверх проводящее состояние, а железо придает углеродным материалам новые свойства, например, повышение теплопроводности, электропроводности [44].

Порошковые углеродные материалы в настоящее время производятся во множестве форм. Самый распространенный для использования в порошковой металлургии является коллоидный графит.

Характеристики коллоидного графита. Коллоидный графит получают измельчением природного или искусственного чешуйчатого графита до размера менее 4 мкм и последующей обработкой в серной или азотной кислотах с целью образования окислов или солей (самые распространенные бисульфаты) графита, способных к образованию растворов с водой и органическими жидкостями. В процессе химической обработки образуются интеркалаты графита, содержащие молекулы или ионы кислот между графеновыми слоями [45].

Характеристики терморасширенного графита. Терморасширенный графит (ТРГ) получают из природного графита через стадию синтеза интеркалированного графита (ИГ). Процесс интеркалирования сводится к внедрению молекул и ионов серной кислоты в присутствии окислителя (обычно – перекиси водорода, бихромата калия, перманганата калия, азотной кислоты) между слоями кристаллической решетки графита. При этом происходит увеличение межслоевого расстояния углеродной матрицы. Распределение слоев внедренных веществ (в рассматриваемом случае – H_2SO_4) между углеродными слоями принято называть ступенями внедрения.

При первой ступени внедрения, когда достигается максимальная концентрация внедренного вещества, углеродные слои последовательно чередуются со слоями внедренного вещества. При второй ступени слоев внедренного вещества чередуются с двумя углеродными слоями, при третьей – тремя углеродными слоями и т.д. Всего ступеней внедрения может быть до 10-11 [46]. Большинство видов ИГ при быстром нагреве до высоких температур образуют терморасширенный графит. Готовый ИГ подвергают кратковременной термообработке (ударному нагреву) при температуре 900-1500°C. В процессе термического расширения ИГ воздействие продуктов деструкции внедренной серной кислоты приводит к увеличению размеров кристаллитов графита по оси с в 300-500 раз и

образованию «червеобразных» частиц ТРГ. В процессе термолиза ИГ, по достижении температур 400-600°C частицы при обретают форму «раскрытые поверхности лепестки», которая способствует максимальному удалению летучих продуктов деструкции с поверхности и незначительному – из более глубоких слоев по открывшимся порам. С ростом температуры процесс перемещается с поверхности частиц в объем, при этом происходит изменение формы частиц вплоть с образованием сотовой микроструктуры.

Удалению образующихся летучих веществ из внутреннего объема частиц ИГ предшествует образование газовых пузырей. Нарастание давления газа в них с увеличением температуры приводит к следующим деформациям графитовых слоев при тепловом ударе: образованию трещин в чешуйках (клиновидным дефектам) и скручиванию слоев. Терморасширенный графит более склонен к образованию интеркалатов металлов или оксидов металлов [47].

Схема получения может быть представлена как на рис.1.12. Получены интеркалированные щелочными металлами, платиной, никелем, кремнием, молибденом соединения графита. В работах установлено влияние внедренных путем напыления атомов благородных металлов (золото, серебро, медь) на ослабление связи между слоями графена, наиболее сильно понижает энергию связи серебро, наименее – золото; медь занимает промежуточное положение в этом ряду [48].

В работе [49;50] исследована общая текстура образца полученного карбонизацией композиции, приготовленной на основе медь содержащей целлюлозы и расширенного графита, и обнаружена дисперсная фаза кристаллитов меди в виде наночастиц металла размером 2-5нм, закрепленными преимущественно на углероде из целлюлозы. На хорошо графитовой поверхности, имеющей узкие щели между слоями графита, медь образует иногда «островки».

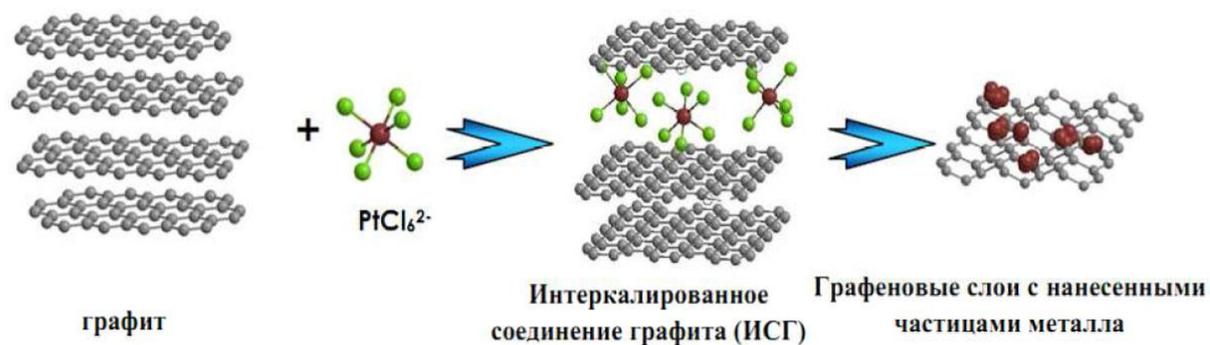


Рисунок 1.12. - Схема интеркалирования графита платиной [44]

Локализация меди во внутри плоскостном пространстве графита происходит, по-видимому, за счет дополнительного электростатического взаимодействия с электронодонорными центрами графита.

II. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1. Исходные материалы для композитов «медь-углерод»

Были проведены эксперименты для получения медно-графитовых композиционных материалов со сравнительно высокими механическими и электрическими свойствами. Различные типы и разнообразный размер частиц углеродные материалы и медный порошок использовали для каждого набора эксперимента. В частности, для первой множество экспериментов в качестве исходных материалов были использованы сферическую медный порошок (CUSP50), который с средний размер частиц 4.8-5 плотность 8,9000 г /см³, и углерод и графитового порошка (КБ-3) со средним размером 30-40nm с чистотой 99,9%. Графитовый порошок (SAMCHON PureChemicalCo.Ltd) со средним размером 23 с 99,9% чистоты и медного порошка (CUSP50), который со средним размер частиц 4.8-5, где используется для второй серии экспериментов [51].

Композиционные материалы в виде частиц медно-графитовых, которые широко используются для электрических щеток и механических подшипников были выбраны в качестве испытываемых материалов, для их механические свойства могут быть систематически контролировать изменением Cu-контента. Исходные порошки из электролитической меди (Fukuda Металлическая фольга & Порошковая Co.Ltd., Сига, Япония) и природный графит (графит Ниппон IndustriesLtd., Киото, Япония), были использованы в качестве исходных материалов, он для изготовления композиционных материалов в виде частиц. Оба порошков с желаемым содержимым были хорошо перемешанныйс предписанным количеством фенольной смолы, а затем одно основу прессованию при 294МПа при комнатной температуре. Зеленые компакты, полученные таким образом, запеченный в атмосфере азота при 600⁰С. Композиционные материалы в виде частиц, имеющих различные Cu-содержимое в диапазоне от 0 до 40% по объему (0, 7,0, 18,0 и 40,0% по объему) были сделаны I настоящего исследования, чтобы исследовали влияние Cu на механические и

электрические свойства композитов. Удельное электрическое сопротивление с фабрированным композитов резко уменьшается от 220 лкм до 2,5лкм, а объемная плотность возрастает от 2г/см³ до 6,6г/см³ с увеличением Си-контента от 0 до 40% по объему.

Для изготовления электродов из композиционных материалов использованы порошки меди ПМС-1 (ГОСТ 49-60-75), ультрадисперсный медный порошок ПМВД-0, полученный методом газофазной конденсации по ТУ 1790 – 040 –12288779– 2005, препарат сухого коллоидного графита марки С-1 (ТУ 113-08-48-63-90), материал углеродный наноструктурный «Таунит МД» (ТУ 2166-001-02069289-2007). Порошок меди смешивали с порошками тугоплавких фаз в смесителе со смещенной осью вращения в течение 4 часов. Из смесей на основе ПМС-1 на прессе П-125 прессовали образцы размером 6х6х50 мм при давлении 600 МПа, затем образцы отжигали в вакуумной печи при температуре 700⁰С и проводили повторное прессование при 600 МПа. Прессовки окончательно спекали в вакуумной печи при температуре 1070±1000⁰С, 2 часа. Плазменно-искровое спекание КМ проводили на установке «Dr. Synter SPS-1050b» в атмосфере аргона при температуре 900⁰С и давлении 30 МПа при скорости нагрева 50-80⁰/мин с выдержкой 5 мин [51].

Из смесей на основе ПМВД на прессе П-125 прессовали образцы размером 6х6х50 мм при давлении 400МПа, отжигали в водороде при температуре 380⁰С и проводили повторное прессование при 600МПа; прессовки окончательно спекали в вакуумной печи при температуре 900⁰С, 2 часа таблица 2.1.

При изготовлении спеченных медных образцов применялись стандартные технологические приемы порошковой металлургии. Образцы, приготовленные из порошков ПМС–1 и 21GSG 100/2 прессовали при давлении 400МПа и спекали в атмосфере водорода при 1100⁰С в течение 2 часов. Нанопорошки ПМВД-0 прессовали в стальных пресс-формах при давлении 50-200МПа, прессовки предварительно восстанавливали в

атмосфере осушенного водорода при температуре 380°С и затем спекали при температуре 1050°С в течение 2 часов.

Таблица 2.1.

Характеристика порошок меди

| Порошок | Гранулометрический состав, мкм | Содержание Кислорода, % | Хим. состав | Насыпная плотность, г/см³ |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Электролитический ПМС-1 | < 100- 99.5% < 71-90% < 45- 65-80% | Не более 0,2% | Cu>99.5 Fe<0.18 Sb<0.005 Pb< 0.05 | 1,25-1,9 |
| Распыленный 21GSG 100/2 | < 200- следы >160 - < 0,4 >100 остальное > 40 42-53 % | Не более 0,01% | Cu>99.35 Fe<0.2 Sb<0.1 Pb< 0.1 | 2,72-2,88 |
| Газофазно осажденный ПМВД-0 | Менее 0,150 | Более 5% | Cu>99.96 | 0,1 |

Так как частицы порошка ПМВД-0 покрыты слоем оксида CuO толщиной 5÷6нм, то при нагреве в водороде в интервале температур 230–3300°С оксид интенсивно восстанавливался и выделялся водяной пар. Образование ювенильных металлических поверхностей контакта между частицами обычно способствует активации спекания, однако выделение газов из прессовки может приводить к разрушению металлического каркаса и образованию крупных пор в металле. Поэтому, чтобы обеспечить пути для испарения воды при восстановлении поверхностных оксидов, было понижено давление прессования. Таким образом, пористость после отжига снизилась на 20-30% для всех образцов, вне зависимости от давления прессования, а после окончательного спекания предварительно восстановленных прессовок пористость понизилась [58].

Твердость была выше у менее плотных образцов, полученных при более высоких давлениях прессования, видимо из-за неполного удаления оксидных

пленок. Спеченный материал из нанодисперсного порошка меди отличался практически нулевой пористостью, на порядок более мелким зерном и, благодаря удалению примесей при отжиге, значением удельного электросопротивления на уровне справочных значений для литой меди, однако, менее технологии – требуется восстановительный отжиг, а усадка при спекании достигает до 60 %.

Таблица.2.2.

