На правах рукописи

Коротаева Зоя Алексеевна

ПОЛУЧЕННИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

003164967

Кемерово – 2008

Работа выполнена в Институте Химии Твердого Тела и Механохимии
Сибирского отделения Российской Академии наук (г Новосибирск)

Научные руководители

Доктор химических наук, профессор В А Полубояров
Доктор физико-математических наук, профессор А Н Черепанов

Официальные оппоненты

Доктор химических наук, в н с Костровский Виталий Георгиевич
Доктор химических наук, профессор Трясунов Борис Григорьевич

Ведущая организация Сибирский государственный индустриальный университет
г Новокузнецк

Защита состоится 14 03 2008 года в 10 00 часов

на заседании диссертационного Совета Д 212 088 03 в Кемеровском

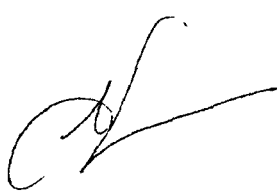
государственном университете

по адресу 650043, г Кемерово, ул Красная, 6

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КемГУ

Автореферат разослан «07» февраля 2008 г

Ученый секретарь
диссертационного совета
проф , д х н



Кагакин Е И

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность Развитие современного материаловедения связано с прогрессом в области нанотехнологий Например, существуют методы модификации металлов и сплавов нанодисперсными керамическими малорастворимыми частицами тугоплавких соединений, инициирующими кристаллизацию Известна также возможность использования нанодисперсных частиц для модификации свойств полимерных и эластомерных (резин) материалов, а также способ повышения прочностных характеристик керамических материалов с использованием нанодисперсных порошков в качестве вяжущего материала Во всех этих случаях используются порошки, полученные обычно плазмохимическим способом Однако такие нанодисперсные частицы проявляют химическую активность только в результате их чрезвычайно малых размеров, к тому же, введение этих частиц в инородные материалы для изменения их свойств является очень сложной задачей Одним из методов получения химически активных наноматериалов является метод механических воздействий (МВ) Метод МВ давно используется в технологиях Однако вводимая шарами мощность мельниц, используемых в этих технологиях, не превышает 10 Вт/г (ускорение шаров не превышает 12g), это приводит к ограничению возможностей метода Использование механохимических реакторов, разработанных в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН в середине 80-х годов, позволяет достигать ускорений шаров до 100g, что позволяет вводить шарами мощность до 100 Вт/г Использование этих аппаратов позволяет интенсифицировать процессы твердофазного синтеза, катализа, спекания и др , а также позволяет создать химически активные нанодисперсные керамические порошки В связи с этим, метод механохимических воздействий с использованием высокоэнергонапряженных реакторов является перспективным для создания эффективных и экологически чистых технологий в органическом и неорганическом синтезе, в цветной и черной металлургии, в материаловедении и различных областях техники Однако для более эффективного его использования необходимы знания о механизмах физических и химических процессов, происходящих в механохимических реакторах Поэтому выяснение возможностей реакторов и экспериментальное исследование физико-химических процессов, протекающих в твердых телах при механохимическом воздействии на них, а также выяснение возможностей модифицирования металлов, полимеров, эластомеров и керамических материалов механохимически активированными нанодисперсными частицами является **актуальной задачей**

Исследования проводились в соответствии с планами работ ИХГТМ СО РАН, программы СО РАН СССР «Новые материалы и вещества - основа создания нового поколения техники, технологии и решения социальных задач» (Постановление Президиума СО АН СССР № 579 от 25 12 89 г), Государственной Научно-технической Программы России 1993-94 гг «Новые материалы», Программы Президиума РАН № 8 «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов», (проект № 7, Постановление Президиума СО РАН № 79 от 06 03 03 и Программы междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 93, направление 3, задание 3), а также в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (мероприятие 1 7 Программы), по лоту № 12 «Конструкционные наноструктурированные керамические и композиционные материалы для работы в экстремальных условиях эксплуатации», шифр «2007-3-1 3-24-04, по теме «Разработка основ высокоэффективных методов получения наноструктурированной безусадочной корундовой керамики, изделий из нее и других огнеупоров, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, на основе вяжущего материала из ультра- и нанодисперсных порошков, полученных механохимическим способом» Государственный контракт № 02 513 11 3188, и в рамках федеральной целевой программы «Работы по проведению проблемно-ориентированных поисковых исследований и созданию научно-технического задела в области индустрии наносистем и материалов по критической технологии» лот № 8, шифр 2007-3-1 3-26-03 «Технологии создания и обработки полимеров и эластомеров» (мероприятие 1 3 Программы), по теме «Разработка технологии получения композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками на основе

сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированного ультра- и нанодисперсными порошками», Государственный контракт № 02 513 11 3218 от 16 мая 2007 г

Цель работы — установление закономерностей измельчения и агрегации твердых неорганических веществ, возникновения различных дефектов при обработке их в высокоэнергонапряженных механохимических реакторах, позволяющих вводить шарами мощность порядка 100 Вт/г, и использование полученных закономерностей для создания материалов с заданными свойствами, а именно 1) дисперсноупрочненных металлов и сплавов, 2) полимерных и эластомерных материалов, применяемых в машиностроении, 3) огнеупорных керамических материалов

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**

- выяснить механизмы процессов измельчения, агрегации, образования дефектов при механической обработке твердых тел,
- изучить влияние механохимической обработки (МО) на характеристики ультрадисперсных порошков (УДП) (тугоплавких керамических материалов, графита),
- исследовать возможность применения этих УДП для создания материалов с улучшенными служебными свойствами

Научная новизна:

- установлены закономерности измельчения и агрегации, появления дефектов в твердых телах под влиянием механохимической обработки мощностью до 100 Вт/г на модельных системах определены минимальные размеры частиц твердых тел,
- предложены методы получения и выделения частиц нанометрового размера и их агрегатов для создания ультрадисперсных порошков-модификаторов, с помощью которых можно улучшать служебные характеристики различных материалов

Основные положения, представленные к защите

- закономерности измельчения, агрегации, образования дефектов на модельных системах MoO_3, Al_2O_3, TiB_2, Cu в центробежно-планетарных мельницах,
- результаты применения установленных закономерностей для наиболее эффективного использования метода механохимических воздействий в области получения нанодисперсных систем для создания дисперсноупрочненных и композиционных материалов

Практическая значимость

1 Разработаны механохимические способы получения ультрадисперсных порошков-модификаторов, которые можно применять для улучшения свойств различных материалов

а) с помощью этих модификаторов разработаны способы улучшения "служебных" характеристик различных марок чугуна, стали и меди (прочность, пластичность, термоцикличность, коррозионная стойкость, срок службы),

б) *достигнуто увеличение износостойкости модифицированного сверхвысокомолекулярного* полиэтилена (СВМПЭ) более чем в тысячу раз, по сравнению с исходным СВМПЭ,

в) получен ультрадисперсный порошок природного графита, который можно использовать в качестве наполнителя для грузовых шин,

в) получен ультрадисперсный порошок α-Al_2O_3 (корунда), который можно применять в качестве вяжущего материала для получения безусадочных корундовых огнеупоров и технической керамики

2 Предложен экспресс-метод анализа качества кремнеземных наполнителей, предназначенных для модифицирования резин Способ не требует предварительного закатывания кремнеземного наполнителя в резину

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, наиболее полно проявился в работах, посвященных исследованию процессов, происходящих при механохимической обработке твердых веществ на модельных системах MoO_3, Al_2O_3, TiB_2, Cu, в результате чего было обнаружено несколько стадий процессов агрегации после разрушения появление дефектов, выявлена роль поверхностноактивных веществ при высокодисперсном измельчении металлических (на примере Cu) и керамических (на примере TiB_2) материалов, а

