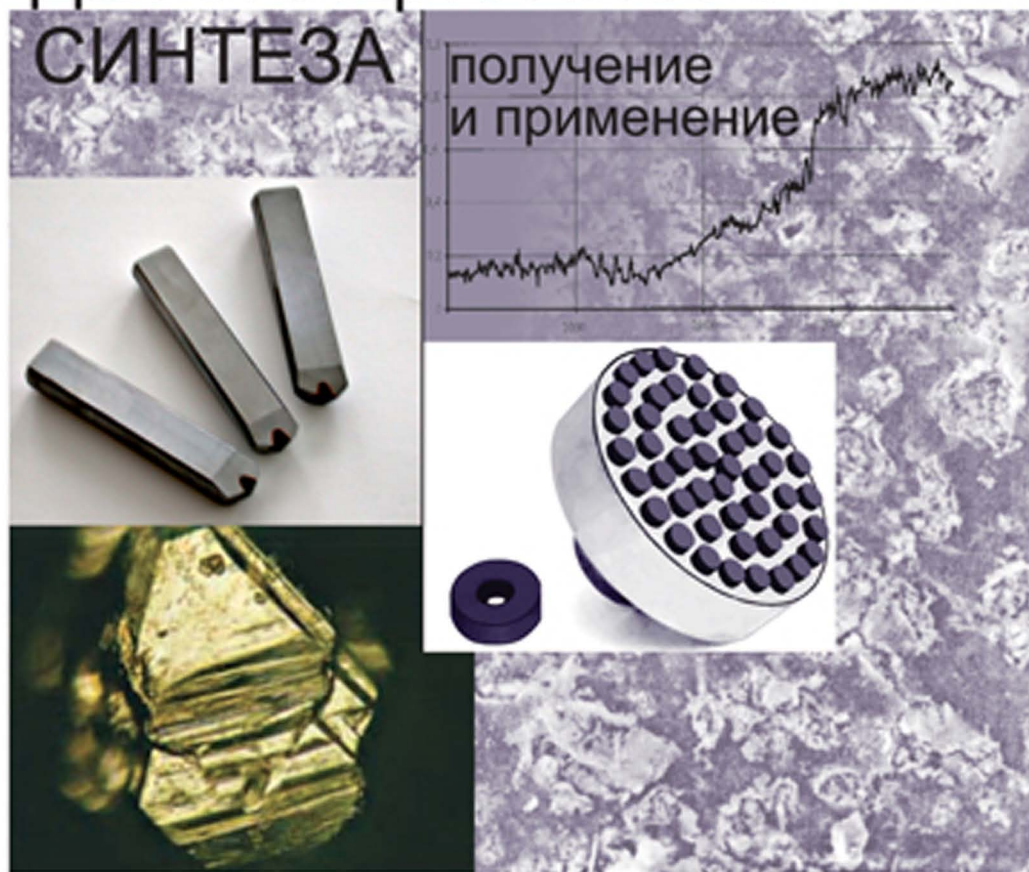




НАНОАЛМАЗЫ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Объединенный институт машиностроения
Государственное научно-производственное объединение
порошковой металлургии

НАНОАЛМАЗЫ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

получение
и применение

Под общей редакцией академика П. А. Витязя



Минск
«Беларуская навука»
2013

Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.] ; под общ. ред. П. А. Витязя. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 381 с. – ISBN 978-985-08-1637-5.

В книге обобщены результаты экспериментальных исследований по получению наноалмазов детонационного синтеза. Приведены данные по получению композиционных и поликристаллических материалов компактированием при высоких давлениях и температурах детонационных наноалмазов, модифицированных методом термовакуумной и/или химико-термической обработки. Рассмотрены особенности получения и свойства модифицированных детонационными наноалмазами композиционных металлических и полимерных материалов и покрытий триботехнического назначения, формируемых спеканием, горячим прессованием, электрохимическим осаждением, газотермическим напылением, микродуговой обработкой. Изложены технологические принципы модифицирования наноалмазами смазочных материалов, раскрыт механизм модифицирующего действия наноалмазов на свойства смазочных материалов и структуру поверхностей трения. Приведены примеры практического применения композиционных материалов и покрытий, модифицированных наноалмазами детонационного синтеза.

Предназначена для научных, инженерно-технических работников, аспирантов и студентов, занимающихся вопросами материаловедения, инженерии поверхности, повышения долговечности быстроизнашиваемых деталей узлов трения.

Ил. 238. Табл. 63. Библиогр.: 444 назв.