Свойства спеченных материалов из медных порошков

| Параметр | ПМС-1 | 21GSG 100/2 | ПМВД-0 |
|---------------------------------------|--------------|--------------------|---------------|
| Давление прессования, МПа | 400 | 400 | 50 |
| Пористость прессовки, % | 21 | 21 | 57 |
| Пористость спеченных образцов, % | 20 | 13 | 3 |
| Усадка, об % | 1 | 8 | 60 |
| Микротвердость, МПа | 670 | 600 | 610 |
| Средний размер зерна, мкм | 22 | 50 | 2.3 |
| Ударная вязкость, кДж | 260 | 200 | - |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 100 | 150 | - |
| Относительное электросопротивление, % | 6.7 | 0.030 | - |
| Удельное электросопротивление, Ом.м | 0,021 | 0,030 | 0,018 |
| Твердость НВ, МПа | 420 | 580 | 380 |

Медные порошки с микроразмерными частицами обладают хорошей прессуемостью, однако, пористость после спекания остается высокой – 13 - 20%. Относительно новый распыленный порошок меди для электротехнических материалов оказался менее пригоден, чем электролитический. Содержание примесей в электролитическом порошке по сравнению с распыленным, было меньше, поэтому качество срачивания частиц было лучше и прочностные свойства, не смотря на более высокую пористость, были выше, а удельное электросопротивление – меньше.

Композиционные материалы, содержащие коллоидный и терморасширенный графит были выполнены на основе электролитического

порошка ПМС-1, а содержащие «Таунит МД» на основе конденсированного нанодисперсного порошка ПМВД-0.

Исследование структурно-фазового состава углеродных фаз и спеченных композиционных материалов «медь-углеродные фазы». Структура спеченных материалов систем «медь-углеродные фазы» состоит из медной основы, пор и дисперсных частиц углеродных фаз. Микротвердость медной основы в материалах на основе электролитического порошка меди составила 730МПа, на основе нанодисперсногогазофазного-540МПа, так как он был предварительно восстановлен в водороде и содержал меньше примесей.

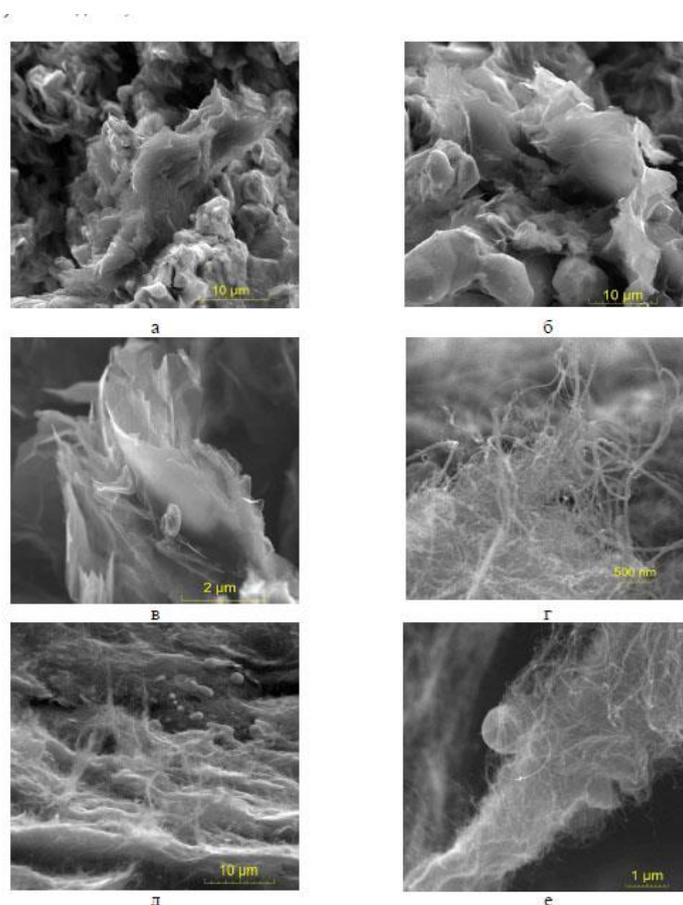


Рисунок 2.1 - Фрактограммы спеченных материалов, а - «медь-коллоидный графит», б, в -«медь-терморасширенный графит», г, д, е - «медь-углеродные нанотрубки»

В изломах спеченных материалов частицы углеродных фаз хорошо различимы, рис.2.1. В материалах, содержащих графит, видны частицы

чешуйчатого коллоидного графита, рис. 2.1а и чешуйки терморасширенного графита с хорошо различимыми «закрученными» графеновыми плоскостями, рис.2.1б,в. На изломе материала, содержащего таунит, хорошо видны тонкие углеродные нити, сохранившие исходную форму и размеры, рис.2.1г, д, е. Кроме того, на концах и на сгибах углеродных нанотрубок(УНТ) имеются нанодисперсные частицы другой фазы, отличной от УНТ, возможно, металла. В изломе видны каплеобразные и шарообразные образования меди диаметром около 1 мкм на «подложке» из таунита, рис.2.1д,е. Содержание углерода в материалах с углеродными фазами после спекания уменьшилось незначительно (примерно на 5%) от исходного, табл.2.3.

Таблица.2.3.

Содержание углерода в КМ после спекания

| | Состав | Содержание углерода,масс.% |
|--|---------------------------|-----------------------------------|
| | Медь-0,4 об.% графита С-1 | 0,095 |
| | Медь-4 об.% графита С-1 | 0,93 |
| | Медь-20 об.% графита С-1 | 4,82 |
| | Медь-0,4 об.% ТРГ | 0,090 |
| | Медь-4 об.% ТРГ | 0,91 |
| | Медь-20 об.% ТРГ | 4,73 |
| | Медь-0,8 об.% УНТ | 0,07 |
| | Медь-2,4 об.% УНТ | 0,023 |

На дифрактограмме порошка коллоидного графита С-1 присутствуют рефлексы, относящиеся к графиту и карбиду кремния, который может быть примесью природного графита-исходного материала для С-1, рис.2.2 а, табл.2.3. Межплоскостные расстояния по оси с составляют 0,672нм. Стандартная дифрактограмма, снятая в излучении $\text{Cu K}\alpha$ - излучении в режиме сканирования при скорости 2град/мин, рис.2.2б, композиции «Cu -20 об.% коллоидного графита» показывает наличие, кроме линий меди, наиболее интенсивную линию графита (002), рис.2.2 б, табл.2.4. Фиксируется также слабая линия от угла, которую можно идентифицировать как рефлексот плоскости (001) видоизмененной решетки графита. Обнаруженные рентгенофазовым анализом спеченного композиционного материала «медь -

коллоидный графит» дополнительные рефлексы соответствуют рефлексам, описанным в работе, табл.2.5. Авторами установлено образование интеркалированных соединений графита и расплавленной меди, результатом которого после выхода ионов меди из межслоевых пространств графита является гофрирование графеновых плоскостей с образованием sp^3 -связей (около 5 %), рис.2.4. Признаками образования «алмазных» связей является появление дополнительных рефлексов на дифрактограмме графитас нечетным l (001) и (003) и раздвоение некоторых существующих рефлексов (002), (004),(006). Учитывая способ предварительной обработки графита кислотами и высокую упругость паров меди, образование интеркалированных соединений с медью при предплавильной температуре, вполне вероятно. Причем, в исходном коллоидном графите признаков образования sp^3 -связей методом рентгенофазового анализа при съемке с малой скоростью не обнаружено [59].

Остальные линии, идентифицированные в статье как линии отражения от плоскостей (003), (004) и (006) при аналогичной съемке в соответствующих интервалах углов (40-43), (53-56) и (87.06-87.28) не обнаруживаются, что можно объяснить их относительно слабой интенсивностью на дифрактограммах композита с объемной долей графита всего 20 %.

Таблица 2.4

Межплоскостные расстояния спеченного порошкового материала «медь- 20 об. % графита С-1»

| Рефлекс | $2\theta, ^\circ$ | d, нм | | I отн, % |
|---------|-------------------|--------|------|----------|
| | | графит | медь | |
| 1 | 12,40 | 7,14 | | 0,450 |
| 2 | 26,70 | 3,34 | | 1,558 |
| 3 | 43,50 | | 2,08 | 100,000 |
| 4 | 50,62 | | 1,80 | 38,835 |
| 5 | 74,30 | | 1,28 | 19,517 |
| 6 | 90,00 | | 1,09 | 16,138 |
| 7 | 95,20 | | 1,04 | 7,374 |

Обнаружено ослабление интенсивности линий графита не пропорционально объемной доле, а в большей степени, причиной которого может быть сильно отражающий материал медной матрицы, который экранирует частицы графита, лежащие в слоях на глубине порядка 0,1 мм, в то время как при рентгенографировании чистого графита возможно получение отражений в более толстом слое. Тем не менее, полученные данные, табл.2.5, показывают не плохое совпадение с данными работы и качественно подтверждают результаты.

Таблица 2.5.

Межплоскостные расстояния спеченного порошкового материала «медь-20 об. % графита С-1»

| По данным | | | | | Эксперимент | | |
|-------------------------------------------|--------|-------|-----|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------|-----|
| $2\theta, ^\circ$ FeK α -излучение | I, а.у | d, нм | hkl | $2\theta, ^\circ$ в пересчете на CuK α - излучение | $2\theta, ^\circ$, CuK α - излучение | d, нм | hkl |
| ~7.7 | 0.3 | 0.7 | 001 | 12.25 | 12.4 | 0.713 | 001 |
| 16.8 | 97 | 0.336 | 002 | 26.61 | 26.54 | 0.3355 | 002 |
| 16.0 | | | | 25.35 | 24.93 | 0.357 | |

В спектрах комбинационного рассеяния всех исследованных углерод содержащих материалов обнаружены пики, характерные для углеродных фаз *G*, *D1*, 288, 860 и 2450. В спектрах образцов коллоидного графита С-1 (исходного и спеченного с медью) присутствуют сильные линии *G* и *D1*, идентифицирующие sp^2 -связи, очень слабый пик *2D*, указывающий на разупорядочение по оси графита *c*. Пик *2D* в обоих случаях не четко асимметричен и с малой интенсивностью, следовательно, имеется упорядоченность структуры, в обоих спектрах есть слабые пики *D3*, характерные для наноглерода и свидетельствующие о наличии межслоевых дефектов [60].

В структуре графита, спеченного с медью, пики *G* и *D1* становятся более широкими, что свидетельствует о появлении разупорядоченности графита.

На пике G появляется «плечо» $D2$ —так называемое «плечо дефектов», которое вместе с пиком $D1$ свидетельствует о появившихся дефектах на краях и внутри графеновых плоскостей. Кроме того, появляется слабый пик $D4$, который указывает на наличие sp^3 -связей. Не высокая интенсивность рефлексов связана с небольшой концентрацией графита в меди и, вероятно, небольшим количеством гофрированных плоскостей. Отношение интенсивностей пиков $D1/G$ в графите после спекания с медью возрастает, поэтому можно сделать заключение об уменьшении размера кристаллов.

Спектры исходного ТРГ и ТРГ, спеченного с медью, друг от друга мало отличаются. В спектре исходного ТРГ отсутствуют пики «плеча дефектов», что свидетельствует об отсутствии разупорядочения внутри графеновых плоскостей, имеется рефлекс $D4$, свидетельствующий о наличии sp^3 -связей, которые обусловлены технологией получения ТРГ (окисление функциональными группами), пик аморфного углерода отсутствует. В спектре ТРГ, спеченного с медью, наблюдается разупорядочение в графеновых плоскостях и слабый пик аморфного углерода, интенсивность линии $D1$ становится больше интенсивности линии G .