также в решении прикладных аспектов работы и заключается в разработке методологии проведения экспериментов и анализе их результатов, а также в оформлении рукописей печатных работ

Апробация работы Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных, Всероссийских и Отраслевых научно-технических совещаниях, конференциях, симпозиумах и семинарах

Публикации Основное содержание диссертации отражено в 43 печатных работах, в том числе в 11 научных статьях, 2 патентах и 30 тезисах докладов на Всесоюзных, Всероссийских и Международных конференциях

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, двух глав, заключения (выводов), списка цитируемой литературы и приложений Материал работы изложен на 140 страницах, включая 64 рисунка, 16 таблиц и 4 приложения Библиографический список включает 251 наименование

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы, ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований

В первой части сделан обзор научно-технической литературы о влиянии механохимических воздействий (МВ) на свойства различных твердых веществ

Во второй части

2 1 ***Оборудование и методы проведения экспериментов***

2 2 **Исследования процессов, происходящих при механохимической обработке в высокоэнергонапряженных активаторах, на модельных системах** Исследовались возможности метода механохимической обработки (МО) для получения наночастиц с необходимыми физико-химическими свойствами, то есть, исследовались процессы, происходящие при МО в планетарно-центробежных мельницах (измельчение, агрегация, образование дефектов) на модельных системах MoO_3, Al_2O_3, TiB_2 и Cu

2 3 **Применение ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом для модифицирования материалов.**

2 3 1 **Зарождение твердой фазы в расплаве, модифицированном ультрадисперсными частицами тугоплавких соединений** На основе известных моделей нуклеации выяснялись необходимые физико-химические свойства наночастиц, которыми они должны обладать для того, чтобы с их помощью можно было бы эффективно влиять на свойства макроматериалов

2 3 2 **Опытно-промышленное исследование влияния ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом, на свойства стали, чугуна и меди** Исследовалось влияние различных модификаторов на служебные характеристики сплавов

2 3 3 **Исследование влияния ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом, на свойства полимеров (резин и СВМПЭ) и корундовой керамики**

3 **Заключение.** Выводы

4 **Приложения** Представлены справки предприятий о проведенных экспериментах

Используемое оборудование и методы анализа

Для проведения механической обработки использовались аппараты АГО-2, АГО-3, АПФ, ЭИ-150*2, FRITSCH

Электронно-микроскопические снимки получены на электронном микроскопе "JSMT-20"

Рентгеновский фазовый анализ образцов проводился на станции "Аномальное рассеяние" Станция использует синхротронное излучение от накопителя ВЭПП-3 в Институте ядерной физики СО РАН

Спектры EXAFS по краю линии поглощения Mo регистрировали в диапазоне энергий 0-1000 эВ на спектрометре, установленном на синхротронном излучении ВЭПП-3 Монохроматизация

излучения проводилась двойным моноблочным кристаллом кремния. Спектры EXAFS анализировались по стандартной методике Фурье преобразования.

Распределение частиц по размерам определяли на лазерном измерителе частиц "PRO-7000" (He-Ne-лазер, 632.8 нм) по методу измерения светорассеяния гексановой суспензии в динамическом режиме (постоянное перемешивание, циркуляция по замкнутому циклу). Для дезагрегирования применяли обработку ультразвуком в течение трех минут.

Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ по тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном $S_{уд} = 44{,}1$ м^2/г.

Фиксирование частиц размером менее 0.3 мкм проводили методом биений на спектрометре лазерного квазиупругого светорассеяния с использованием стандартных эталонов порошков с размерами частиц 50 Å и 100 Å.

Для изучения фазовых изменений был использован метод рентгенофазового анализа (Дрон-3.0, монохроматизированное Cu-излучение в интервале углов 8-80°).

Спектры ЭПР регистрировались на приборе "Radiopan" в X-диапазоне при 77 и 300K.

1 Исследования процессов, происходящих при механохимической обработке в высокоэнергонапряженных активаторах, на модельных системах

1.1 Исследование процессов измельчения—агрегации

В данном разделе рассмотрены процессы измельчения и агрегации твердых тел в мельницах при вводимой шарами мощности порядка 100 Вт/г.

Прежде всего, при механохимической обработке твердых тел происходит их измельчение, то есть, увеличение поверхности. Но до сих пор до конца не ясно, до какого предела возможно измельчение твердых тел и можно ли с помощью МО получить ~100% частиц минимального размера.

1.1.1 Исследование MoO_3

По данным измерения удельной поверхности методом тепловой десорбции аргона увеличение времени механохимической обработки MoO_3 приводит к монотонному увеличению удельной поверхности (рис. 1).

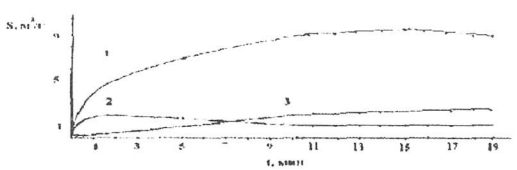


Рисунок 1 — Зависимости удельной поверхности MoO_3
от продолжительности МО в различных мельницах:
АПФ (100 Вт/г, кривые 1 и 2); FRITSCH (10 Вт/г, кривая 3).
1 – удельная поверхность определена методом БЭТ (метод тепловой десорбции аргона);
2,3 - удельная поверхность рассчитана по гранулометрическим данным метода лазерного светорассеяния

Максимум величины и последующее падение величины удельной поверхности наблюдается только после двадцати минут МО.

Гранулометрические данные, полученные методом лазерного светорассеяния тех же образцов MoO_3, приводят к наблюдению максимума удельной поверхности уже после 90 секунд механической обработки (рис. 2). Это связано с ограничением метода лазерного светорассеяния (с помощью этого метода можно наблюдать частицы, минимальный размер которых не меньше 0.3 мкм).

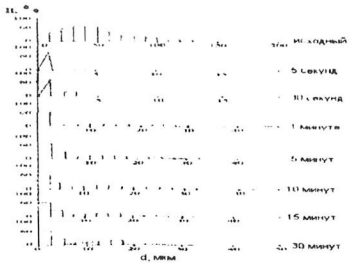


Рисунок 2 — Распределение частиц MO_3 по размерам, полученное методом лазерного светорассеяния при разных временах обработки в АПФ

Уже через 5 секунд МО можно видеть, что все частицы имеют размер меньше одного микрона. Через 30 секунд МО появляются частицы размером около 2.5 микрон. Затем появляются частицы большего размера и через пять минут МО появляются частицы максимального размера диаметром порядка 32 мкм. Затем распределение по размерам перестает зависеть от времени МО, кроме возрастающего пика в районе 16 мкм. Однако возрастание удельной поверхности (рис. 1) свидетельствует о накоплении более мелких, чем 0.3 мкм частиц, которые не возможно наблюдать методом лазерного светорассеяния. Действительно, по данным метода оптических биений, наблюдается значительное количество частиц со средним размером порядка 7-10 нм (рис. 3).

Уменьшение же удельной поверхности после 20 минут МО свидетельствует о том, что эти маленькие частицы уже не экранируются от ударов большими частицами и поэтому агрегируются либо между собой, либо с более крупными частицами.

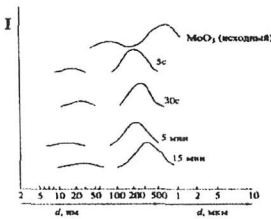


Рисунок 3 — Распределение частиц MoO_3 по размерам, полученное методом оптических биений

В связи с ограничениями метода оптических биений, для которого $I \sim d^6$, наблюдение частиц размером порядка 10 нм на фоне частиц размером порядка 200 нм возможно только тогда, когда число первых частиц превышает число вторых в 20^6 раз (для этого необходимо, чтобы массовая доля первых частиц превышала массовую долю вторых частиц в тысячу раз, то есть массовая доля первых частиц составляла бы 99.9%).