Авторы:

П. А. Витязь, В. И. Жорник, А. Ф. Ильющенко, В. Т. Сенють, А. И. Комаров,
А. П. Корженевский, А. В. Ивахник

Рецензенты:

академик НАН Беларуси, доктор технических наук, профессор,
лауреат Государственной премии СССР С. А. Астапчик,
доктор технических наук, профессор В. Н. Ковалевский

ПРЕДИСЛОВИЕ

Нанотехнологии относятся к числу приоритетных направлений научно-технического прогресса в XXI веке, что обусловлено их большими потенциальными возможностями в получении материалов с уникальными свойствами. К наноматериалам принято относить тонкодисперсные порошки, волокна (нанопорошки, нановолокна) и объемные наноструктурные материалы. Согласно современным представлениям наноструктурные материалы можно подразделить на нанофазные и нанокпозиционные материалы. Под первыми понимают материалы, у которых размер кристаллитов или фаз меньше 100 нм, а нанокпозиционные материалы (нанокпозициты) представляют собой матрицу, в которой случайным образом распределены наноразмерные частицы или кластеры. Интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительно модифицирования и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние. В связи с этим в настоящее время на первый план должны выходить технологические приемы получения и обработки материалов, обеспечивающие формирование нанофазной или нанокпозиционной структуры. Формирование нанофазной структуры в материале может осуществляться за счет процессов контролируемой кристаллизации из жидкого состояния при быстром охлаждении расплава, за счет управляемого перехода из аморфного в нанокристаллическое состояние при термомодеформационном воздействии на материал, а также в процессе интенсивной пластической деформации крупнозернистого материала. Получение нанокпозиционных материалов или покрытий возможно за счет механохимического легирования, синтеза наноразмерных упрочняющих фаз в микрoзернистой матрице (например, при ионно-лучевой обработке поверхности, распаде перенасыщенных твердых растворов или кристаллизации аморфной фазы), а также путем введения на определенной стадии технологического процесса наноразмерных компонентов различной природы (оксиды, карбиды, бориды, различные модификации углерода и др.) в расплав, исходную порошковую шихту, электролит и т. д.

Углеродные наноматериалы и связанные с ними нанотехнологии относятся сегодня в мире к числу бурно развивающихся направлений. Одним из впечат-

ляющих примеров реализации принципов нанотехнологий на практике является разработка детонационного синтеза наноразмерных алмазов и их применение для получения материалов и покрытий различного функционального назначения с улучшенными эксплуатационными свойствами. Несмотря на наличие в настоящее время множества углеродных наноматериалов (фуллерены, нанотрубки, графен, луковичный углерод, наноалмазы и др.), пока только производство наноалмаза детонационного синтеза достигло уровня промышленных масштабов, что делает его относительно дешевым и доступным для использования в различных областях человеческой деятельности (наука, техника, медицина и др.).

Под наноалмазами детонационного синтеза понимают как собственно продукт детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ – алмазосодержащую шихту, так и получаемые из нее после химической обработки очищенные алмазы. Алмазосодержащая шихта – это композиционный материал, каждая частица которого состоит из сверхтвердого и инертного алмазного ядра, покрытого оболочкой из графита, аморфного и луковичного углерода, а также из различных функциональных групп, способных активно участвовать в различных химических реакциях.

Наноалмазы отличаются уникальным сочетанием присущих собственно алмазу высокой твердости и износостойкости с чрезвычайно высокой поверхностной активностью и структурообразующими качествами, характерными для ультрадисперсной среды. Наноалмазы детонационного синтеза являются мощным структурообразующим элементом различных композиционных материалов (спеков, полимерных композитов, покрытий различного вида и назначения), эффективной технологической средой для суперфинишной обработки, основой для селективных адсорбентов и катализаторов и др. Отличительная черта наноалмазов детонационного синтеза от других алмазов заключается в их способности содержать на поверхности различные функциональные группы, состав которых можно регулировать путем соответствующей химической обработки, обеспечивая при этом получение специфических свойств, требуемых для конкретного применения наноалмазов. В отличие от крупнокристаллических алмазов, которые используются в основном либо при изготовлении абразивного или лезвийного инструмента, либо при получении теплоотводящих подложек в микроэлектронике, наноалмазы могут найти широкое применение в различных областях техники, в частности, при спекании наноструктурированных сверхтвердых композиционных материалов с повышенной трещиностойкостью, как структурирующий и упрочняющий элемент композиционных материалов и покрытий различного функционального назначения с улучшенными эксплуатационными свойствами и др.

Несмотря на широкий круг научных исследований в области наноалмазов, точная структура их кристаллов и свойства поверхности до конца не изучены. Материалы разных производителей наноалмазов различаются в зависимости

от применяемых ими схем синтеза и методов химической очистки. При изменении технологических условий синтеза и последующей химической обработке создается новый материал с отличающимися свойствами, что обуславливает актуальность изучения свойств наноалмазов детонационного синтеза для расширения областей их эффективного практического использования.

Первые сообщения о детонационном синтезе наноалмазов появились в восьмидесятых годах прошлого века в СССР, а затем в США. Последние два десятилетия характеризуются интенсивными исследованиями в области синтеза наноалмазов, их химической очистки, модификации поверхности, применения наноалмазов в различных областях. В странах СНГ большой вклад в развитие этого направления внесли научно-исследовательские организации и научно-производственные предприятия России (Федеральный научно-производственный центр «Алтай» (г. Бийск), Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики (г. Снежинск), Федеральное государственное унитарное предприятие «СКТБ «Технолог» (г. Санкт-Петербург), Институт химической физики РАН (г. Москва), Московский государственный университет, Институт гидродинамики СО РАН (г. Новосибирск), Федеральное государственное унитарное предприятие «Электрохимприбор» (г. Лесной), ОАО «Центральный научно-исследовательский институт материалов» (г. Санкт-Петербург)), Украины (Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, Институт проблем материаловедения НАНУ, АО «Алит» (г. Житомир)), Беларуси (НП ЗАО «Синта» (г. Минск), ГНПО порошковой металлургии, ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси», Гродненский государственный университет).