Рефлекс $D4$ сохраняется, что свидетельствует о наличии sp^3 -связей и гофрировании плоскостей. По сравнению с КР спектрами коллоидного графита рефлекс ТРГ (как в чистом виде, так и после спекания с медью) более широкие, вероятно, из-за нарушения кристалличности. В КР спектрах таунита присутствуют пики G , $2D$, $D1$, $D4$, характерные для углеродных структур. Пики G и $D1$ - не очень широкие, следовательно, можно говорить о наличии упорядоченности в структуре. Небольшой пик $D4$ показывает наличие sp^3 -связей, которые образованы атомами в областях возможных дефектов в виде 5- и 7-ми-атомных колец на графеновых плоскостях. Пик с волновым числом 485см^{-1} показывает присутствие аморфной фазы в составе УНТ. Отношение интенсивностей пиков $G/D1$ меньше 2, что является признаком многостенности УНТ [61].

После спекания с медью в спектре «Таунита» интенсивность пика $D4$, отвечающего за sp^3 -связи, не уменьшается. Отношение интенсивностей

($G/D1$) меньше 2, что свидетельствует о сохранившейся после спекания многостенности трубок. Однако интенсивности пиков G и $D1$ существенно снижаются после спекания и пики становятся очень широкими, вследствие чего «плечо» дефектов $D2$ явно выделить не удалось. Кроме того, в спектре появились новые полосы 1726 и 1399 см⁻¹, свидетельствующие об образовании кислородосодержащих групп. Исследованиями по функционализации УНТ установлено, что кислородные связи появляются в первую очередь на концах УНТ, но условия взаимодействия углерода и меди не исключают появления новых дефектов на графеновых плоскостях, поэтому пик $D4$ сохраняется.

Существенное снижение интенсивности и уширение пика G , а также слияние нескольких пиков G в интервале волновых чисел 1600-1800 см⁻¹ похоже на спектр сильно разупорядоченного графена после бомбардировки ионами аргона, этот результат может быть следствием образования дефектов в наружных графеновых слоях УНТ. Таким образом, в коллоидном графите после спекания с медью обнаружены признаки формирования интеркалированных медью соединений графита. Возможность попадания ионов меди без ее расплавления в межслоевые пространства графита обусловлена предварительной химической обработкой графита, механизм образования интеркалатов может быть представлен так: ионы кислотных остатков раздвигают графеновые слои, при нагреве удаляются в парообразной фазе, в увеличенные межслоевые пространства графита попадают ионы меди, обладающей высокой упругостью пара, образуют промежуточные комплексы или вступают в химическое соединение с кислотным остатком и восстанавливаются углеродом, мигрируют; в случае покидания ионом металла пары колец в плоскости графита, освободившиеся электроны углерода вместо слабых межслоевых образуют «алмазные» связи, которые деформируют графеновые плоскости в местах, откуда «ушел» ион металла.

Механизм интеркалирования подобен механизму каталитического синтеза алмаза с установлением особых электронных конфигураций между

ионами металла-катализатора и графитом, гофрировкой и сдвигом слоев. Роль кислотных остатков заключается в увеличении межслоевого пространства графита, так как сильную делокализацию электронов графита могут вызвать только металлы (они же и катализаторы синтеза алмаза на практике), и возможно, как анионные «магниты» для катионов металлов. Деформирование графеновых слоев при интеркалировании и после образования алмазных связей подтверждается КР спектрами, отвечающими за дефекты внутри и на краях графеновых плоскостей. До сих пор считалось, что медь в чистом виде не может быть катализатором для синтеза алмаза из графита в условиях высоких давлений и температур, однако исследования последних лет доказали, что медь способствует формированию sp^3 -связей при синтезе алмазов из аморфного или парообразного углерода, активизирует sp^3 -гибридизацию также обработка подложки медным купоросом [62].

Ионы металла, не покинувшие межслоевые пространства графита после спекания, улучшают электропроводные свойства композиционного материала «медь-графит». Изменение структуры нанотрубок при спекании может быть вызвано взаимодействием с медью. Дефектность структуры после спекания с медью становится значительно выше в графеновых слоях, по этому, можно говорить об образовании «алмазных» связей после миграции ионов меди с поверхности и из межслоевых пространств. Интеркалирование УНТ медью было обнаружено при нагревании УНТ с гидратом ацетата меди в ИК-излучении до 400°C . При этом наиболее вероятным механизмом была названа твердофазная реакция восстановления соли меди углеродом на поверхности УНТ. Визуально интеркалаты были обнаружены просвечивающей электронной микроскопией внутри и на концах УНТ как контрастные углеродному материалу фазы. В нашем случае не исключается реакция образования солей меди и восстановления их углеродом при спекании, так как технология получения УНТ включает очистку их от катализаторов кислотами.

Таким образом, установлено, что спеченный материал из нанодисперсного порошка меди отличался практически нулевой

пористостью, на порядок более мелким зерном и, благодаря удалению примесей при отжиге, значением удельного электросопротивления на уровне справочных значений для литой меди, однако, менее технологичен – требуется восстановительный отжиг, а усадка при спекании достигает 60 %.

Методами рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии обнаружено образование sp^3 -связей, являющихся признаками образования интеркалирования медь коллоидного и терморасширенного графита при твердофазном спекании с порошком меди.

На основании данных спектров КР и электронной микроскопии обнаружены признаки разупорядочения графеновых поверхностей УНТ после спекания с медью. Полученные результаты описаны в [63]. На основании анализа условий получения углеродных материалов, условий спекания и данных других исследователей, предложен механизм интеркалирования медью углеродных структур при твердофазном спекании с медью, заключающийся в размещении ионов меди между плоскостями графита либо в результате образования и последующего восстановления углеродом химического соединения меди с кислотным остатком, либо в результате испарения меди в увеличенное межплоскостное пространство графита.

2.2. Методика исследование структуры и свойства композиционных материалах «медь-углерод»

Методика измерения плотности. Объемную плотность спеченных композитов измеряли методом погружения в воду (архимедовым методом) с помощью METTLER Toledo AG-204 с использованием разного баланса и учета температурного влияния на плотность воды. Максимально достижимые плотности, основанные на правиле смеси.

Методика измерения твердости. Твердость спеченных образцов измеряли с помощью пресса микротвердомера Виккерса (ММТ-Х3А). Этот метод испытаний заключается в том, чтобы вставлять испытуемый материал

в алмазный индентор в форме правой пирамиды с квадратным основанием и углом 136 градусов между противоположными гранями, подверженными различным нагрузкам. Две диагонали углубления, оставленные на поверхности материала после снятия нагрузки, являются достижениями в области спекания науки и технологии.

Методика измерения электросопротивления. Удельное электросопротивление образцов измеряли с использованием высокоэффективной системы холлов (HL 550OPC). Измерение Холла, проводимое в присутствии магнитного поля, дает плотность носителей листа и плотность объемных носителей, если известна толщина проводящего слоя образца. Напряжение Холла для толстых сильно легированных образцов может быть довольно небольшим (порядка микровольт).

Методика проведения сканирующей электронной микроскоп. Морфология поверхности образцов, отполированная до алмазной пасты, определялась с помощью оптической микроскопии (Nikon L150), оснащенной цифровой камерой Nikon Digital Sight DS-U1 и Сканирующей электронной микроскопии (JSM-6500F, Япония) и химического состава меди и углерода образцов.

2.3. Выбор метода и установки механоактивации для получения медно графитовых композитов для электродов

Деформационные процессы при диспергировании и процессы структурообразования (в известной степени противоположные друг другу) изучаются во времени. Поэтому кинетические закономерности здесь являются доминирующими [64].

Общими задачами, определяющими дальнейший технический прогресс в технологии производства наноматериалов для композиционных материалов на основе физико-химической механики можно считать:

- увеличение физико-химической активности веществ на поверхности раздела фаз;
- достижение максимальной гомогенности (однородности) перерабатываемых смесей, особенно при смешении и уплотнении многокомпонентных систем;
- соблюдение принципа минимальной энергоёмкости всех технологических процессов;
- повышение интенсификации процессов с целью резкого сокращения их продолжительности (увлечение производства).

Термин - физико-химическая механика, или иначе говоря "активационно-технологическая механика" (АТМ) является синтезом трех понятий: "активация", "технология" и "механика" [64].

Активация означает в данном случае возбуждение молекул, атомов, приведение последних в состояние, в котором они легко вступают в химическую реакцию.

Таким образом, можно сформулировать следующее общее определение термина "активационно - технологическая механика" (АТМ). АТМ порошковых материалов – это совокупность научных принципов, положенных в основу технологических процессов, оптимально сочетающих механические воздействия на компоненты композита и методы их физико-химической активации (поверхностной, объемной, комбинированной).

Основными принципами выбора АТМ являются физический и экономический.

Физический принцип можно выразить неравенством:

$$E_{стр} > E_{в.с},$$

где E – энергия связи структурных элементов асфальтобетона;

E — энергия факторов внешней среды.

Экономический принцип выражается с помощью равенства

$$E_{ак} + E_{мех} = E_{сmp},$$

где $E_{ак}$ – энергия, затрачиваемая на активацию компонентов КПМ;

$E_{мех}$ – энергия механического воздействия на гетерокомпозиционную смесь.

Экономический принцип заключается в соблюдении адекватности затрат энергии на активацию компонентов и механических воздействий на композиционную смесь требуемой $E_{сmp}$, определяемой заданным режимом эксплуатации материалов.

Отсюда следует, в частности, что, когда $E_{мех} = \text{const}$, затраты на активацию компонентов КПМ с помощью электронно-ионной технологии должны быть оптимизированы по условиям эксплуатационного режима работы материалов и покрытий.

Таким образом, можно констатировать, что под активацией компонентов понимается любое воздействие, способствующее увеличению их химической активности независимо от вида энергии, подводимой к активизируемому объекту.

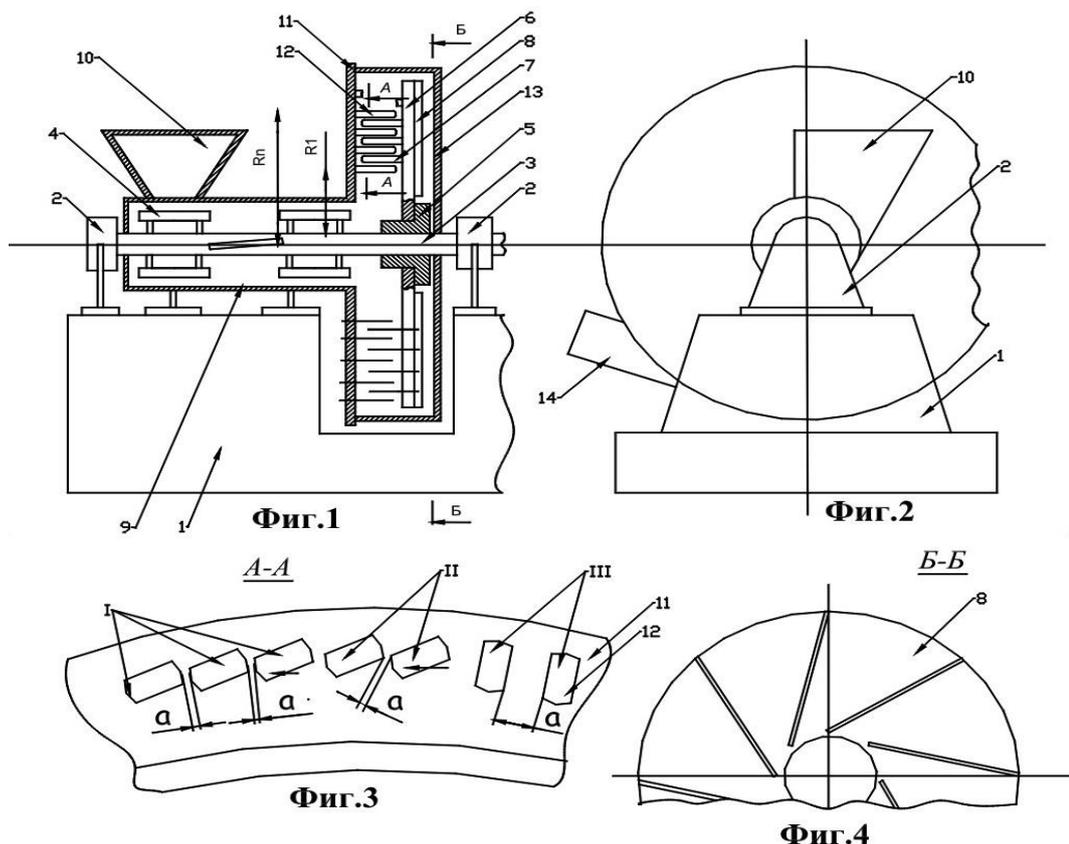
Процесс формирования прочной структуры КПМ осуществляется на следующих трех технологических этапах. На первом из них (активация) создаются ненасыщенные химические связи компонентов композиций до их механического объединения друг с другом; на втором (перемешивание) образуются прочные первоначальные адгезионные контакты между компонентами за счет интенсивного структурообразования на поверхности частиц компонентов композиции материалов; на третьем (уплотнение) происходит окончательное формирование структуры монолита за счет механических воздействий.