Для того чтобы этого достичь, использовалось центрифугирование взвесей механически обработанных порошков MoO_3 в изопропиловом спирте. Выпариванием изопропилового спирта из взвесей с этими мелкими частицами, было показано, что в порошке MoO_3, подвергнутом МО в течение 15 минут, находится примерно 5% частиц размером порядка 10 нм. Удельная поверхность этого выпаренного порошка составляет 40 $м^2/г$, что соответствует среднему размеру частиц около 35 нм. Это свидетельствует о том, что частицы порядка 10 нм химически очень активны, и при удалении стабилизирующей их среды (в данном случае изопропилового спирта) они объединяются в более крупные частицы, которые уже являются стабильными.

1.1.2 Исследование α-Al_2O_3

Была исследована возможность механохимического получения α-Al_2O_3 с высокой ~ 100 $м^2/г$ удельной поверхностью (со средним размером частиц ~ 20 нм). Для решения поставленной задачи был использован порошок корунда с удельной поверхностью 8 $м^2/г$. Были подобраны детергенты, их количества, а также условия МО порошка корунда с детергентами, при которых не происходит спекания мелких частиц в агрегаты. В данном случае детергентом являлась вода. Подобраны добавки, стабилизирующие мелкие частицы и предотвращающие их химическое и физическое взаимодействие. В качестве такой добавки в данном случае использовался безводный хлористый алюминий. По данным ИК-спектроскопии хорошо известно, что на поверхности оксидов металлов стабилизировано большое число гидроксильных группировок, имеющих как кислый, так и основный характер. Поэтому при удалении воды из порошка гидроксильные группировки, имеющие кислотные свойства и принадлежащие одной частице, могут химически взаимодействовать с гидроксильными группировками, имеющими основные свойства и принадлежащие другой частице. Такие химические реакции нейтрализации приводят к образованию химических связей между частицами. Хлористый алюминий реагирует с гидроксильными группировками, предотвращая тем самым химическое связывание частиц. Для наибольшей полноты проведения реакции проводилась интенсивная ультразвуковая обработка суспензий. Последующая седиментация суспензий приводит к разделению частиц со средним размером 20 нм, которые выделяются в виде сухого порошка в вакуумном испарителе. Массовый выход частиц корунда со средним размером 20 нм составил 50%. Область когерентного рассеяния для частиц корунда в этом порошке по данным РФА составляет ~ 20 нм. Удельная поверхность выделенных таким образом порошков составляет 100-150 $м^2/г$. По данным метода оптических биений размеры частиц этого порошка находятся в пределах 10-30 нм.

1.1.3 Измельчение меди

Правильно подобранные к твердому веществу поверхностно-активные вещества (ПАВ) позволяют измельчать даже металлы. На рисунке 4 показано, что использование фтор-содержащих органических ПАВ с амидной группировкой позволяет измельчить порошок меди до удельной поверхности 5.2 $м^2/г$, что соответствует среднему размеру частиц примерно 0.15 мкм.

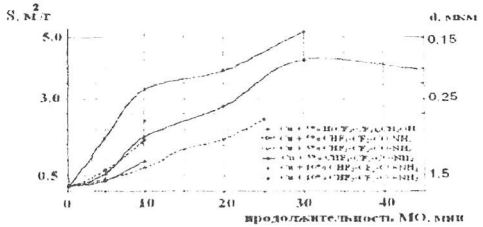


Рисунок 4 — Зависимость удельной поверхности меди от длительности обработки (при совместной МО с различными ПАВ)

1.1.4 Измельчение диборида титана

Из рисунка 5 (1) видно, что размеры частиц диборида титана, полученные методом СВС не меньше одного микрона. Использование же в качестве ПАВ металлического никеля при МО приводит к измельчению диборида титана в течение тридцати секунд до частиц размером 5-15 нм, рисунок 5 (2).

1 2

Рисунок 5 — Электронно-микроскопические снимки диборида титана, синтезированного методом СВС:
1 — исходный образец; 2 — после 30-ти секунд МО

1.2 Фазовые превращения в триоксиде молибдена

Методом седиментации (центрифугирования взвесей механически обработанных образцов MoO_3 в изопропаноле) и последующего выпаривания этих взвесей были получены порошки MoO_3 с поверхностью ~ 40 $м^2/г$, имеющие в своем составе частицы с размером ~ 7-20 нм.

На рентгенограмме, полученной с помощью синхротронного излучения на длине волны, равной: λ = 0.13845 нм, наблюдаются ассиметрично уширенные рефлексы, максимумы которых довольно близко соответствуют межплоскостным расстояниям, согласно ASTM, орторомбического MoO_3 (рис. 6).

Выделение из этой рентгенограммы спектра орторомбического MoO_3 дает следующие результаты. Рентгенограмма этого образца состоит из рентгенограммы чистого орторомбического MoO_3, интенсивность которого составляет примерно 50% от интенсивности всего суммарного спектра, и из рентгенограммы с межплоскостными расстояниями, несколько отличающимися от орторомбического MoO_3, соотношение интенсивностей которых тоже не соответствует г-MoO_3.

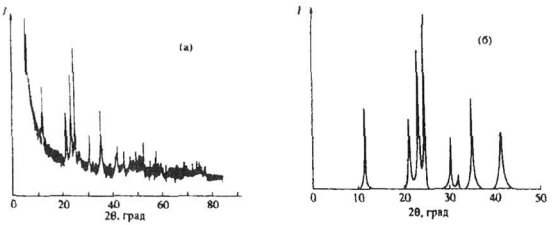


Рисунок 6 — Дифрактограмма, полученная с помощью метода СИ (с λ = 0.13845 нм) оксида молибдена, фракция 7-20 нм; а —исходная дифрактограмма;
б — математически обработанная дифрактограмма

На основании этих данных можно сказать, что образец оксида молибдена, содержащий частицы с размерами ~ 7-20 нм, наполовину состоит из частиц бездефектного орторомбического MoO_3, так как межплоскостные расстояния для них полностью соответствуют картотеке ASTM для орторомбического MoO_3, а в спектре ЭПР отсутствуют сигналы с параметрами g_z=1.860 и g_y=1.870-1.860, относящимся к катионам Mo^{5+}, являющимися дефектами структуры орторомбической модификации MoO_3. Вторую же половину частиц, дающую рентгенограмму с несколько отличающимися от орторомбической модификации MoO_3 межплоскостными расстояниями и интенсивностями рефлексов, вероятно, следует отнести к структурам кристаллографического сдвига, структуры которых все еще находятся в рамках структуры орторомбического MoO_3.