В настоящей книге изложены основные методы получения и описаны свойства наноалмазов детонационного синтеза. Обобщены экспериментальные результаты по исследованию влияния наноразмерных алмазосодержащих модификаторов на процессы структурообразования и свойства нанокomпозиционных материалов и покрытий, формируемых различными технологическими методами. Изложены особенности получения сверхтвердых композиционных материалов на основе наноалмазов с использованием термобарического синтеза и спекания, рассмотрены особенности получения и свойства модифицированных наноалмазами композиционных материалов триботехнического и инструментального назначения, формируемых методами электроимпульсного спекания и горячего прессования, раскрыты механизмы модифицирующего действия наночастиц при получении полимерных нанокomпозитов. Приведены данные о формировании модифицированных наноразмерными алмазосодержащими добавками покрытий с использованием методов электрохимического осаждения, газотермического напыления и микродуговой обработки. Изложены технологические принципы создания и описаны свойства пластичных смазочных материалов, модифицированных наноразмерными

алмазосодержащими добавками. Приведены примеры практического применения композиционных материалов и покрытий, модифицированных наноалмазами.

Книга написана в основном по результатам разработок, выполненных в Государственном научном учреждении «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси», Государственном научно-производственном объединении порошковой металлургии НАН Беларуси и Научно-производственном закрытом акционерном обществе «Синта», с использованием некоторых данных других научных школ. Авторы выражают искреннюю благодарность коллегам и сотрудникам за помощь в работе по наноалмазной тематике: доктору технических наук М. А. Белоцерковскому, доктору физико-математических наук В. А. Кукареко, кандидату физико-математических наук В. И. Комаровой, кандидату технических наук М. А. Леванцевичу, научным сотрудникам С. А. Ковалевой, А. И. Полуяну и Р. Г. Штемплюку.

Авторы признательны рецензентам академику С. А. Астапчику и доктору технических наук В. Н. Ковалевскому за ценные замечания и конструктивное обсуждение материалов рукописи.

Глава 1

ТЕХНОЛОГИЯ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА И СВОЙСТВА НАНОАЛМАЗОВ

1.1. Технология получения наноалмазов детонационного синтеза

1.1.1. Общая характеристика наноалмаза детонационного синтеза

Наноалмазы или ультрадисперсные алмазы (УДА) относятся к классу наноматериалов, проблемами получения, сертификации и применения которых интенсивно занимаются в последние годы ученые разных стран. Это научно-техническое направление, находящееся на стыке традиционного алмазного материаловедения, физики высоких давлений, физики твердого тела, физикохимии наноуглерода, коллоидной химии становится одним из самых быстрорастущих в области нанотехнологий по объему финансирования, выделяемого на его развитие в мире. Наноалмазы являются примером наноматериалов, производство которых освоено в промышленном масштабе [1].

Частица наноалмаза как кластерное образование состоит из относительно упорядоченного кристаллического ядра и разрыхленной, химически лабильной периферии. Алмазное ядро – носитель основных, так называемых алмазных свойств УДА, а именно термической и химической стабильности, высокой теплопроводности и механической твердости, низкой электропроводности. Периферические структуры кластера ответственны за такие характеристики, как знак и величина поверхностного заряда частиц УДА, абсорбция, адсорбция и хемосорбция, химический состав поверхностных функциональных групп, коллоидная стабильность частиц УДА в жидких и других средах. В кластерах УДА и ядро, и стабилизирующая оболочка состоят в основном из атомов углерода. Граница кластера стабилизирована продуктами взаимодействия периферических атомов углерода с веществом окружающей среды. Периферические структуры играют решающую роль в процессах агрегации алмазных кластеров и их взаимодействия с матричными веществами композиционных материалов и покрытий [2]. В настоящее время внимание исследователей сосредоточено на детальном изучении характеристик и свойств наноалмазов и на поиске областей их наиболее эффективного применения [3]. Уникальные поверхностные свойства определяют соответствующие области применения нанопорошков алмаза: в электрохимических и химических покрытиях, для изготовления паст

и суспензий, в виде добавок в полимерные, керамические и резинотехнические изделия, а также клеи, в которых наноалмазы служат в качестве активных наполнителей. Используются нанопорошки алмаза также в качестве адсорбентов и катализаторов для изготовления фильтров и мембран [4].

1.1.2. Особенности технологии получения наноалмазов детонационного синтеза

Со времени первых неудачных попыток динамического синтеза (Ю. Н. Рябинин, 1956 г.) технология получения взрывных алмазов значительно усовершенствована. Ведущая роль в исследованиях в данной области принадлежит российским ученым. Во всех развитых странах получено множество патентов, однако реальным производством ультрадисперсных порошков СТМ занимаются немногие фирмы [5]. Среди них можно отметить промышленное производство алмазного микропорошка «Murolex» (для полировочных работ) американской фирмой «Du Pont» с объемом до 3 т алмаза в год. В Институте химической физики РАН (г. Черноголовка) существует опытное производство поликристаллических микропорошков алмаза с частицами до 5 мкм. В Республике Беларусь в ГНПО порошковой металлургии и НП ЗАО «Синта» создан промышленный комплекс по производству наноалмазов детонационного синтеза.