Основной задачей реализации АТМ является получение КМ, обладающих структурой длительной стабильностью. Это и предопределяет необходимость соответствующего метрологического обеспечения контроля качества не только отдельных компонентов КМ и их смеси, но и готовой продукции композитных материалов.

Анализ методов измельчения и конструкций установок различного назначения показал, что для получения высокодисперсных активированных порошков необходима разработка нового метода, сочетающего в себе различные вариации отдельных методов и соответственно конструкций установок для измельчения материалов. Для этого была усовершенствована и создана установка – дисмембратор (рис.2.2), сочетающая в себе конструкции машин на основе ударно-раскалывающих и истирающих способов.

Конструкция дисмембратора включает в себя следующие элементы: 1-станину устройства, 2-кронштейн, в которых закреплён диск 6 с смонтированными на нём пальцами 7 и вентиляционным диском 8, обеспечивающим при вращении диска центробежный поток воздуха.

На станине 1 закреплена также полая труба 9 с загрузочным бункером 10, предназначенная для предварительного измельчения загруженного материала вращающимися билами 4. Наполю трубе 9 закреплён диск 11 с концентрично в несколько рядов установленными специальными пальцами 12, имеющими возможность плавно изменять зазор между собой в зависимости от необходимой степени измельчения материала. Зазор между специальными пальцами регулируется поворотом их вокруг собственной оси. Зону измельчения (вращающийся диск 6 с пальцами 7 и неподвижный диск 11 с пальцами 12 закрывает кожух 13, снабжённый выходным патрубком 14).



1 – станина; 2– кронштейн; 3– вал; 4– вращающийся бил; 5,13– кожух; 6– диск; 7,12– пальцы; 8– диск вентиляционный; 9– труба; 10– бункер; 11– диск; 14– патрубок выходной.

Рис.2.2. Схема дисмембраторного механоактиватора ударно-раскалывающего-истирающего принципа действия

Пальцы на неподвижном диске 11 настраиваются (зазор между ними) в зависимости от крупности композита, его жёсткости и необходимой степени помола, что указывает на универсальность установки и поэтому отсутствие необходимости в наличии различных конструкции установки так же отпадает необходимость в просеивающей сетке, роль которой выполняют ряд пальцев подвижного диска.

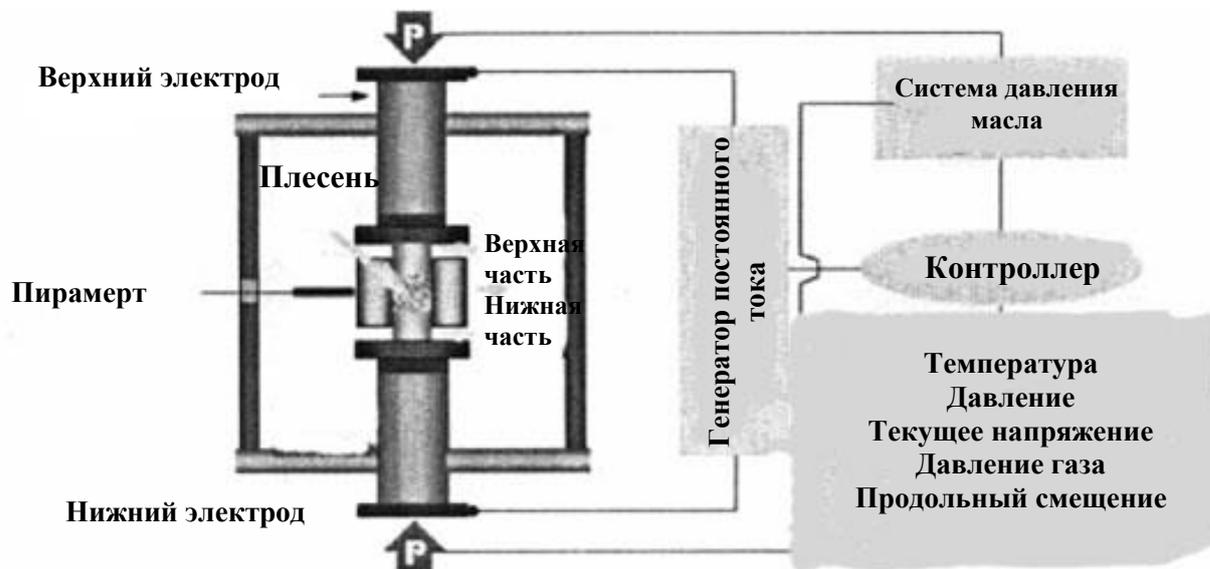
Дисмембратор работает следующим образом: в бункер работающей установки непрерывно засыпается материал (крупность до 15 мм) и далее, попадая в полую трубу 9, предварительно измельчается под действием

ударных сил вращающихся бил 4 вала 3, при этом материал непрерывно перемещается в направлении неподвижного и вращающихся дисков, в зоне которых происходит измельчение материала.

При этом, по мере измельчения, материал проходит путь от центра до периферии дисков, выгружается через патрубок 14, используя собственные и воздушные центробежные силы, возникающие при работе дисмембратора.

2.4. Выбор метода плазменно-искрового спекания для получения медно графитовых композитов

Консолидация всех полученных порошков проводилась с использованием метода плазменно-искрового спекания ой (SPS) (Dr. Sinter 1030, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. и Япония). Принципиальная схема аппарата для плазменно-искрового спекания показана на рис.1. В первом и втором опытах использовали различное весовое соотношение порошков меди и графита (количество будет описано ниже). Смесь порошков меди и графита была заполнена внутри формы диаметром 20 мм, а углеродная бумага использовалась для отделения порошков от верхних и нижних пуансонов. Общее количество порошка составляло 8-10 граммов. При уплотнении порошков при спекании искровой плазмы скорость нагрева составляла 200°C/мин, а давление составляло 40 МПа, соответственно. Образцы были разделены на группы, зависящие от состава порошка, и спекание проводилось при разных температурах в интервале 750-900°C соответственно в течение 5 минут в атмосфере газообразного Ar-4% H₂. Полученные образцы композитов из меди графита имеют диаметр приблизительно 20 мм и толщину 4 мм. Суммирует различные образцы углерод-графита, синтезированные SPS, и условия спекания (температура, время выдержки и давление) показаны в рис 2.3 [52].



2.3.рис. Схематическая схема плазменно-искрового спекания

Медно-графитовый композит характеризовался механическими, электрическими и структурными свойствами. Влияние термической обработки и состава порошков на механические свойства композитов было изучено путем измерения электросопротивления, объемной плотности и микротвердости образцов. Величины микротвердости каждого полированного образца измеряли 5 раз с помощью микротвердомера Виккерса (ММТ-Х3А), и среднее значение было получено для каждого образца. Этот метод испытаний заключается в том, чтобы вставлять испытуемый материал в алмазный индентор в форме правой пирамиды с квадратным основанием и углом 136 градусов между противоположными гранями, подверженными различным нагрузкам. Две диагонали углубления, оставленные на поверхности материала после снятия нагрузки, являются достижениями в области спекания науки и технологии.

Изготовление медно-графитовых композитов методом плазменно-искрового спекания, измеренных с помощью микроскопа, и их среднее значение. Объемную плотность спеченных композитов измеряли методом погружения в воду (архимедовым методом) с помощью METTLER Toledo AG-204 с использованием разного баланса и учета температурного влияния

на плотность воды. Максимально достижимые плотности, основанные на правиле смеси. Удельное электросопротивление образцов измеряли с использованием высокоэффективной системы холлов (HL 550OPC). Измерение Холла, проводимое в присутствии магнитного поля, дает плотность носителей листа и плотность объемных носителей, если известна толщина проводящего слоя образца. Напряжение Холла для толстых сильно легированных образцов может быть довольно небольшим (порядка микровольт). При измерении использовались четыре провода, соединенные с четырьмя омическими контактами на образце. Важно использовать одну и ту же партию провода для всех четырех проводов, и все четыре омических контакта должны состоять из одного и того же материала, чтобы минимизировать термоэлектрические эффекты. Данные по удельному сопротивлению были получены с использованием стандартного расчёта. Морфология поверхности образцов, отполированная до алмазной пасты, определялась с помощью оптической микроскопии (Nikon L150), оснащенной цифровой камерой Nikon Digital Sight DS-U1 и Сканирующей электронной микроскопии (JSM-6500F, Япония) и химического состава меди и углерода образцов [52].

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ДИСПЕКСНОСТЬ МЕДНО-ГРАФИТНЫХ КОМПОЗИТА.

3.1. Получение ультрадисперсных порошков меди.

Ультрадисперсные металлические порошки находят широкое применение в технологиях композиционных материалов [65] и порошковой металлургии. В настоящее время одним из перспективных методов получения таких порошков является электролиз в нестационарных электрогидродинамических условиях. Ранее сообщалось, что за счет варьирования состава электролита и режимов электролиза возможно получение ультрадисперсных и наноразмерных порошков меди. Было установлено, что факторами, влияющими на гранулометрический состав и морфологию частиц электролитических порошков, влияют плотность тока, использование вибрирующего катода, импульсного режима электролиза и состав используемого электролита. Перспективными являются электролиты, формирующие за счет анодного растворения меди в кислых аммиачных электролитах, содержащих добавки водорастворимых полимеров, полиакриамида и поливинилпирролидона. Большое количество сочетаний различных уровней этих факторов создает проблемы выбора оптимальных условий получения порошков. Возможны разные подходы к решению этих проблем, например, планирование эксперимента [66;67;68].

Однако, эффективность применения методов планирования эксперимента будет тем выше, чем выше значимость отобранных факторов. Другим способом оптимизации условий получения порошков является изучение последовательности стадий формирования кристаллических зародышей частиц получаемых порошков. Для этого могут быть использована совокупность методов, включающая электрохимические методы совместно с методами микроскопии поверхности электрода. В настоящей работе рассмотрены возможности применения такого подхода к выбору условий получения порошков.