Для подтверждения этого оксид молибдена исследовали методом EXAFS (рис 7) Фурье-преобразование EXAFS-спектра является функцией радиального распределения атомов друг относительно друга Расстояние Mo-Mo в орторомбическом оксиде молибдена (MoO_3) = 0 344 нм (исходный образец, кривая 1) а в гексагональном оксиде молибдена (MoO_2) = 0 251 нм

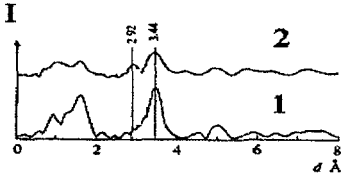


Рисунок 7 — Фурье преобразование EXAFS-спектров
1 — исходный MoO_3, 2 — МО MoO_3 в АПФ в течение 30 мин в аргоне

В спектре мехобработанного образца MoO_3 (кривая 2) наблюдается два пика первый с максимумом 0 344 нм (соответствующим расстояниям Mo-Mo в орторомбическом оксиде молибдена), второй – с максимумом 0 292 нм, соответствующим, вероятно, расстояниям Mo-Mo в структурах кристаллографического сдвига, т к этот пик находится между величинами 0 344 и 0 251 нм

1 3 Фазовые превращения в оксидах алюминия

Фазовые трансформации γ-Al_2O_3 и χ-Al_2O_3 под влиянием механических воздействий хорошо наблюдаются методом РФА (рис 8 и 9) При МО χ-Al_2O_3 в течение 15 минут без отвода тепла рентгенограмма приближается к дифракционной картине характерной для продукта терморазложения гибсита (рис 8, образец 4), и наиболее полно соответствует аморфизованному оксиду алюминия С увеличением времени механохимической обработки на рентгенограммах образцов, обработанных на активаторе с отводом тепла в течение 5 минут и более, наблюдаются несколько линий, положение которых соответствует наиболее интенсивным рефлексам α-оксида алюминия (рис 8, образец 2) Аналогичные результаты дает обработка γ-Al_2O_3 (рис 9)

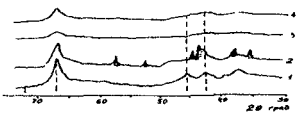


Рисунок 8 — Дифрактограммы образцов исходного χ-Al_2O_3 (1)
и продуктов его термического разложения (3), а также
МО образцов в течение 30 мин с отводом тепла (2) и 15 мин без отвода тепла (4)

Рисунок 9 — Дифрактограммы образцов исходного γ-Al_2O_3 (1)
и продуктов его механической обработки в течение 15 мин без отвода тепла (2)
и 30 мин с отводом тепла (3)

Из литературы известно, что для рассматриваемых в работе оксидов характерны следующие формы и температуры их образования

$$\chi \xrightarrow{900^oC} \kappa \xrightarrow{1200^oC} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\gamma \xrightarrow{900^oC} \delta \xrightarrow{1000^oC} \theta+\alpha \xrightarrow{1200^oC} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Согласно результатам, полученным в настоящей работе, при МО продолжительностью 15 мин наблюдаются следующие последовательности образования и изменения в температурах для переходных форм оксидов алюминия при их кратковременном прогреве

$$\chi \xrightarrow{850^oC} \chi+\alpha \xrightarrow{1050^oC} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\gamma \xrightarrow{850^oC} \gamma+\alpha \xrightarrow{\mathbf{950^oC}} \alpha\text{-}Al_2O_3$$

Сопоставление двух схем показывает, что предварительная МО оксидов существенно меняет характер твердофазных превращений при последующей термообработке Кратковременное механохимическое воздействие (до 15 мин) существенно сужает область существования переходных форм оксида алюминия, наблюдается понижение температуры образования α-Al_2O_3 более чем на 200°С При временах МО 15 мин и более образование промежуточных фаз κ и δ-Al_2O_3 полностью подавляется

Установленные закономерности были использованы для наиболее эффективного применения механохимической обработки с целью получения материалов с улучшенными свойствами, а именно 1) различных марок чугуна, стали, меди, 2) полимеров (СВМПЭ) и эластомеров (резин), 3) керамических материалов на основе корунда

2 Применение ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом, для модифицирования материалов

2 1 Зарождение твердой фазы в расплаве, модифицированном ультрадисперсными частицами тугоплавких соединений

В настоящее время отсутствует общепризнанная теория физико-химического модифицирования и направленного изменения структуры материалов с помощью ультрадисперсных добавок Поэтому в этом разделе сделана попытка выявить основные факторы, обуславливающие структурирующую активность УДП, и установить закономерности направленного модифицирования на примере металлов и сплавов

На основе классических моделей и на основе анализа свойств УДП, полученных механохимическим способом, был предложен наиболее вероятный механизм, обуславливающий эффективность воздействия НДП на процессы зарождения и роста кристаллов, который связан с понижением поверхностного натяжения на границе зародыш-расплав под действием электрического поля (рис 10)

Причинами же возникновения поля могут являться т н электроконтактное взаимодействие и различные дефекты структуры механохимически обработанных порошков заряды на поверхности частиц, сквозные нанопоры, которые являются повышенными каналами проводимости, ион-радикалы и т д За основу была взята модель У Тиллера, в которой анализируются особенности электрического поля связанные со свойствами частиц Им были получены оценки электростатического вклада для параметра смачивания подложки расплавом При тесном контакте двух сред возникает разность потенциалов равная разности уровней Ферми При этом формируются 2 слоя электрических зарядов противоположного знака, расположенных по разным сторонам фазовой границы Таким образом, граница раздела оказывается помещенной в некоторый эффективный конденсатор Удельная энергия данного конденсатора рассматривалась У Тиллером, как отрицательный вклад в поверхностное натяжение

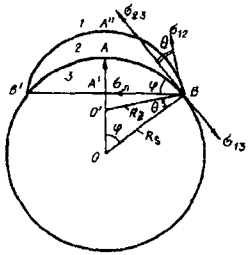


Рисунок 10 — Зарождение твердой фазы в расплаве, модифицированном ультрадисперсными частицами тугоплавких соединений, где θ – краевой угол смачивания на сферической подложке (частице порошка), $0 \le \theta < 90$, σ12, σ13, σ23 – поверхностные натяжения границ раздела жидкость-зародыш, жидкость-подложка, зародыш-подложка

В рамках этой модели

1) Был определен характерный пространственный диапазон локализации электрического поля λ – радиус экранирования Дебая-Хюккеля, $\lambda = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 h^2}{4\pi m e^2} \left(\frac{\pi}{3 n_e} \right)^{1/3} \right)^{1/2}$,

где h – постоянная Планка, m, n_e – масса и плотность свободных электронов

Полученный размер λ оказался прямо пропорционален проводимости вещества, составляя порядка 10^{-8} м Т е, для обеспечения наибольшей эффективности нанодисперсных частиц как катализаторов процесса зародышеобразования необходимо, чтобы их радиус был по порядку величины равен Дебаевскому радиусу экранирования ($r_s \approx r_д$)

2) Дисперсность структуры сплавов возрастает при уменьшении размера УДП-частиц

3) Эффективность модифицирования (степень измельчения зерна кристаллической структуры или кристаллизационной ячейки) зависит от природы плакирующего металла В исследуемых случаях большая эффективность достигалась при использовании плакирующего металла, работа выхода электрона которого была выше, чем у металла расплава, причем возрастала вместе с этой разностью

4) На основе теоретических и экспериментальных данных был сделан вывод, что использование гетерогенных затравок при кристаллизации жидких металлов приводит к значительному уменьшению температуры переохлаждения

Итак, при малом времени существования перегрева наиболее вероятной причиной появления электрического поля являются радикалы, при растворении частиц с увеличением продолжительности перегрева существенным становится электроконтактное взаимодействие Интенсивность обоих вкладов возрастает с уменьшением радиуса частиц Степень химической активности может быть усилена наличием электрического потенциала благодаря понижению энергии активации и повышению скоростей реакции Однако только механизм связанный с электрическим полем, позволяет объяснить наличие эффекта модифицирования у широкого класса УДП тугоплавких соединений

2 2 **Опытно-промышленное исследование влияния ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом, на свойства стали, чугуна и меди**

Было исследовано влияние УДП полученных механохимическим способом на структуру и механические свойства сплавов и металлов Модификаторы получали следующим образом керамические тугоплавкие порошки (нитриды, бориды, карбиды карбонитриды металлов) подвергали совместному помолу в планетарных мельницах с металлом-протектором (Ni, Cr, Co, и т д) Металл-протектор плакирует тугоплавкие керамические частицы, препятствует их

коагуляции, обеспечивает хорошую смачиваемость расплавом, а также стабилизирует заряды на поверхности керамических наночастиц, которые образуются в результате МО.