Наноалмазы (УДА) являются перспективными компонентами для композиционных материалов и покрытий нового поколения.

Согласно опубликованным данным, для синтеза наноалмазов используется широкий спектр способов, схем и реакционных систем [6]. Наиболее распространенными и эффективными являются следующие способы:

1. Ударное высокоскоростное воздействие на систему металл–графит (сажа) в литом (чугун) или порошкообразном состоянии с применением различных схем нагружения [7].

2. Детонационный способ воздействия на графит (сажу), находящихся в смеси со взрывчатым веществом (ВВ) [8].

3. Получение алмаза при детонации ВВ с отрицательным кислородным балансом (т. е. с меньшим, чем стехиометрическое, содержанием кислорода) в неокислительной среде [9].

В последнее десятилетие внимание исследователей сосредоточено на экспериментах по синтезу алмаза при взрыве конденсированных ВВ состава $C_a H_b N_c O_d$, разлагающихся с выделением свободного углерода. В результате образуется конденсированная углеродная фаза, в состав которой входят ультрадисперсные алмазы [10, 11].

Детонационный синтез алмаза имеет следующие преимущества перед статическим синтезом [12]:

высокая производительность, поскольку отсутствуют принципиальные ограничения на размеры сжимаемых объемов и массу взрывааемых зарядов, с ростом которых увеличивается время существования высокого давления и, как

следствие этого, повышается качество и размер синтезируемых частиц алмаза; за один цикл можно получить до 10^4 карат порошка;

не требуются расходуемые детали из дефицитных твердых сплавов, легированных сталей, не нужны металлы-катализаторы (Ni, Mn);

в результате синтеза в сильно неравновесных условиях получают уникальные поликристаллические порошки алмаза с нанокристаллической структурой; каждая частица алмаза имеет множество мельчайших режущих кромок, что обеспечивает наивысшее качество суперфинишной обработки;

давление, скорости нагружения, температуры сжатия и остаточные температуры могут регулироваться способом сжатия (однократное, многократное ударное или квазиизэнтропическое), мощностью ВВ, начальной пористостью, сжатием смесей с различной сжимаемостью и теплопроводностью, применением предварительного нагрева или охлаждения;

прямой переход углеродистых материалов в алмаз позволяет получать чистый алмаз без примесей металлов-катализаторов, снижающих прочность и термостойкость алмаза.

Вместе с тем взрывному методу свойственны и недостатки:

взрывные работы, изготовление и транспортировка зарядов являются особо опасными (проводятся вручную); синтез в ампулах сохранения требует проведения взрывов на специальных полигонах;

для синтеза алмаза обычно требуются заряды из дорогих и мощных ВВ (гексоген, сплав ТГ40);

рост энтропии при ударном сжатии обуславливает остаточные температуры у обжатого материала, которые растут с увеличением температуры сжатия и часто приводят к отжигу получаемых метастабильных фаз (алмаза);

превращение графит–алмаз в ударной волне носит многостадийный характер [12] и требует определенного времени для роста алмазных кристаллов.

относительно высокая стоимость мощных ВВ, изготавливаемых обычно на оборонных предприятиях (поэтому экономически выгодно крупномасштабное производство) и ряд других.

Таким образом, взрывные устройства для синтеза алмаза должны иметь достаточно большие размеры, чтобы обеспечить максимально возможное время существования высокого давления (20–40 ГПа), минимальную скорость разгрузки и максимальную степень охлаждения полученного алмаза за счет теплообмена с окружающим алмаз наполнителем.

Существуют две принципиальные схемы ударно-волнового нагружения углеродистого материала (УГМ):

1. Контактная схема, при которой УГМ находится в контакте с зарядом либо непосредственно, либо через слой металла. В этом случае давление обычно не превышает 30–40 ГПа.

2. Бесконтактная схема, при которой на УГМ воздействует металлический ударник, разгоняемый зарядом ВВ. Давление в УГМ зависит от скорости ударника и может достигать 100 ГПа и более.



Рис. 1.1. Структурная схема промышленного комплекса по производству УДА

По своей геометрии устройства ударно-волнового нагружения делятся на плоские, осесимметричные (цилиндрические) и сферические (с центральной симметрией). В двух последних случаях используется явление кумуляции за счет создания в УГМ сходящихся ударных волн.

Детонационный синтез проводится в специальных взрывных камерах, являющихся локализаторами синтеза. В настоящее время существует довольно много конструкций камер, отличающихся прежде всего внутренним объемом. От объема камеры зависит максимальная масса взрываемого заряда. В качестве первой грубой оценки можно считать, что на каждый 1 кг заряда необходимо 1–4 м³ объема камеры [5]. Для технологических и исследовательских целей обычно используются цилиндрические камеры.