Для изучения кинетики электрокристаллизации использовали совместное применение метода хронопотенциометрии и поляризационных зависимостей процесса в инверсионном импульсном режиме поляризации. В исследуемом электролите накопления получали катодную хронопотенциограмму процесса восстановления ионов меди при 15 mA/cm^2 . Время получения хронопотенциограмм составляло 6 мин. После этого на поверхности с полученным осадком проводили измерения с помощью датчика прижимной конструкции, заполненного фоновым электролитом, имевшим такое же содержание хлорида аммония и добавки водорастворимого полимера. Режим поляризации включал импульс анодного тока величиной $0,24 \text{ mA}$ длительностью $1,5 \text{ c}$ и последующие катодные импульсы тока с равномерно возрастающей амплитудой от $0,08$ до $0,024 \text{ mA}$, чередующиеся с паузами.

Длительность импульса составляла $0,05 \text{ c}$, паузы $0,3 \text{ c}$. Полученные поляризационные зависимости обрабатывали для сравнения в полулогарифмических координатах и координатах фазового перенапряжения, соответствующих лимитирующим стадиям образования двумерных ($\lg j - 1/\eta$) и трехмерных зародышей ($\lg j - 1/\eta^2$), после чего проводилось сравнение погрешности аппроксимации для всех видов критериальных координат. Для исследований микрорельефа поверхности использовали атомную силовую микроскопию, выполненную с использованием атомно-силового микроскопа Solver HV. Спецификой исследуемой поверхности является развитый нерегулярный рельеф сперепадом высот, достигающих нескольких микрометров. Для получения наиболее точного результата в указанных условиях приняты следующие параметры сканирования: режим сканирования колебательный полуконтактный; скорость сканирования низкая, время сканирования из ображения составляет 60 мин; использованы достаточно жесткие зонды (значение силовой константы составляет $\approx 34 \text{ N/m}$) со специальной формой иглы, позволяющей более точно получать форму высоких структур на поверхности. Электроосаждение проводили на поверхность титана, предварительно подготовленную методом

оксидирования (ТОКС) и электрополирования (ТП). В электролит дополнительно вводили добавку водорастворимого полимера, полиакриламида (ПАА) [69].

3.2. Исследование влияния режимов механоактивации на свойство Cu-C композитов

Дисмембраторный активатор (рис.2.2) работает с постоянной скоростью $n=3000$ об/мин. Для установления оптимального режима нами проводились эксперименты по активации Cu-C композитов. Для активации их поверхности выбирали истирающий принцип установки при различных нагрузках, то есть коэффициентах заполнения $K = 0,25-0,05; 0,50$. Зазор между пальцами ротора и статора дисмембратора составил 0,2 мм.

При этом следует отметить, что результаты механоактивации зависят от основных режимов работы дисмембраторной установки. Зазор между рабочими дисками изменяется от 0,1 до 1мм и коэффициент заполнения может быть разным от 0,1 до 0.9 в зависимости от объёма обрабатываемой массы. Варьируя этими параметрами установки можно получить разные фракционные составы в зависимости от времени обработки на дисмембраторе. Причём, чем больше коэффициент заполнения и дольше время обработки, тем меньше размер механоактивированных частиц при постоянном зазоре между рабочими дисками.

Отыскать наиболее оптимальные режимы на этой установке достаточно сложно и трудоёмко. Поэтому мы исходили из того, что наиболее эффективные режимы установки как по энергетическим, так и по трудовым затратам, прежде всего определяется величиной рабочего зазора равной 2-5 мм.

Таким образом, из анализа полученных результатов исследования нами установлены оптимальные нагрузочно-временные режимы механоактивации: $k=0,25-0,50$; $t=1-5$ мин., с реализацией ударно-истирающего эффекта, которое позволяет обнажение поверхности частиц при незначительном изменении их гранулометрического состава.

Наиболее оптимальные результаты как с точки зрения механоактивации, так и с позиции трудо- и энергозатрат наблюдается при меньших коэффициентах заполнения 0,25-0,50. При большом коэффициенте заполнения 0,75, хотя наблюдается дальнейшее увеличение степени активации компонентов композиции, требуются огромные энерго- и трудозатраты. Кроме того, наблюдается значительное нагревание установки, требующее остановки на охлаждение.

3.3. Изучение физико-механических свойств и износостойкости медь углеродных электротехнических материалов.

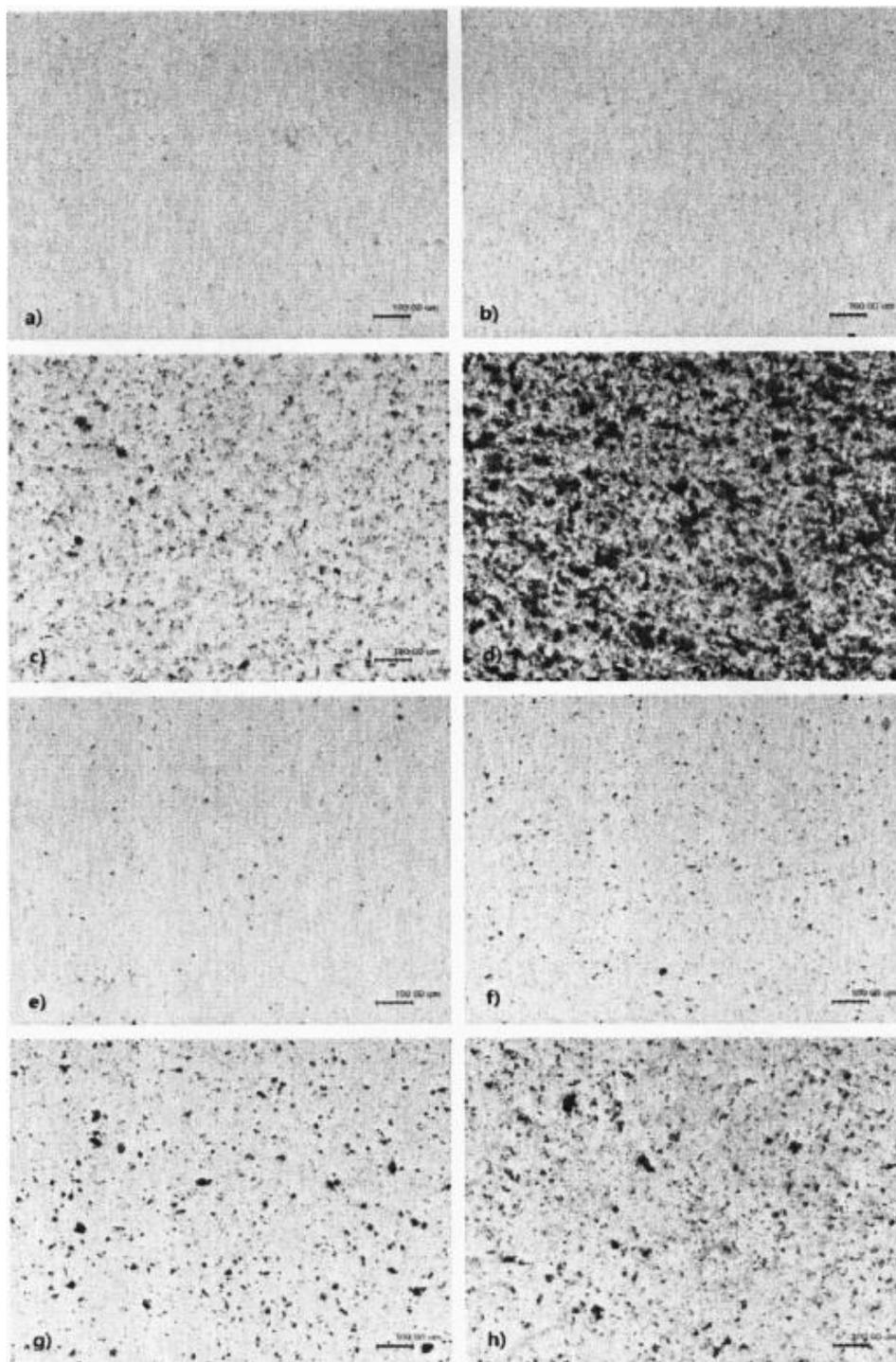
Медно-графитовые композиты были получены с использованием графита и меди при разных температурах. Использовались два типа графита с различным составом, морфологией и размером зерна: порошок углерода и графита (КВ-3) со средним размером 30-40 нм и графитовый порошок 600 меш со средним размером 23 мкм. Различия в морфологической структуре и распределении графитовых частиц при различном составе показаны на рис.3.1.(а)-(е). Изображения полученных структур показывают распределение графита на медном композите, где более темные участки представляют собой более высокое содержание графита, а желтые области - более высокое содержание меди.

Поскольку внешний вид полученного медно-графитового композита под изображением оптического микроскопа показан на рис. 3.1. (а) - (б) и (е) - (д)). На этих изображениях показано распространение графита для каждой медно-графитовой композиции, спеченной при температуре 850 ° С. Распространение графита представлено в виде темной области и не имеет сильной корреляции для распределения порошка графита с различными размерами частиц. В частности, наблюдался карбогенитный порошок 600 меш со средним размером 23 мкм (см. рис.3.1. (с)) по сравнению с порошком углерод-графит (КВ-3) со средним размером 30-40 нм (см.), Где каждый образец имеет одинаковое содержание 98 мас. %: 2 мас. %. Во всех случаях

дисперсия графита в структуре меди была однородной, за исключением мелких агломератов, как для 0,5 мас.%, Так и для содержания графита (см. Рис.3.1. (ab) и (ef)). Вероятно, это вызвано равномерным перемешиванием Порошок во время процесса измельчения в шаровой мельнице. Наибольшее различие наблюдалось при увеличении содержания графита до 4 мас.%. В образцах, например, с содержанием 4% по весу углеродного графитового порошка (KB-3) со средним размером 30-40 нм наблюдалось накопление крупногабаритных (~ 120 мксек) графитовых агломераций (рис. 3.1. (d)), Графитовый порошок со средним размером 23 мкм, агломераты наблюдались реже (рис.3.1. (h)), а их размер также был меньше (50 м).

Вероятно, большая агломерация графита с равномерным распределением в объеме меди улучшает механические свойства, то есть делает хорошую твердую смазку и уменьшает коэффициент трения и скорость износа поверхности материала [66;67;68]. Фактически, количество и размер агломераций в композиции напрямую связаны с содержанием графита и его размером порошка. Возможным объяснением агломерированной структуры графита может быть тот факт, что размер мелких частиц графита приводит к нерегулярному растворению графита в матрице Cu и, вероятно, окажет отрицательное влияние на механические свойства. Следовательно, их электрические свойства также сильно уменьшаются с типом графитового композита [69;70].

Таблица 3.1. Микротвердость, объемная плотность образцов из медного графита с различным составом графита. Образцы спекали спеканием искровой плазмы при 750 ° C, 800 ° C, 850 ° C и 900 ° C в течение 5 минут в проточной атмосфере газа Ar-4% H₂ при давлении 40 МПа соответственно.



3.1.рис. Репрезентативные оптические изображения спеченных образцов:

для меди и KB-3 композита из углеродного графита при $T=850^{\circ}\text{C}$: (a) Cu-C&Gr0.5; (b)Cu-C&Gr1; (c)Cu-C&Gr2; (d)Cu-C&Gr4; для медного и 600 графитового композита при $T=850^{\circ}\text{C}$: (e) Cu-Gr0.5; (f) Cu-Gr1; (g) Cu-Gr2; (h) Cu-Gr4.