2.2.2 Влияние УДП на свойства непрерывнолитой стали Ст-3

Повышение качества литого металла в слитках, полученных непрерывной разливкой стали, устранение таких дефектов, как осевая пористость, химическая и структурная неоднородность, является важной задачей в практике непрерывного литья. УДП закатывался в стальную ленту, которая непрерывно вводилась в промежуточный ковш со скоростью, обеспечивающей поступление его в расплав в количестве 0,025 % масс. Было обнаружено, что применение УДП приводит к более шарообразному виду перлитных структур в феррите, а последующая ковка этих образцов приводит к более мелкозернистой структуре перлита в модифицированном образце (рис. 11). Эти структурные изменения обусловливают возрастание значений прочности на разрыв (10÷15%), предела текучести (15%), относительного сужения (70%).

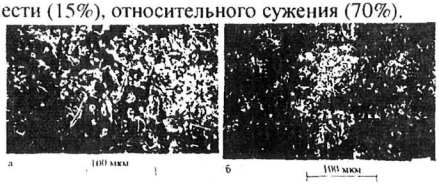


Рисунок 11 — Электронно-микроскопические снимки образцов литой стали СТ-3, подвергнутой ковке: а — немодифицированная; б — модифицированная

2.2.3 Модифицирование стали 110Г13Л

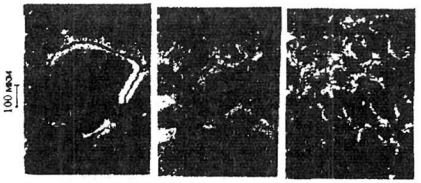
В марганцовистой стали марки 110Г13Л в результате модифицирования смесью УДП нитрида титана (0.025 масс.%) с порошком хрома изменилось соотношение первичных карбидов, расположенных внутри кристаллов и выделившихся по их границам, где количество карбидов существенно уменьшилось. Мелкие карбидные включения внутри зерен сохраняются после термообработки, что обеспечивает повышение прочности стали на 20 – 30 %, пластичности на 25 – 35 % и сопротивления абразивному износу на 25 -35 % (Таблица 1).

Таблица 1 — **Механические характеристики стали 110Г13Л**

Вид сплава	Предел прочности при разрыве σ_B, МПа/м2	Предел прочности при изгибе $\sigma_{0.2}$, МПа/м2	Относительное удлинение δ, %	Относительное сужение ψ, %
Без УДП	662.4	388.6	31.5	17.5
С УДП (0.025%)	871.5	507.5	53.8	36.6

2.2.4 Влияние УДП на свойства меди

Введение УДП (SiC), полученного механохимической обработкой с веществом-протектором в медь в количестве 0.04% приводит к уменьшению размеров зерна (рис. 13б), по сравнению с медью без УДП (рис. 12а). Уменьшение же количества УДП до 0.004% приводит к еще большему измельчению зерна (рис. 12в).



а б в

Рисунок 12 — Электронно-микроскопические снимки образцов:
а — исходной меди; б — после введения УДП 0.04% масс.; в — 0.004% масс.)

Наконечники для фурм кислородных конверторов, изготовленные из модифицированной меди (0.02-0.03% SiC с хромом), характеризуются более мелкой и более однородной кристаллической структурой (рис. 13), это приводит к снижению газопроницаемости и увеличению срока службы.

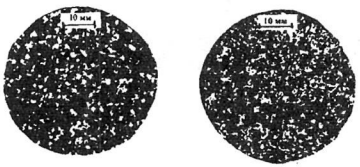


Рисунок 13 — Наконечники для фурм кислородных конверторов

2.2.5 Модифицирование серого чугуна марки СЧ-18

Модифицирующий порошок в количестве 0.01÷0.05 мас.% и размером частиц <0,1 мкм вводился в разливочный ковш под струю жидкого металла, температура которого составляла от 1390 С±10 С, гомогенизировался в течение 5÷10 мин, затем металл разливался в формы. Благодаря использованию в качестве вещества-протектора металла, обладающего хорошей смачиваемостью, ультрадисперсные частицы под действием конвективных потоков легко усваивались и равномерно распределялись по объему расплава, являясь зародышами кристаллов. Поскольку вводимые частицы еще и активны за счет дефектов структуры, возникающих при обработке их в центробежной планетарной мельнице, они эффективно воздействуют не только на зарождение и рост кристаллов, но также изменяют морфологию зерен и включений графита.

Структура модифицированного чугуна (рис. 14 б, в) отличается более высокой дисперсностью и морфологией включений графита.

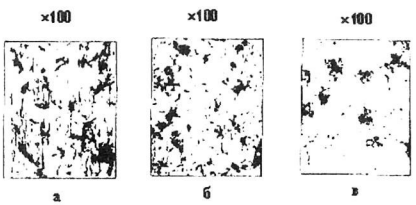


Рисунок 14 — Морфология включений графита в чугунных отливках:
а) не модифицированная; б) модифицированная (TiN+SiC+Ni);
в) модифицированная (SiC+Cr)

Если контрольная (немодифицированная) отливка (рис. 14а) (увеличение в 100 раз) имеет обычную для серого чугуна пластинчатую форму графита, то модифицированные отливки (рис. 14б и 14в) характеризуются компактной (хлопьевидной или глобулярной) формой графитовых включений. В связи с этим повышаются механические характеристики отливок: предел прочности на разрыв $\sigma_в$ увеличивается на 20÷30%, относительное удлинение δ – на 20÷40% по сравнению с контрольным образцом.

Из этих рисунков видно, что применение хрома в качестве активирующего металла более эффективно, чем никеля. Это находится в согласии с теорией ЭКВ. Работа выхода электрона и для никеля, и для хрома больше, чем у железа, что позволяет им быть более эффективными модификаторами. Но разность работ выхода электрона у хрома с железом в два раза больше, чем у никеля с железом, что и повышает его эффективность.

2.2.6 Модифицирование чугуна ИЧХ28Н2

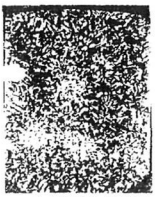
Опытно-промышленные исследования влияния УДП добавок на гидроабразивный износ чугуна марки ИХЧ28Н2 проводили на деталях запчастей насоса ГрАТ225 (рабочие колеса, внутренние корпуса, защитные диски). Чугун указанной марки выплавляли в индукционной печи ИЧТ-2.5 и разливали по формам. В качестве модифицирующей композиции использовалась смесь УДП нитрида титана и оксида иттрия с порошком хрома в количестве 0.03 масс. % в пересчете на керамические частицы. Из этого же сплава отливались контрольные детали без применения модифицирующей добавки, а также образцы ∅ 30Х340 мм с УДП и без УДП для исследования механических характеристик. Все механические свойства опытных образцов, кроме стрелы прогиба, существенно повысились.

Отлитые опытные и контрольные изделия были испытаны в натурных условиях работы насосов в горнодобывающем производстве. В результате было установлено, что использование модифицированных деталей позволяет увеличить срок работы насоса в 1.37 раз.