В качестве примера приведем структуру и основные технологические параметры производства ультрадисперсных алмазов в ГНПО порошковой металлургии и НП ЗАО «Синта», рассчитанного на выпуск до 10 т алмазосодержащих материалов в год [1, 13]. Производство является комплексным и включает технологические операции детонационного синтеза, химическую очистку и отмывку УДА от кислоты, кондиционирование полупродуктов, модифицирование поверхности и глубокую очистку алмазов.

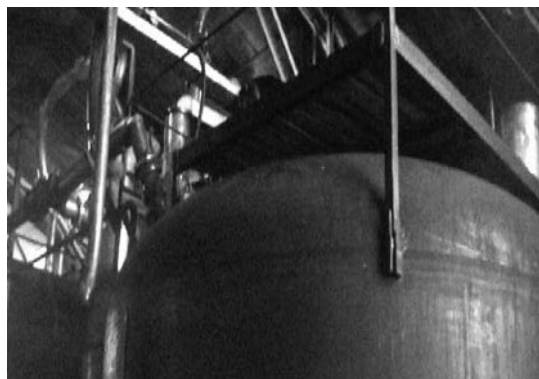
На рис. 1.1 представлена структурная схема промышленного комплекса по производству наноалмазов.

Выделение УДА из продуктов синтеза производится методом барометрического окисления шихты водной азотной кислотой. Алмазосодержащая шихта интенсивно перемешивается с кислотой и с помощью насосов-дозаторов вы-

сокого давления подается в реакционную зону. Проходя через каскад электрообогреваемых реакторов, кислотная суспензия ступенчато нагревается до 280–300 °С, термостатируется, затем охлаждается и подается на узел разгрузки высокого давления. Разгрузке подвергается сложная гетерофазная смесь: жидкость, насыщенная газами и содержащая до 3 мас.% алмазных частиц. В приемники суспензии подается сжатый воздух для отдувки окислов. Осветленная суспензия УДА в отработанной азотной кислоте периодически подается на участок отмывки. Процесс очистки ведется непрерывно в автоматизированном режиме, с производительностью по УДА 5000 карат в час.

На рис. 1.2 представлены элементы технологического оборудования для синтеза и очистки наноалмазов ГНПО порошковой металлургии и НП ЗАО «Синта».

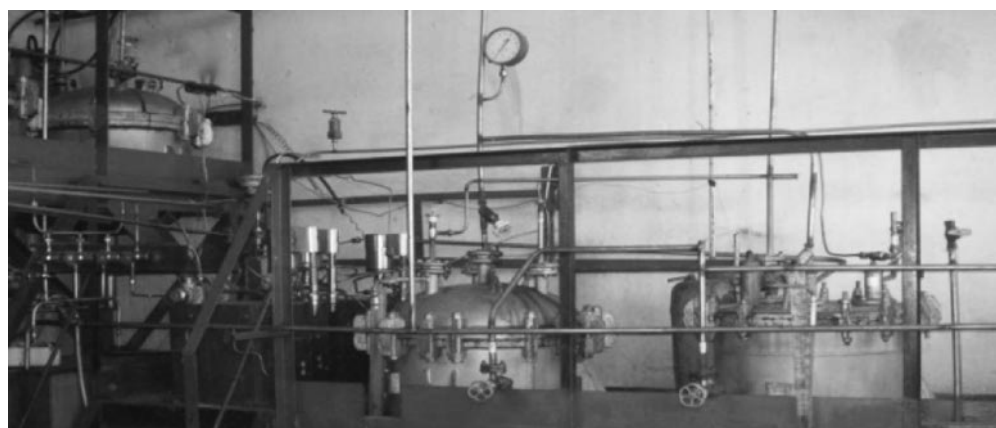
Преимущества использования HNO_3 в качестве окислителя заключаются в ее комплексном воздействии на все примеси в шихте: неалмазный углерод и примесные включения металлов, оксидов, карбидов. В условиях повышен-



а



б



в

Рис. 1.2. Взрывная камера для детонационного синтеза наноалмазов (а), реакторный блок химической очистки наноалмазов (б) и узел приема суспензии после реакторного блока (в)

ных температур реакционная способность кислоты значительно усиливается. В результате целевые реакции протекают с высокой скоростью.

Процесс окисления неалмазного углерода условно можно разделить на три стадии:

предварительное окисление (10–20 % неалмазного углерода);

окислительное разложение (65–80 %);

«дожигание» наиболее устойчивых неалмазных структур (5–15 %).

Предварительное окисление сопровождается наиболее интенсивным газо-выделением и саморазогревом. На этой стадии в реакционной смеси образуются высокоактивные в химическом отношении интермедиаты: производные азотной кислоты и высших оксидов азота, которые при повышении температуры инициируют быстрое и полное окислительное разложение основной части неалмазного углерода. Завершающей стадией процесса является термостатирование суспензии при температуре, обеспечивающей полную газификацию неалмазных структур и формирование на поверхности алмазных частиц стабильного и однородного покрова из кислородосодержащих функциональных групп. Условия терморегулирования определяют значения таких показателей качества, как общий углерод, неалмазный углерод, удельная поверхность, адсорбционная емкость по ионам электролитов.