Таблица.3.1.

Объемная плотность микроручности образцов графита из меди с различным составом графитовых образцов спеченных спеканием искровой плазмы при 750°C, 800°C, 850°C и 900°C в течение 5 минут под проточной газовой атмосферой Ar-4%Н₂ при давлении соответственно 40МПа

| КВ-3 углерод & графит | Механический свойства | | | Сэмплэйт 600 сетка графита | Механический свойства | | |
|-----------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| | Объемная плотность, (g/cm ³) | Удельное сопротивление *10' | Твердость, (HV) | | Объемная плотность, (g/cm ³) | Удельное сопротивление *10' | Твердость, (HV) |
| Cu-C&1 | 8.267 | 1.901 | 80.94 | Cu-C&1 | 8.430 | 2.017 | 75.58 |
| Cu-C&1 | 8.289 | 2.003 | 83,44 | Cu-C&1 | 8.417 | 2.0 | 70 84 |
| Cu-C&2 | 7.308 | 1.921 | 49.28 | Cu-C&2 | 8,029 | 1.906 | 77.9 |
| Cu-C&2 | 7.347 | 1.907 | 53.78 | Cu-C&2 | 8,036 | 2 0 | 76.64 |
| Cu-C&2 | 7.384 | 1.961 | 46,3 | Cu-C&2 | 8.048 | 1.909 | 75.62 |
| Cu-C&2 | 7.45 | 1 908 | 52.38 | Cu-C&2 | 8.046 | 1.959 | 75.4 |
| Cu-C&4 | 6.059 | 1.445 | 33.08 | Cu-C&4 | 7.730 | 1.983 | 65.4 |
| Cu-C&4 | 6.135 | 1.454 | 33.04 | Cu-C&4 | 7.749 | 1.894 | 74.5 |
| Cu-C&4 | 6.171 | 1.439 | 35.66 | Cu-C&4 | 7.780 | 1.917 | 75,76 |
| Cu-C&4 | 6.212 | 1 481 | 36,36 | Cu-C&4 | 7.781 | 1,962 | 75,92 |

Средняя плотность получаемого медного графитового композита с содержанием карбофитного порошка (КВ-3) со средним размером частиц 30-40 нм, определяемым методом погружения в воду, составила таблицу 3.1: 8.26 г/см³, 7.30 г / см³ и 6.13 г / См³ для 1%, 2% и 4% соответственно. Измеренные средние плотности для 1%, 2% и 4% содержания графитового порошка 600 меш с размером 23 мм равны 8.43г / см³, 8,02г / см³ и 7.74 г / см³ соответственно.

3.4. Закономерности формирования новой структуры на основе Cu-C полученных методом плазменно-искрового спекания

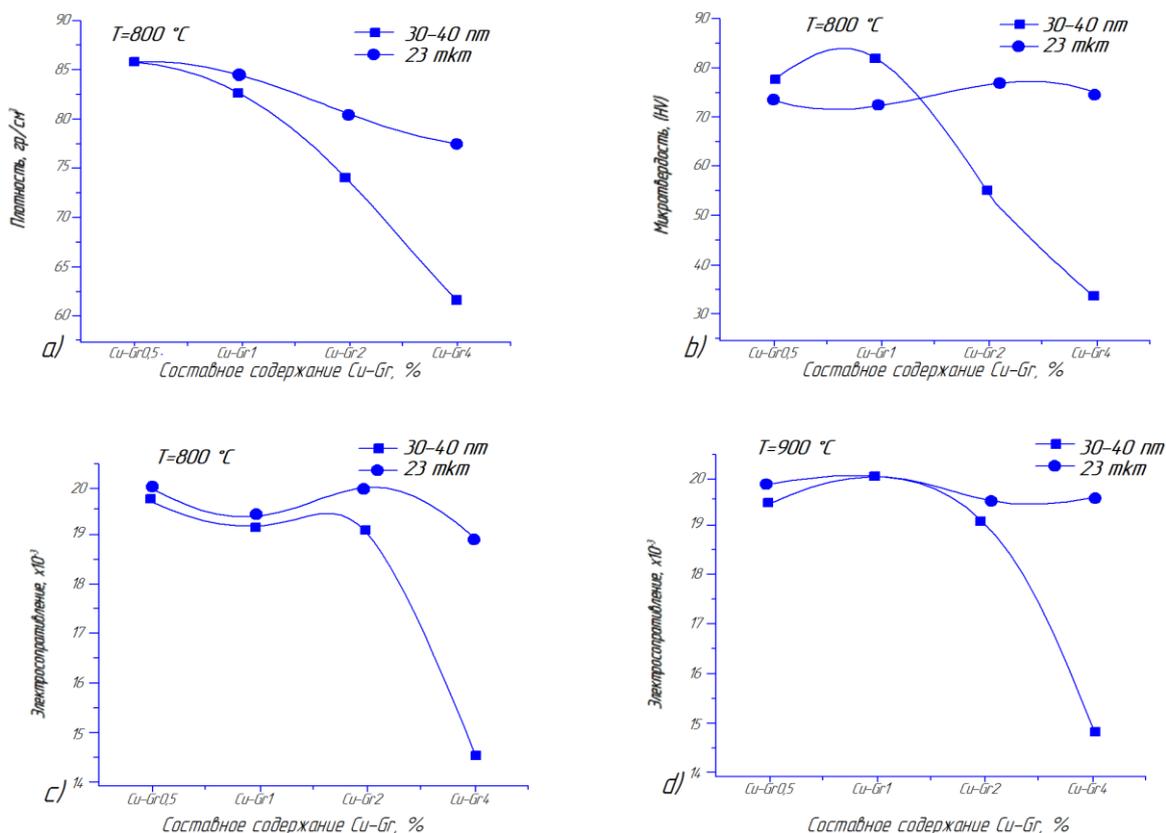
Содержание графита в образцах сильно зависит от средних плотностей. Как и ожидалось, плотность графитового порошка с размером 23 мкм незначительно уменьшается, чем графитовый порошок со средним размером 30-40 нм (см. Рис. 3.2.(а)) и сохраняют.

Закономерности с увеличением содержания углеродного графита для обоих типов графитовых материалов. Испытание на твердость является другим наиболее часто используемым методом для характеристики механических свойств композита. Индентор четкой определенной геометрической формы округляется в поверхность [52].

Образец под определенной нагрузкой. Поэтому вставки микротвердости имеют размер в микронах и широко применяются в микроструктуре, когда индентор алмазной пирамиды Виккерса обычно применяется. Значения твердости для всех образцов меди-графита приведены. Результаты показывают, что максимальная величина твердости была получена для 1% загрязнения порошка углерод-графит 156 · 30 нм. Результаты также показывают, что увеличение содержания углерод-графитового порошка (КВ-3) со средним размером 30-40 нм твердости значительно уменьшилось, в то время как твердость графитового порошка с размером 23 м² практически постоянна. Одной из важных характеристик контактного композиционного материала является электросопротивление. Электросопротивление спеченной медно-графитовой композиции при различном содержании порошка графита рассчитывали на основе измерения сопротивления холловской подвижности.

Пробы из медного графита с углеродным и графитным порошком (КВ-3) со средним размером 30-40 нм имеют кривую сопротивления для различного состава, сходную для разных содержаний графита. Однако это наблюдалось при использовании порошка графита с относительно большими

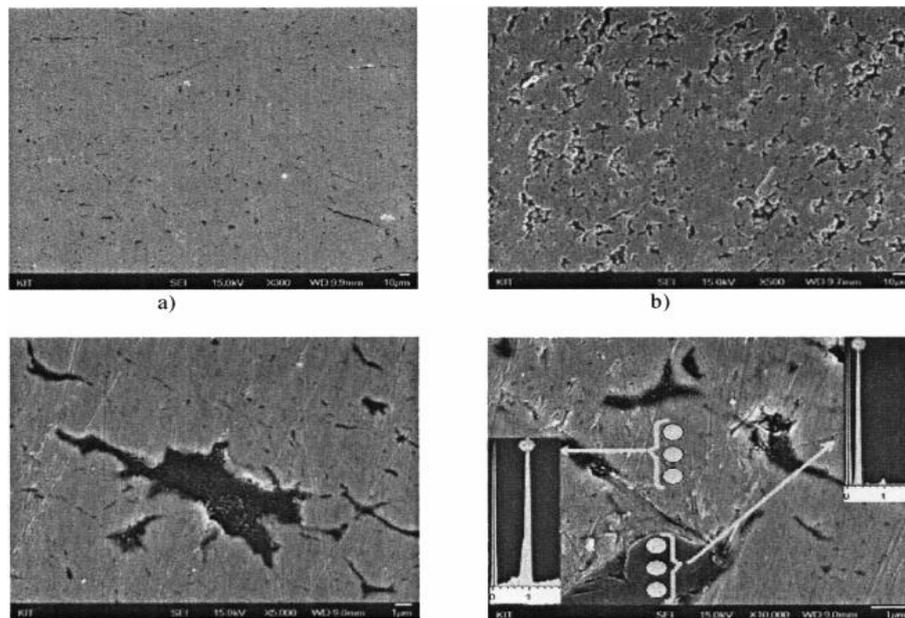
размерами 23 ° с начала снижения кривой сопротивления при содержании 2% и 4% графитового порошка [52].



3.2.рис. Эффекты размера частиц графита на структуру составных электрических и механических свойств (объемная плотность), (микроручность), (удельное сопротивление образца, спеченного при 800) (удельное сопротивление образца, спеченного при 900)

Уменьшение электросопротивления композитных образцов с большим и малым размером порошка обеих фаз. Эта зависимость сохраняется даже при более высокой температуре спекания. Другими словами, повышение температуры спекания до 900 ° С для углерод-графитового порошка (КВ-3) со средним размером 23 м² является почти линейным распределением, в то время как порошок углерод-графитовый (КВ-3) со средним размером 30-40 нм кривая сопротивления значительно уменьшается Инжир. Рис.3.2 (d). Это обусловлено тем, что удельное сопротивление металлического порошка и кусков углерода в матричном композите сильно зависит также от формы

углеродной структуры (большого или малого слоя углеродных листов, длинных или коротких волокон, сферических частиц и т. Д.) И их ориентации структуры при По отношению к текущему потоку [71,72,73].



3.3.рис. FE-SEM-изображение и спектр EDS для графита меди: а) медно-графитовый композит С 0,5 мас.% Графита; Б) медно-графитовый композит с 1 мас.% Графита; С) и d) являются высокими Увеличенное изображение медно-графитового композита с маслом% гафита и спектром ЭДС этого Образец, соответственно.

Морфология полученных образцов исследуется оптическими микроскопами и изображениями FESEM. Изображения полученных структур показывают распределение графита на медном композите, где более темные участки представляют собой более высокое содержание графита, а более яркие области - более высокое содержание меди. Специально для графита KB-3 порошок с размером 30-40 нм дисперсия в медном композите была однородной с равномерным распределением графита при низком содержании графита. Рис.3.3.(а). После увеличения содержания lwt% графита наблюдалось однородное распределение графита на поверхности композита, состоящее из небольших черных агломератов (рис.3.3.,б). Увеличенное изображение СЭМ для содержания графита показывает, что эти черные агломерации являются рассеянными графитовыми островками. Рис. 3.3. (с), что подтверждено измерением спектра EDS. Рис. 3.3. (d).

2.5. Технология получение композицион материалов Cu-C

На основе проведённых исследований нами предлагается технология получения композицион материалов на основе Cu-C.