2.2.7 Влияние УДП на коррозионную стойкость чугуна

Влияние УД добавок на коррозионную стойкость чугуна было проведено на ООО «Ижнефтепласт». Применение УД добавок SiC+Cr (1÷1) приводит к незначительному изменению механических свойств, снижению пластичности металла, однако при этом не наблюдается образования цементита. Обрабатываемость опытных образцов деталей такая же, как и отливок, изготовленных по действующей технологии. Исследования по коррозионной стойкости показали, что после введения УДП стойкость деталей в различных агрессивных средах увеличивается примерно в 2.4 раза. Испытания образцов проводили в серной (25%), азотной (25%), соляной (25%) кислотах.

Без УДП
(Колонии пластинчатого графита)



0.005% УДП

0.025%УДП

(Розеточное распределение графитовых включений)

Рисунок 15 — Чугун немодифицированный и модифицированный 0.005 и 0.025% УДП (в пересчете на керамические частицы)

На рисунке 15 даны фотографии немодифицированного серого чугуна и модифицированного 0.05 масс. % УДП. Видно, что модифицирование приводит к значительному измельчению зерна

металла. Кроме этого, при модифицировании наблюдается изменение металлической основы в сторону увеличения перлита. При этом меняется морфология (форма) графитовых включений. Вместо пластинчатой образуется гнездообразная (розеточная) форма.

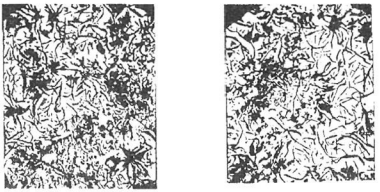


Рисунок 16 — Спец.чугун (слева 0.3% - Fe Si Ba, справа – 0.7% Fe Si Ba)
(пластинчатая прямолинейная форма графита)

У модифицированного спецчугуна (0.3% и 0.5% ферросилиция с барием) форма графитовых включений остается пластинчатой (рис. 16), а его свойства уступают чугуну, модифицированному УДП.

Итак, основные результаты и выводы следующие:

Введение небольших количеств модификатора при разливке металла приводит к

а) уменьшению зерна металла в 2-3 раза;

б) увеличению содержания перлита в металлической основе;

в) изменению формы графитовых включений чугуна с пластинчатой на гнездообразную (розеточную);

г) увеличению прочности до 35 %.

д) в результате этого увеличиваются коррозионная стойкость (в 2-3 раза) и стойкость к абразивному износу (примерно в 1.4 раза).

На основании литературных и полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что

1) выбранные для модифицирования область размеров и массовая доля ультрадисперсных частиц соответствуют механизму дисперсионно упрочненного сплава;

2) на примере модифицирования чугуна показано, что состав плакирующего металла существенно влияет на степень изменения морфологии графитовых включений, что находится в согласии с теорией электроконтактного взаимодействия.

2.3 Исследование влияния ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом, на свойства полимеров

2.3.1 Исследование влияния ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом, на свойства эластомеров (резин)

Механохимическую обработку природного графита (Ногинского, Курейского и Завальского месторождений) проводили в мельнице АГО-2 при ускорении 40 g.

Известно, что в межплоскостное пространство (между графитовыми сетками) можно интеркалировать различные жидкости и некоторые вещества, растворенные в них. Были подобраны детергенты и их оптимальные количества. Использование этих детергентов позволило диспергировать графит, практически не разрушая графитовых сеток. Такое измельчение графита не приводит к появлению низкомолекулярных соединений со свойствами смол и асфальтенов и поэтому только увеличивает удельную поверхность до 60-80 $м^2/г$ (средний размер частиц ~50 нм). Полученные данные показывают, что введение УДП графита в протекторные резины в количестве 5 мас.ч. способствует снижению теплообразования и обеспечивает существенное повышение усталостной выносливости в различных режимах деформации.

Этот факт следует рассматривать как имеющий большое практическое значение, поскольку упругогистерезисные и усталостные свойства резин во многом определяют эксплуатационные

характеристики пневматических шин. Кроме того, следует учитывать, что себестоимость графитовых наполнителей на 25-30% ниже таковой для технического углерода.

2.3.2 Способ анализа кремнеземного наполнителя для резин (экспресс метод)

В последние годы наблюдается тенденция замены углеродных наполнителей на так называемую белую сажу (кремнеземный наполнитель или ультрадисперсный диоксид кремния). Отечественными и иностранными заводами выпускаются различные марки кремнеземных наполнителей: Зеосил (Франция), Перкасил, БС-120, Росил-175 (Россия) и другие, но, несмотря на полное соответствие всех показателей стандартам, резины, полученные с применением этих наполнителей, отличаются по своим свойствам.

Для того чтобы сделать заключение о пригодности того или другого кремнеземного наполнителя для резин, их анализируют на массовую долю диоксида кремния, на влагу, железо, щелочность, водорастворимые соли, потери при прокаливании, удельную поверхность, насыпную плотность (ISO 3262-17, ГОСТ 18307, ISO 787/9, ISO 787/8, ISO 5794-1). На практике же этого оказывается недостаточно. Несмотря на полное соответствие кремнеземных наполнителей стандартам, качество резин с разными партиями наполнителей даже одного производителя может сильно отличатся. Прежде чем сделать окончательное заключение о пригодности той или иной партии кремнеземного наполнителя, его закатывают в резину и определяют разные показатели резин, такие как, вязкость по Муни при 100^0С, условное напряжение при удлинении, условную прочность при растяжении, относительное удлинение, сопротивление раздиру (ISO 5794/2), вулканизационные характеристики. Эти анализы требуют большого количества расходных материалов и очень трудоемки.

В данной работе была решена задача нового быстрого и дешевого способа предварительной оценки качества кремнеземного наполнителя, предназначенного для модифицирования резин без закатывания его в резину.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) определяют распределение по размерам частиц исследуемого кремнеземного наполнителя в области 0-200 Å, вычисляют отношение интенсивностей рассеяния излучения от больших частиц ($I_б$) к интенсивности рассеяния излучения от малых частиц ($I_м$) и выбирают кремнеземные наполнители, в которых это отношение равно $n=I_б / I_м = 0{,}025\text{-}0{,}035$. Метод не требует какой либо предварительной подготовки образцов. Записывают малоугловую рентгенограмму данных образцов и проводят ее математическую обработку.

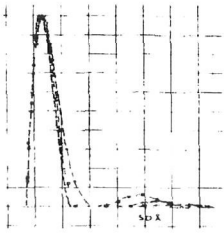


Рисунок 17 — Распределение первичных частиц кремнеземных наполнителей по размерам (по данным МУРР)

При анализе было установлено, что все исследуемые образцы кремнеземных наполнителей для резин имеют бимодальное распределение первичных частиц по размерам (рис. 17).

Выявленное соотношение интенсивностей n = 0,025-0,035 характерно для широко применяемых в шинной промышленности кремнеземных наполнителей, таких как, Перкасил KS-408, Зеосил 1165 MP (Франция).

Способ позволяет быстро и эффективно провести предварительное определение качества кременеземных наполнителей для резин, что позволяет сократить время и затраты на проведение сложных экспериментов с заведомо непригодными образцами.

2.3.3 Исследование влияния ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом, на свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ)

Модификатор готовили совместной МО порошков СВМПЭ и неорганических порошков, затем его вводили в оставшуюся часть СВМПЭ. Процентное содержание неорганических порошков варьировалось в диапазоне 1-15 весовых процентов. Время совместной активации от 1 *мин до 10 мин.*

Обнаружено увеличение износостойкости СВМПЭ наполненного 7% ультрадисперсными керамическими порошками SiC, более чем в тысячу раз по сравнению с исходным СВМПЭ.

В рентгенограммах СВМПЭ с неорганическими порошками наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов, относящихся к кристаллической фазе. Это означает, что введение порошков в СВМПЭ переводит часть кристаллической фазы СВМПЭ в аморфную (рис. 18).