Преимуществом реализованного метода очистки является то, что продуктами окисления являются преимущественно газообразные вещества, что позволяет повторно использовать отработанную кислоту. Особая конструкция реакторов высокого давления предусматривает наличие воздушноохлаждаемого деаэрирующего газового объема над потоком жидкой реакционной смеси. Азотная кислота и оксиды азота могут быть с высоким выходом регенерированы и использованы в кислотообороте.

Проблемой производства УДА является отмывка частиц от растворов кислот и солей. Практика показала преимущества интенсивных процессов разделения тонкодисперсных суспензий на мембранных фильтрах и пористых перегородках. Мембранное фильтрование суспензий УДА комбинируется с процессами химического модифицирования поверхности и глубокой очистки алмазов. В результате единая технологическая цепочка обеспечивает выпуск различных марок продукции. Разработанная технология позволяет получать чистые и высококачественные УДА как готовую продукцию, так и полуфабрикат для последующего модифицирования поверхностных свойств.

1.1.3. Методы извлечения алмаза из продуктов синтеза

При синтезе алмаза не происходит полного превращения углерода в алмазную форму, и в результате образуется шихта в виде смеси алмаза с неалмазными формами углерода (НФУ). В связи с этим извлечение алмаза из шихты синтеза и очистка алмаза от различных примесей является важной составляющей технологии получения алмаза.

Извлечение алмаза из шихты осуществляется с помощью химического выделения и обычно состоит из трех этапов: растворение металлической составляющей, растворение неалмазных форм углерода и тонкая очистка от примесей. Эта технология весьма трудоемка (до 40% стоимости алмаза) и экологически вредна (много ядовитых стоков, солей, газовых выбросов). При этом 70–90 % общей химической обработки приходится на долю окисления НФУ.

Все способы окисления углерода по реакции $C + 2O = CO_2$ основаны на более высокой реакционной способности НФУ по сравнению с алмазом, причем различие возрастает с увеличением дисперсности, дефектности, аморфности НФУ. Поэтому для динамических методов синтеза алмаза (в частности, для синтеза УДА) возможно использование более простых и более дешевых технологий с применением более мягких окислительных сред с меньшими объемами вредных стоков. Кроме того, важно, что применяемый окислитель НФУ влияет на состав адсорбированных алмазом примесей. Окисления НФУ можно осуществлять по двум режимам – газофазный и жидкофазный. Возможно также восстановление НФУ до CH_4 в потоке водорода при 800 °С [14].

Недостаток газофазного окисления – чрезмерный рост температуры за счет реакции при плохом отводе тепла и, как следствие, большие потери алмаза. Кроме того, скорость окисления ограничена диффузией кислорода в глубину слоя шихты. Например, при высушивании очень активной шихты УДА, начиная уже с 150 °С, реакция окисления кислородом воздуха самоускоряется, шихта разогревается, при этом сгорает и часть УДА.

При жидкофазном окислении для извлечения алмаза из шихты обычно используют минеральные кислоты, поскольку в расплавах щелочей кристаллы алмаза могут разрушаться. При этом не существует универсального способа очистки шихты синтеза, каждый способ окисления НФУ имеет свои преимущества и недостатки. Соединения шестивалентного хрома очень токсичны, стоки трудно нейтрализовать и регенерировать. Хлорная кислота при нагревании с углеродом взрывоопасна. Окислительные смеси на основе серной кислоты имеют большой расход на единицу массы НФУ, а стоки требуют нейтрализации щелочью.

Преимущества жидкофазного окисления: стабильность температуры (кипение смеси) при высокой скорости окисления, полное сохранение алмаза, возможность организовать непрерывный процесс. Окисление НФУ в виде однородной суспензии в маловязкой жидкой среде идет при кипении и выделении газов, что обеспечивает турбулизацию суспензии и свободный доступ окислителя к каждой частице твердой фазы. При этом снимаются все диффузионные ограничения на скорость окисления. Кроме НФУ в раствор переводится значительная часть металлических примесей.

Шихта синтеза имеет в своем составе очень активные НФУ, которые начинают бурно окисляться уже при сравнительно низких температурах. Поэтому окисление шихты проводят небольшими объемами, сначала нагревают в серной кислоте и только после окончания реакции вводят другой окислитель (Cr_2O_3 , KNO_3).

С использованием только азотной кислоты для повышения температуры ее кипения до требуемых 250 °С необходимы высокие давления (6–10 атм), т. е. процесс должен идти в коррозионно-стойких автоклавах или реакторах непрерывного действия. Усложнение оборудования оправдывается снижением расхода кислоты и упрощением ее регенерации [15]. При окислении НФУ азотной кислотой образуется большое количество низших оксидов азота, CO_2 , N_2 , O_2 , паров воды. Для регенерации низших оксидов азота их смешивают со сжатым воздухом и образующийся NO_2 растворяют под давлением в разбавленной азотной кислоте. Затем кислоту упаривают до требуемой концентрации, а оставшиеся оксиды азота поглощаются едким натром.