Загружаем порошки в дозатор, он пропускает необходимую массу в дисмембратору.

Дисмембраторный активатор (рис.2.2) работает с постоянной скоростью $n=3000$ об/мин. Для установления оптимального режима нами проводились эксперименты по активации Cu-C композитов. Для активации их поверхности выбирали истирающий принцип установки при различных нагрузках, то есть коэффициентах заполнения $K = 0,25-0,05; 0,50$. Зазор между пальцами ротора и статора дисмембратора составил 0,2 мм.

Консолидация всех полученных порошков проводилась с использованием метода плазменно-искрового спекания ой (SPS) (Dr. Sinter 1030, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd. и Япония). Принципиальная схема аппарата для плазменно-искрового спекания показана на рис.2.3. В первом и втором опытах использовали различное весовое соотношение порошков меди и графита (количество будет описано ниже). Смесь порошков меди и графита была заполнена внутри формы диаметром 20 мм, а углеродная бумага использовалась для отделения порошков от верхних и нижних пуансонов. Общее количество порошка составляло 8-10 граммов. При уплотнении порошков при спекании искровой плазмы скорость нагрева составляла $200^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, а давление составляло 40 МПа, соответственно. Образцы были разделены на группы, зависящие от состава порошка, и спекание проводилось при разных температурах в интервале $750-900^{\circ}\text{C}$ соответственно в течение 5 минут в атмосфере газообразного Ar-4% H₂. Полученные образцы композитов из меди графита имеют диаметр приблизительно 20 мм и толщину 4 мм.

Технологическая схема производства представлена на рисунке 2.5.

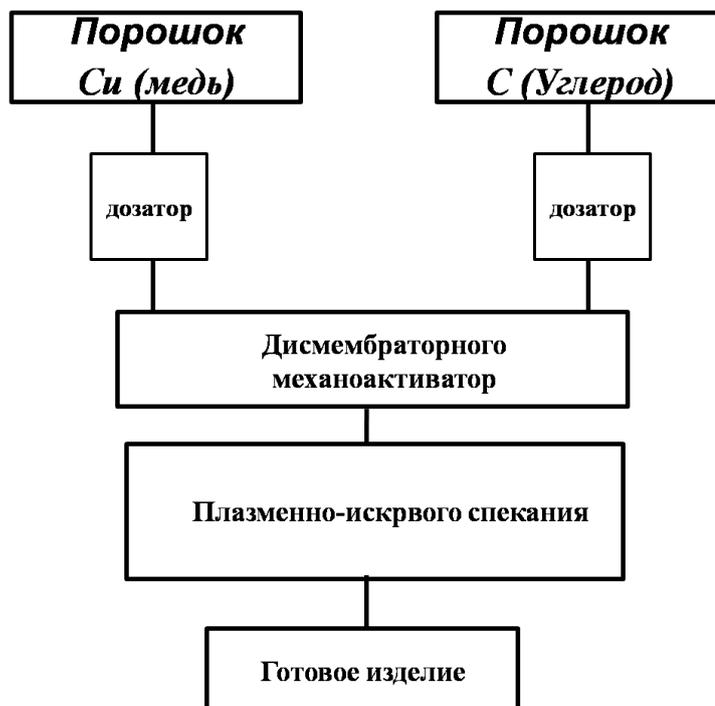


Рис. 3.4. Технология получения композиционных материалов на основе Cu-C.

Выводы

В данной диссертации приводятся результаты исследования по разработке технологии изготовления скользящих контактов для электроагрегатов на основе механоактивированного медно-графитового композита с использованием метода плазменно-искрового спекания и полученных образцов, исследованных методами микротвердости, холловской системы, плотномера и оптического микроскопа. Влияние соотношения содержания графита и размера порошка на морфологические, механические и электрические свойства, где он исследовался. В частности, в качестве исходных материалов для образцов первого типа были использованы сферический медный порошок со средним размером частиц 4,8-5 мкм и порошок углерода и графита (К.В-3) со средним размером 30-40 нм. Исходными материалами для образцов второго типа были использованы графитовый порошок со средним размером 23 мкм и тот же медный порошок. Консолидация всех полученных порошков проводилась с использованием метода спекания искровой плазмы.

При уплотнении порошков при спекании искровой плазмы скорость нагрева составляла 200°С/мин, а давление составляло 40МПа, соответственно. Образцы были разделены на группы, зависящие от состава порошка, и спекание проводилось при разных температурах в интервале 750-900°С соответственно в течение 5 минут в атмосфере газообразного Ar-4% N₂. Вывод сделан следующим образом. Плотность графитового порошка с размером 23 мкм немного меньше порошка со средним размером 30-40 нм и сохраняет эту закономерность с увеличением содержания углеродного графита для обоих типов графитовых материалов. В то же время микротвердость медно-графитовых композитов постепенно уменьшается с увеличенным размером порошка, в частности, содержанием углерод-графитового порошка (КВ-3) со средним размером 30-40 нм твердость значительно уменьшается, а твердость для графита Порошок с размером 23мм почти постоянно.

Наблюдалось снижение электросопротивления композитов медно-графитовых композитов с различным размером частиц. Показано, что увеличение размера частиц и содержания графита приводит к снижению сопротивления образцов. В то время как для углеродного графитового порошка (КВ-3) со средним размером 30-40 нм сопротивление почти одинаковое. Согласно оптическим микроскопам изображений поверхностная морфология полученного медиграфитового композита зависит от содержания графита и температуры спекания. Кроме того, было обнаружено, что при увеличении содержания графита до 4% для образцов с углеродным графитовым порошком (КВ-3) со средним размером 30-40 нм наблюдалось накопление большого размера (~ 120 мксек) графитовых агломераций, а для графитового порошка со средним Размер 23 мкм, агломераты наблюдались реже и их размер также меньше (50 мкм). Медно-графитовый композит с содержанием 1 мас.% и 2 мас.% И размером частиц 30-40 нм демонстрирует более высокую плотность, микротвердость и более низкую пористость по сравнению с другими композитными медно-графитовыми материалами с различным содержанием графита.

Рассмотрены теоретические основы термодинамики совместимости гетерокомпозитов и выявлено, что структураобразование композиционного материала на основе выбранных объектов происходит преимущественно по адсорбционному механизму. Проанализированы основы механоактивации композиционных частиц с позиции диспергирования твёрдых тел и выявлено преимущество ударно-раскалывающего и истирающего эффекта при измельчении.

На основе анализа процессов активационной механики, с учётом энергетических и экологических принципов выбрана дисмембраторная установка реализующая ударно-раскалывающий истирающий эффект.

Список литературы

1. Каримов И.А. Асосий вазифамиз - ватанимиз тараққиёти ва халқимиз фаровонлигини янада юксалтиришдир.// Тошкент-2010. - 65 с.
2. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида. - Т.:2017 йил 7 февраль, ПФ-4947-сонли Фармони.
3. Материалы заседания Координационного совета по развитию нанотехнологий при комитете Совета Федерации по науке, культуре, образованию, здравоохранению и экологии // Наука Москвы и регионов. – 2006. – № 4. – С.30–51.
4. Герасименко, Н. Кремний – материал наноэлектроники/ Н. Герасименко, Ю. Пархоменко. –М.: Техносфера, 2006. – 349 с.
5. Кожитов, Л.В. Технология материалов микро- и наноэлектроники / Л.В. Кожитов, В.Г. Косушкин, В.В. Крапухин, Ю.Н. Пархоменко. – М.: МИСиС, 2007. – 544 с.
6. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д.Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672с.
7. Пул, Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. –М. : Техносфера, 2007. – 375 с.
8. Губин, С.П. Химия кластеров / С.П. Губин. – М.: Наука, 1987. –467с.
9. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2003. 287с.
10. Kozhitov, L.V. The Perspective Technological and Physicochemical Properties Carbon Nanocrystalline Substance and Metal/ Carbon Nanocomposites for Fabricating Novel Materials / L.V. Kozhitov, V.V. Krapukhin, G.P. Karpacheva, S.A. Pavlov, V.V. Kozlov, T.Ph. Limonova, and Yu.P. Prazdnikov // Физика электронных материалов: материалы 2-й Междунар. конф., г. Калуга, 24–27 мая 2005 г. – Калуга: Изд-во КГПУ, 2005. – Т. 1. –С. 36–39.
11. Kozhitov, L.V. The Perspective Technological and Physicochemical Properties Carbon Nanocrystalline Substance and Metal/Carbon Nanocomposites for Fabricating Novel Materials / L.V. Kozhitov, V.V. Krapukhin,

G.P.Karpacheva, S.A. Pavlov, and V.V. Kozlov // Тр. III Российско-японского семинара «Оборудование и технология для производства компонентов твердотельной электроники и наноматериалов». – М.: Изд-во «Учеба»: МИСиС, 2005. – Р. 217–234.

12. Елецкий, А.В., Смирнов, Б.М. // УФН. – 1995. – Т. 165, № 9. – С. 977–1009.

13. Бочвар, Д. А., Гальперин, Е. Г. // ДАН. – 1973. – Т. 209. – С. 610.

14. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R. // Nature. – 1985. – Vol. 318, № 6042. – P. 162–163.

15. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Nature. – 1990. – Vol. 347, № 6291. – P. 354–358.

16. Елецкий, А.В. // УФН. – 2000. – Т. 170, № 2. – С. 113–142.

17. Iijima, S. Helical microtubules of graphite carbon / S. Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.

18. Chernozatonsky, J.A. Barrelenes/tubulens -a new class of cage carbon molecules and its solids / J.A. Chernozatonsky // Phys. Lett.A.– 1992.– Vol. 166. – P. 55–60.

19. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М.: Бином, 2006. – 273с.

20. Магистрант ММФ С.Б. Абдукаримова, Науч.рук. Dr.Eng. А.И. Абидов, ТашГТУ “Последние достижения в области углеродных материалов”

21. Zemtsov, L.M. Structure and Properties of Infra-Red-Irradiated Polyacrylonitrile and Its Composites / L.M. Zemtsov, G.P. Karpacheva, O.N.Efimov, V.V. Kozlov, K.A. Bagdasarova, D.G. Muratov // Chemine Technologija. – 2005.–№ 1 (35). – P. 25–28.

22. Кожитов, Л.В. Способ получения термостабильного нанокompозита Cu / полиакрилонитрил : пат.на изобретение № 2330864 / Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, В.В. Козлов, Г.П. Карпачева. – Приоритет изобретения: 28.02 2007г.

23. Козлов, В. В. Высокоселективный низкотемпературный нанокompозитный катализатор Cu/C реакции окисления метанола / В.В.

Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, Г.П. Карпачева, С.А. Павлов // Известия высших учебных заведений: материалы электронной техники. – 2006. – № 3. – С. 73–76.

24. Козлов, В.В. Перспективные свойства нанокompозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига / В.В. Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, Г.П. Карпачева, Е.А. Скрылева // Известия высших учебных заведений : материалы электронной техники. – 2006. – № 4. – С.43–46.

24. Козлов, В.В. Химическое состояние поверхностных атомов металлоуглеродного нанокompозита Cu/C / В.В. Козлов, Л.В. Кожитов, В.В. Крапухин, Г.П. Карпачева, Е.А. Скрылева // Тр. IV Российско-японского семинара «Перспективы технологии и оборудования для материаловедения, микро- и наноэлектроники». – Астрахань : Изд-во МИСиС, 2006. – С. 201.

25. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М: Химия. 2000. 672с.