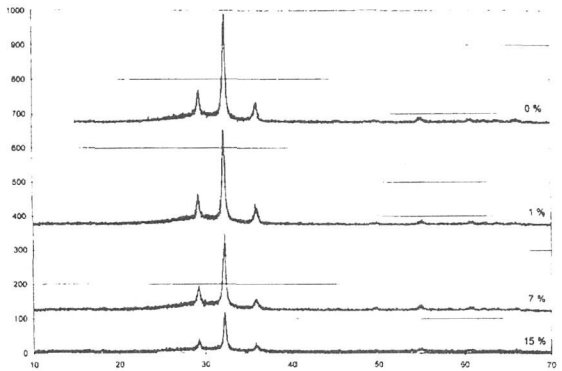


Рисунок 18 — Изменение количества кристаллической фазы СВМПЭ от количества введенного МО порошка карбида кремния

По данным ДТА в исходном СВМПЭ наблюдается три тепловых эффекта при температурах 120^0C; 270^0C; и 380^0C. После введения в СВМПЭ 7% порошка карбида кремния наблюдаются уже пять тепловых эффектов при температурах: 120^0C; 190^0C; 250^0C; 330^0C и 360^0C, а после введения 15% порошка остается только четыре тепловых эффекта при температурах: 120^0C; 190^0C; 250^0C и 360^0C (рис. 19). Тепловой эффект при температуре 120^0C связан с температурой плавления кристаллической фазы СВМПЭ. Надо полагать, что и другие тепловые эффекты связаны с другими некристаллическими (аморфными) фазами СВМПЭ. То есть, введение порошков в СВМПЭ приводит к появлению новых аморфных фаз и, как следует из рентгенограмм, к уменьшению количества кристаллической фазы. Причем наибольшее количество аморфных фаз наблюдается при введении в СВМПЭ 7% порошка карбида кремния.

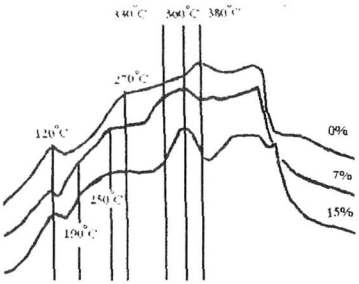


Рисунок 19 - Данные ДТА: исходного СВМПЭ (0%),
после введения 7% и 15% порошка карбида кремния

По данным малоуглового рентгеновского рассеяния (рис. 20) при введении в СВМПЭ 7% порошка наблюдается резкое измельчение структуры наполненного СВМПЭ по сравнению с исходным СВМПЭ и по сравнению с наполненным СВМПЭ при введении в него 15% порошка. Так как по данным ДТА в СВМПЭ, содержащем 7% SiC, наблюдается большее количество фаз, чем в СВМПЭ, содержащем 15% SiC, а в исходном СВМПЭ наблюдается наименьшее количество фаз, то можно считать, что измельчение структуры СВМПЭ происходит за счет увеличения количества фаз. Новые же аморфные фазы в наполненном СВМПЭ образуются за счет его модификации частицами керамических порошков, которые являются центрами образования новых фаз. Таким образом, оптимальное количество порошка SiC, равное 7%, для модификации СВМПЭ связано с тем, что при этом возникает максимальное количество аморфных фаз, что приводит к максимальному измельчению. А измельчение СВМП приводит к улучшению его механических свойств, подобно тому, как измельчение зерен металла приводит к улучшению его механических свойств.

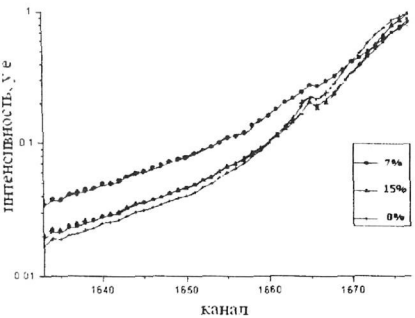


Рисунок 20 — Данные МУРР исходного СВМПЭ (0%),
после введения 7% и 15% порошка карбида кремния

2.3.4 Корундовые безусадочные огнеупоры и техническая керамика. Вяжущий материал на основе ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом

Оксид алюминия, предварительно подготовленный для получения вяжущего материала, и добавку (оксихлорид циркония или какую-либо водорастворимую соль алюминия) подвергали совместной механохимической обработке в мельнице АГО-2, АГО-3 в течение 1.5-2 минут при 60g, полученный вяжущий материал смешивали с плавленым электрокорундом (полифракция 0-500 мкм), добавляли воду или 0.1 н соляную кислоту до необходимой влажности шихты (8-12%), формовали образцы методом вибропрессования. Оптимальное соотношение заполнителя и связки

для получения огнеупоров необходимой плотности составляет 3 массовые части заполнителя, 1 массовая часть ультрадисперсного оксида алюминия и 0 1-02 массовые части добавки в виде кристаллогидрата) (Таблица 2)

Таблица 2 — **Состав и свойства образцов огнеупоров**

Плавленный электро-корунд (наполнитель) вес %	УД оксид алюминия (связка), вес %	Оксихлорид циркония (добавка), вес %	Соли алюминия в пересчете на оксид алюминия (добавка) вес %	Прочность, МПа	Усадка, %
300	100	2 7	0 5	≥ 100	≤ 1

Выводы

1 При получении огнеупорных изделий на основе корунда прочность значительно увеличивается при добавлении в связующее добавок – небольших количеств оксихлорида циркония или водорастворимых солей алюминия

4 Применение добавок позволяет отказаться от временных связок, которые приводят к разупрочнению изделий в процессе сушки или обжига, что отрицательно сказывается на конечных свойствах керамики Прочность изделий после сушки на воздухе при комнатной температуре — 10-30 МПа, после обжига при 1250^{0}С — ≥ 100 МПа

3 Заключение

ВЫВОДЫ

На модельных системах было установлено

1 На примере MoO_3

1 1 минимальный размер частиц после механической обработки ≈ 7-10 нм,

1 2 обнаружено нескольких стадий процессов агрегации после разрушения,

1 3 количество частиц со средним размером ~10 нм в 10^5 раз превышает количество остальных частиц, а их масса не превышает 5%

после МО MoO_3 наблюдается

1 4 трехмерные дефекты в виде новых фаз MoO_3

2 На примере TiB_2

2 1 была показана возможность полного измельчения TiB_2 до частиц с размерами 5-15 нм с использованием в качестве поверхностно-активного вещества порошкообразного никеля

3 На примере меди

3 1 было исследовано измельчение металлов при правильном подборе поверхностно-активных веществ удалось получить медь со средним размером частиц ~ 150 нм

4 На примере корунда

4 1 была показана возможность механохимического получения частиц α-Al_2O_3 со средним размером ~ 20 нм и массовым выходом ~ 50%,

после МО

4 2 может подавляется образование некоторых переходных фаз,

4 3 наблюдаются фазовые трансформации χ-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3 с образованием конечной α-фазы оксида алюминия при более низких температурах (на 200-250^0 С)

Для решения прикладных задач

5 Были получены механохимическим методом УДП–модификаторы, которые смачиваются расплавом, поэтому хорошо распределяются в объеме металла

5 1 Выбранные для модифицирования область размеров и массовая доля ультрадисперсных частиц соответствуют механизму дисперсионно упрочненного сплава

5 2 Были сформулированы основные требования к модифицирующим порошкам

5 2 1 температура частиц должна быть значительно выше температуры плавления обрабатываемого сплава,

5 2 2 частицы должны быть нерастворимы (или слабо растворимы) в перегретом расплаве,