Для жидкофазного окисления в зависимости от активности НФУ может быть использован следующий ряд окислительных систем [16]: 1 – $\text{HNO}_3\text{--HClO}_4$; 2 – $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--Cr}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--KNO}_3$; 4 – $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--SO}_3\text{--HNO}_3$; 5 – $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3$; 6 – $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$; 7 – $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$; 8 – $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O--H}_2\text{O}_2$; 9 – $\text{H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ – катализатор; 10 – $\text{O--H}_2\text{O}$ –катализатор. В этом ряду с ростом номера уменьшаются окислительная способность системы, концентрация кислот, удельный расход реагентов, количество и токсичность газообразных продуктов, улучшаются экономические и экологические показатели технологических процессов.

При синтезе УДА получаемая шихта содержит очень активные НФУ, что позволяет использовать более мягкие окислительные системы. В частности, предложено использовать водные растворы H_2O_2 в присутствии катализаторов [17], что существенно упрощает всю технологическую цепочку, включая утилизацию и экологию. Кроме того, после такой очистки поверхность алмаза более чистая, не содержит сульфо- или нитрогрупп. Наконец наиболее простой способ – жидкофазное окисление кислородом воздуха в присутствии катализаторов путем пропускания воздуха через водную суспензию шихты.

Таким образом, рациональная технология очистки алмаза должна строиться на следующих принципах [16]:

использование окислителей комплексного действия, эффективных не только к НФУ, но и к основным видам примесей;

сохранение свобододисперсного состояния шихты (в виде суспензии) на всех стадиях очистки;

максимальное использование реакционной активности шихты, позволяющей применять дешевые и экологически чистые окислители.

Достаточно сложной проблемой в технологии очистки УДА является отделение алмаза от жидких окислителей и воды. Декантация и центрифугирование имеют низкую производительность, возможны потери алмаза. В работе [18] предложен метод отделения УДА с помощью мембранных коррозионно-стойких титановых фильтров с диаметром пор 0,5–5 мкм. В суспензии УДА с концентрацией 0,01–10 % частицы УДА диаметром 3–10 нм образуют структуры фрактального типа, агломерируются, что позволяет быстро и без потерь УДА применять фильтры с относительно большими порами. При этом производительность по фильтрату составляет 400–800 л/ч.

Следует учитывать, что все применяемые в процессе извлечения реагенты оказывают влияние на формирование поверхностного состава полученных УДА, соответственно, и на их свойства, обусловленные составом поверхности. В зависимости от способа извлечения в литературе приводят также различные данные о размерных характеристиках УДА, но на них значительно большее влияние оказывают условия синтеза.

Процесс баротермической очистки УДА использующийся в Беларуси на НП ЗАО «Синта», включает в себя следующие основные стадии:

- предварительная подготовка шихты;
- подготовка водного раствора азотной кислоты определенной концентрации;
- приготовление рабочей смеси;
- термобарическая обработка рабочей смеси;
- разделение продуктов обработки;
- отмывка УДА от кислоты;
- утилизация отходов.

Схематично процесс баротермической очистки УДА представлен на рис. 1.3.

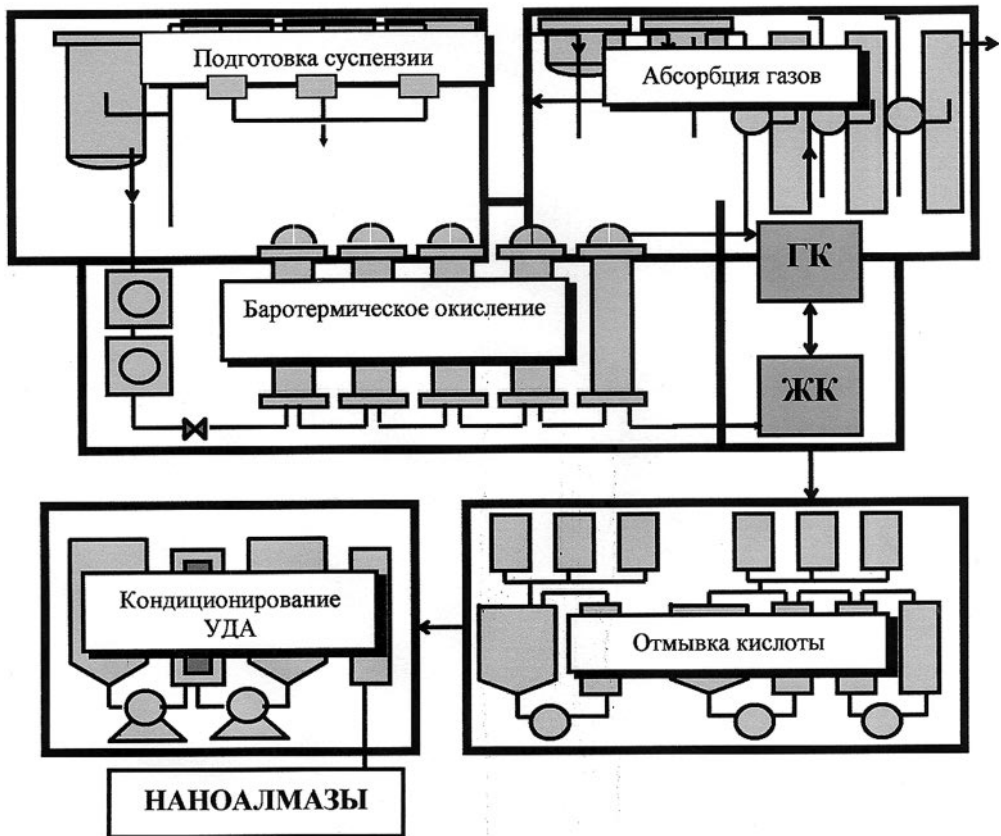


Рис. 1.3. Схема химической очистки наноалмазов [19]