26. Tokarek K., Hueso J.L., Kuśtrowski P., Stochel G., Kyzioł A. Green synthesis of chitosan-stabilized copper nanoparticles // European Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol.2013. No.28. P.4940-4947.

27. Díaz-Visurraga J., Daza C., Pozo C., Becerra A., von Plessing C., García A. Study on antibacterial alginate-stabilized copper nanoparticles by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy // International Journal of Nanomedicine.2012. Vol.128. P.3597-3612.

28. Сименюк Г.Ю. Синтез и исследование ультрадисперсных порошков меди и создание композиций на их основе: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. РАН Сибирское отделение Кемеровский филиал института твердого тела и механохимии. Кемерово. 2005. 142с.

29. Смоленцев, В.П. Электрофизические и электрохимические методы обработки материалов: в 2 т. Т. 1./ В.П.Смоленцев.- М.: Высшая школа, 1983.-247 с.

30. Немилов, Е. Ф. Электроэрозионная обработка материалов: учебник для ПТУ/ Е.Ф.Немилов. М.: Машиностроение, 1983.- С. 160.

31. Матвиенко, Э.В. Влияние материала электрода-инструмента на выбор режимов электроэрозионной обработки/ Э.В. Матвиенко, М.А. Вараксин, Т.А. Блинова//Сб. докл. Международной научно-практической конференций студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и научно-технический прогресс». Ч.1. Губкин: ООО «Айкью». – 2011.- С. 134-137.
32. Елисеев, Ю.С. Электроэрозионная обработка изделий авиационно-космической техники / Ю.С. Елисеев, Б.П. Саушкин; под ред. Б.П. Саушкина.- М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 2010.- 437с.
33. Bates, Ch. Effect on the performance of the electrode material electroerosion machining/ Ch. Bates // American Machinist. -2004.- V. 148.- № 2.- p. 56- 57.
34. Снижение затрат напрошивку [Электронныйресурс]//GF AgieCharmilles.-с.54-61.Режимдоступа: [http://galika.ru/wp-content/uploads/2013/03/ Statya_Snizhenie_zatrat_na_proshivku.pdf](http://galika.ru/wp-content/uploads/2013/03/Statya_Snizhenie_zatrat_na_proshivku.pdf)
35. Лившиц, А.Л. Электроэрозионная и электрохимическая обработка. Расчет, проектирование, изготовление и применение электродов-инструментов/ Под редакцией А. Л. Лившица и А. Роша. М.: Научно-исследовательский институт информации помашиностроению, 1980.- С. 223.
36. Dey, S. Experimental Study Using Different Tools/ Santanu Dey, D.C. Roy // International Journal of Modern Engineering Research (IJMER). - 2013.- Vol.3.- Issue.3.- pp. 1263- 1267.
37. Sivakumar, K. M. Establishing Optimum Process Parameters for Machining Titanium Alloys (Ti6Al4V) In Spark Electric Discharge Machining/ K. M. Sivakumar, R. Gandhinathan //International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT). -2013.- Vol.2.- P. 201-204.
38. Janmanee, P. Performance of Difference Electrode Materials in Electrical Discharge Machining of Tungsten Carbide/ P. Janmanee, A. Muttamara // Energy Research Journal.- 2010.- №1 (2). - Pp. 87-90.
39. Шмаков, Г.С. Патент на изобретение №: 2014181. Материал электрода-инструмента для электроэрозионной обработки/ Шмаков Г.С.,

Митусова Л.В., Гришин Г.Ф., Докукин В.И., Иванов В.В. МКИ В23Н. Патентообладатель: Нижегородский архитектурно-строительный институт. Дата публикации: 15.06.1994. Номер и год публикации бюллетеня: 7-2002. Оpubл.:10.03.2002.

40. Блинова, Т. А. Разработка высокопроизводительной технологии электроэрозионной обработки малых отверстий в коллекторах/ Т. А. Блинова: автореф. дисс. канд. техн. наук:05.02.08. Белгород.- 2010.- 19 с

41. LI, X.-P. Influence of high frequency pulse on electrode wear in micro-EDM/ X.-P. LI etal. // Defence Technology. -2014.-№ 10.- P. 316-320.

42. Гершман, И. С. Уменьшение краевого угла смачивания углерода медью в графито-медных токосъемных материалах/ И. С. Гершман, Е. И. Гершман, П. Г. Тюрнин// ЖурналВестник научно-исследовательского института железнодорожного транспорта.- 2013.- № 2.-С.18-20.

43. Карпинос, Д.М. Композиционные материалы: справочник /Под ред. Д.М. Карпиноса. К.: Наукова думка, 1985.- С 588.

44. Андреева, В.Д. Влияние атомов меди на структуру графита/ В.Д. Андреева, Т.Р. Степанова //Письма в ЖТФ.- 2002.- Т.28.- вып. 18.- С.18-23.

45. Дунаев, А. В. Слоистые углеродные матрицы с наночастицами металлов: получение и свойства: автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.21/ А. В. Дунаев.- Москва.- 2010.-24 с.

46. Белова, М.Ю. От «черного мела» к уплотнениям из ТРГ/ М.Ю. Белова // Арматуростроение. – 2008.- № 1 (52).- С.42-49.

47. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе/ А.С. Фиалков. М.: Аспект-Пресс, 1997.- 718 с.

48. Шорникова, О.Н. Получение и свойства пенографита, легированного оксидами никеля или кобальта/ О.Н. Шорникова, Н.Е. Сорокина, В.В. Авдеев // Неорган. материалы.- 2007.- Т.43.- № 9.- С.1-7.

49. Тонтегоде, А.Я. Интеркалирование атомами двумерной графитовой пленки на металлах / А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков // ЖТФ. – 1999. – Т. 69, вып. 9. С.5-8.

50. Стародубов, А.Г.. Космонавтика, трибология и новые материалы: фуллерены и интеркаляты, (перспективы использования)/ А.Г. Стародубов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2011.-т. 13.- №4(3).- С. 874-878

51. Винокурова, Е.В. Интеркаляция атомов металлов подгруппы меди под монослой графена на подложках никеля и алюминия / Е.В. Винокурова, М.С. Жуковский, С.А. Безносюк // Известия Алтайского государственного университета. – 2009.- Вып. № 3 (63).- С. 69-72.

52. "FABRICATION OF COPPER-GRAPHITE COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING AND ITS CHARACTERIZATION" Bunyod Allabergenov", Oybek Tursunkulov", Soo Jeong Jo", Amir Abidova, Christian Gomezb, Sung Bum Park' and Sungjin Kim" "School of Advanced Materials and System Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 1 Yangho-dong, Gumi, 730-701, Korea.

53. Ярмонов, А.Н. Исследование влияния электропроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке/ А.Н. Ярмонов, Н.Д. Оглезнев //Иновации, качество и сервис в технике и технологиях: Сборник научных трудов 4-ой Международной научно-практической конференции (4-5 июня 2014 года); В 3-х томах, Том 2., Курск: Юго-Зап. гос. ун-т.- 2014.-С. 300-304.

54. Ярмонов, А.Н. Исследование влияния электропроводящего покрытия на износостойкость электродов-инструментов при электроэрозионной прошивке/ А.Н. Ярмонов, Н.Д. Оглезнев // Сборник научных трудов Sworld. - 2014.- Т. 4.- № 3.- С. 65-69.

55. Костржицкий, А.И. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме/А.И. Костржицкий, В.Ф. Карпов, М.П. Кабанченко и др. – М.: Машиностроение, 1991.– 176 с.

56. Бобров, Г.В. Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование): учеб.пособие для студентов вузов/ Г.В. Бобров, А.А. Ильин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 624с.: ил.

57. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ Л.И. Миркин. М.: Физматлит, 1961. - 863 с.
58. Картоотека Международного центра дифрактометрических измерений (InternationalCenterforDiffractionData) - PDF-2 (ThePowderDiffractionFiles, 2001 года, № лицензии 81200030) [Электронный ресурс].
59. Фетисов, А.В. Анализ электронных состояний оксидного слоя на поверхности ультрадисперсной меди методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/ А.В.Фетисов, М.В. Кузнецов // Журнал прикладной спектроскопии. -2009.- Т.76.- №4.- С. 552-556.
60. Андреева, В.Д. Влияние атомов меди на структуру графита/ В.Д. Андреева, Т.Р. Степанова //Письма в ЖТФ.- 2002.- Т.28.- вып. 18.- С.18-23.
61. Бискэ, Н.С. Спектроскопия комбинационного рассеяния графита из месторождений и рудопроявлений Приладожья / Н.С. Бискэ, В.А. Колодей //Геология и полезные ископаемые Карелии.- 2014.- № 17.- С.103-109.
62. Тихомиров, С.В. Спектроскопия комбинационного рассеяния - перспективный метод исследования углеродных наноматериалов/ С.В. Тихомиров, Т.Б. Кимстач. //Аналитика. -2011.- №1.- С.28-33.
63. Sommer, M. Diamond deposition on copper treated hardmetal substrates/M. Sommer, R. Haubner, B. Lux// Diamond and Related Materials.- 2000.-№ 9.- P. 351–357.
64. Зиямухамедова У.А. Перспективные композиционные материалы на основе местных сырьевых и энергетических ресурсов. –Ташкент:ТашГТУ, 2011. -160 с.
65. Кольцова Татьяна Сергеевна “Синтез и свойства композиционных материалов медь-углеродные наноструктуры“. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук.
66. M. Kestursatya, J.K. Kim and P.K. Rohatgi, "Wear performance of copper-graphite composite and a leaded copper alloy", *Mal. Sei. Eng. A339* (2003), pp. 150-158.

67. J. Kovacik, S. Emmer, J. Bielek, et al., "Effect of composition on friction coefficient of Cugraphitecomposites", *Wear* 265, (2008), pp. 417-421
68. K. Rajkumar, S. Aravindan," Microwave sintering of copper-graphite composites", *Journal of Materials Processing Technology* 209. (2009), pp. 5601-5605.
69. J.M. Ullbrand, J.M. Cardoba, J.T. Ariztondo, "Thermomechanical properties of copper-carbon nanofibre composites prepared by spark plasma sintering and hot pressing", *Composites Science and Technology* 70, (2010), pp. 2263-2268.
70. A. Kumar, M. Kaur.R. Kumar, et al., "Development of pitch-based carbon-copper composites", *Journal Material Science* 45, (2010), pp. 1393-1400.
71. D.H. He, R. Manory and H. Sinkis. " Effect of alloying elements on the interfacial bonding strength and electric conductivity of carbon nano-fiber reinforced Cu matrix composites". *Materials Science and Engineering A* 449 451, (2007), pp. 778-781
72. T. Futamia, M. Ohirab, H. Mutoa, M. Sakaia, "Indentation contact behavior of copper-graphite paniculate composites: Correlation between the contact parameters and the electrical resistivity", *CARBON* 46, (2008), pp. 671-678.
73. J.M. Ullbrand, J.M. Cardoba, J.T. Ariztondo, "Thermomechanical properties of copper-carbon nanofibre composites prepared by spark plasma sintering and hot pressing", *Composites Science and Technology* 70, (2010), pp. 2263-2268.
74. www.sputnikplus.ru
75. www.materialscience.ru
76. www.Referat.uz
77. www.gov.uz – Ўзбекистон Республикаси ҳукумат портали.
78. www.lex.uz– Ўзбекистон Республикаси Қонун ҳужжатлари маълумотлари миллий базаси.
79. www.Ziyonet.uz.
80. www.Edunet.uz