5 2 3 вещество порошка-модификатора должно обладать металлическим типом проводимости

5 3 Механохимические технологии позволяют предохранить модификаторы от коагуляции и окисления Применение этих модификаторов в количестве 0 05-0 004 масс % позволило улучшить служебные характеристики (прочность, пластичность, термоцикличность, коррозионную стойкость, срок службы) различных марок чугуна, сталей, меди В настоящее время модифицирование цветных и черных металлов опробовано на предприятиях АО НЗХК (Новосибирск), ОАО Опытный завод цветного литья (г Новосибирск), ОАО Западно-Сибирский металлургический комбинат (г Новокузнецк), ООО «Ижнефтепласт» (г Ижевск)

6 Получен ультрадисперсный природный графит для модифицирования протекторных резин Себестоимость таких графитовых наполнителей на 30% ниже синтетических Испытания протекторных резин, модифицированных УДП природного графита проведены на Красноярском шинном заводе

7 Обнаружено увеличение износостойкости сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) наполненного ультрадисперсными керамическими порошками SiC в более чем в тысячу раз, по сравнению с исходным СВМПЭ

8 Предложен экспресс-метод оценки качества кремнеземных наполнителей для резин на основании данных гранулометрического состава первичных частиц методом малого углового рентгеновского рассеяния Метод позволяет определить соответствие кремнеземного наполнителя техническим требованиям без предварительного закатывания его в резину Экспресс-метод применяется на ОАО «Сода», г Стерлитамак.

9 Получен ультрадисперсный α-оксид алюминия (корунд) Применение этого оксида алюминия в качестве вяжущего материала для безусадочных огнеупоров позволило

9 1 отказаться от временных связок,

9 2 получить изделия с улучшенными служебными характеристиками (прочность после сушки на воздухе — 10-30 МПа, после обжига при 1250^{0}С — ≥ 100 МПа) Испытания огнеупоров проведены в проточной водородной печи на АО НЗХК, ОАО «НЭВЗ-Союз»

Основные научные результаты опубликованы в следующих работах

1 Полубояров В А , Киселевич С Н , Кириченко О А , Паули И А , Коротаева З А , Дектярев С П Анчаров А И Механическая обработка и физико-химические свойства MoO_3 // Неорганические материалы – 1998, Т 34, № 11, С 1365-1372

2 Черепанов А Н Полубояров В А , Калинина А П , Коротаева З А Применение ультрадисперсных порошков для улучшения свойств металлов и сплавов // Материаловедение – 2000, № 10, С 45-53

3 Калинина А П , Черепанов А Н , Полубояров В А , Коротаева З А Математическая модель нуклеации в жидких металлах на ультрадисперсных керамических частицах // Журнал физической химии – 2001, Т 75, № 2, С 275-281

4 Полубояров В А Коротаева З А , Андрюшкова О В Получение ультрамикрогетерогенных частиц путем механической обработки // Неорганические материалы – 2001, Т 37, № 5, С 592-595

5 Полубояров В А Коротаева З А Черепанов А Н , Калинина А П , Корчагин М А , Ляхов Н З Применение механически активированных ультрадисперсных керамических порошков для улучшения свойств металлов и сплавов // Наука производству – 2002, № 2, С 2-8

6 Полубояров В А Андрюшкова О В , Коротаева З А , Лапин А Е Использование механически активированного кварца для модификации свойств полимеров // Наука производству – 2002, № 2 С 24-26

7 Полубояров В А , Коротаева З А , Лапин А Е , Черепанов А Н , Солоненко О П , Коботаева Н С , Сироткина Е Е , Корчагин М А Влияние механических воздействий на прочностные характеристики плазменных металлических покрытий и реакционную способность металлической меди // Физическая мезомеханика – 2002, Т 5, № 2, С 97-102
8 Полубояров В А , Коротаева З А , Лапин А Е , Черепанов А Н , Солоненко О П , Коботаева Н С , Сироткина Е Е , Корчагин М А Влияние механической активации металлических порошков на их реакционную способность и свойства плазменных покрытий // Химия в интересах устойчивого развития – 2002, Т 10, С 219-225
9 Полубояров В А , Лапин А Е , Коротаева З А , Просвирин И П , Бухтияров В И , Сироткина Е Е и Коботаева Н С Вмеханической активации на реакционную способность медного порошка // Неорганические материалы, 2005, т 41, № 2, стр 151-161
10 Полубояров В А , Лапин А Е , Коротаева З А , Просвирин И П , Бухтияров В И Изменение реакционной способности медного порошка по отношению к уксусной кислоте при механическом воздействии // Кинетика и катализ 2005, т 46, № 4, стр 565-571
11 В А Полубояров, З А Коротаева, В В Булгаков, Н З Ляхов, В А Лещев Технология производства высокотемпературной корундовой керамики на основе ультрадисперсных порошков, полученных механохимическим способом // Материалы 7-й научно-технической конференции Сибирского химического комбината 22-25 октября 2002 г, 2003, Северск, часть 1, с 163-168
12 Полубояров В А , Коротаева З А , Титов В М , Воронин А В , Гареев А Т , Шатов А А , Краснов В А , Якимцев В В «Способ анализа кремнеземистого наполнителя для резин (экспресс метод)» Патент РФ № 2240542, приоритет от 14 03 2003 г
13 Полубояров В А , Коротаева З А , Булгаков В В , Ляхов Н З Способ получения огнеупорной массы Патент РФ № 2214379, приоритет от 04 06 2002
14 Полубояров В А , Ляхов Н З Коротаева З А , Булгаков В В Иванов Ф И Комиссаров В Н , Бебко А Н , Готфрид В Э Шихта для изготовления огнеупоров и способ получения изделий из нее Заявка на патент № 2006106895(007460) от 06 03 2006 г
15 Полубояров В А Черепанов А Н , Коротаева З А , Ушакова Е П Способ повышения коррозионной стойкости чугунов Заявка на патент № 2007106678/02(007243) от 21 02 2007 г
16 О П Солоненко, В А Полубояров, А Е Лапин, З А Коротаева, А Н Черепанов Механохимические нанодисперсии для улучшения свойств напыленных подслоев теплозащитных покрытий на лопатки газовых турбин из никелевого суперсплава IV Международный технологический конгресс «Военная техника, вооружение и современные технологии при создании продукции военного и гражданского назначения», Часть 2 (г Омск 4-9 июня 2007 г), стр 399-405
17 А А Емельянов В А Полубояров З А Коротаева, Е В Великанов, В А Синицын, Н З Ляхов, Ban Bong-Chan Возможности использования керамических нанодисперсий для защиты от солнечной радиации Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007» 13-16 марта 2007 г, Новосибирск, стр 367
18 В А Полубояров, З А Коротаева, В В Булгаков, Н З Ляхов, Ф И Иванов, В Н Комиссаров, В Э Готфрид, А Н Бебко Кремнезольные нанодисперсии для строительных и огнеупорных материалов Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007» 13-16 марта 2007 г, Новосибирск, стр 387
19 Д Р Хасиев, З А Коротаева, Л М Мамина, В А Полубояров Механохимический метод создания композиций с низкими коэффициентами трения на основе графита // Сборник тезисов Второй конференции «Материалы Сибири» 6-9 сентября, 1998, Барнаул, с 55

Подписано в печать 7 02 2008 г Формат 60 x 84 $^{1}/_{16}$
Бумага офсетная № 1 Печать офсетная Усл печ л 1,4 Уч -изд л 1,2
Тираж 100 экз Заказ № 82

Типография издательства «Кузбассвузиздат» 650099, г Кемерово, ул Ермака, 7