1.2. Структура, фазовый состав, поверхностные свойства наноалмазов

1.2.1. Характеристика структуры алмазного порошка детонационного синтеза

Давление и температура в детонационной волне соответствуют области термодинамической стабильности алмаза (давление 20–30 ГПа, температура 3000–4000 К) [20, 21]. УДА, синтезированные детонационным способом, в силу неравновесных условий синтеза обладают высокой плотностью дефектов, активной развитой поверхностью (удельная поверхность от 200 до 400 м²/г) [22] и избыточной энтальпией образования [23]. При этом, согласно [22], 8–9 % массы исходного ВВ переходит в алмаз. Получаемый продукт синтеза представляет собой алмазно-графитовую смесь, содержащую 65–70 % алмазов. С помощью расчетных и экспериментальных методов [24, 25] показано, что первичные частицы УДА размером 4–6 нм образуют фрактальные кластерные структуры размером 30–40 нм, из которых формируются более крупные агрегаты (размером до нескольких микрометров). Кластеры состоят из ограниченного числа атомов (до нескольких тысяч) и по своим свойствам занимают промежуточное положение между индивидуальными атомами и твердым телом [26]. По данным, полученным с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, установлено, что частицы УДА имеют полиэдрическую форму, близкую к округлой [27–29].

В получаемой в результате взрыва заряда исходной шихте углерод находится во всех трех состояниях: sp^3 (алмаз), sp^2 (графит), sp (карбин) [12]. Каждая частица УДА состоит из сверхтвердого и инертного алмазного ядра, покрытого оболочкой из аморфного углерода, и из различных функциональных групп, способных активно участвовать в разных химических реакциях (рис. 1.4). В работе [12] на основании результатов электронной микроскопии приводятся данные, что для УДА с удельной поверхностью $S = 400$ м²/г размер частиц составляет 2–6 нм, для УДА с удельной поверхностью $S = 200$ м²/г размер частиц соответствует 3–13 нм. В зависимости от способа синтеза и очистки плотность частиц УДА колеблется в пределах 3,1–3,4 г/см³. В сухом виде УДА – полидисперсный светло-серый порошок с насыпной плотностью 0,4 г/см³, состоящий из агломератов

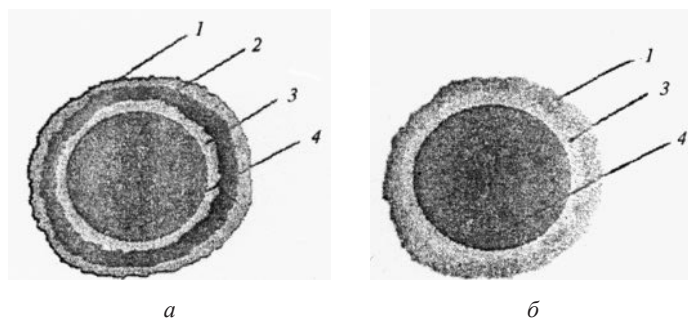


Рис. 1.4. Структура частицы УДА до (а) и после (б) очистки [12]: 1 – адсорбированные газы и радикалы; 2 – графит; 3 – луковичеподобный графит; 4 – алмазное ядро

размером 1–200 мкм. Прогрев до 1273 К не приводит к уменьшению удельной поверхности. Гидрозоли УДА состоят из плотных первичных агрегатов, которые образуют ионопроницаемую вторичную структуру. В составе УДА различной чистоты установлен набор функциональных групп, устойчиво сохраняющихся вплоть до разрушения алмазной структуры. Это полярные функциональные группы OH, NH, C=O, CH, C=N. Указанные группы определяют склонность частиц УДА к агрегации в водных растворах [30].

Установлено [31], что при увеличении склонности молекул среды к ассоциации (ацетон < бензол < изопропиловый спирт < вода) возрастает дисперсность агрегатов на основе УДА в суспензии. Максимум распределения частиц по размерам в ацетоне и бензоле приходится на 10 000 нм и 6000 нм соответственно, в изопропанолe – 2000 нм, в воде – 200–300 нм.

Из сухого порошка УДА с помощью ультразвуковой обработки в воде удается получить устойчивую суспензию с размером образовавшихся агрегатов, равным 0,05–0,50 мкм [12, 30, 32, 33]. Вероятно, такие агрегаты имеют максимальную степень связанности. Таким образом, УДА является кластерным материалом с определенной иерархией уровней агрегации. Расчеты показывают, что отдельная алмазная частица размером ~ 4 нм состоит из $12 \cdot 10^3$ атомов углерода, из них примерно $3 \cdot 10^3$ являются поверхностными [27].

Ультрадисперсный алмаз после химической очистки является монофазным материалом и не содержит иных фаз углерода (лонсдейлита, графита, карбина) [34]. Частицы УДА с размером до 10 нм обладают высокодефектной блочной структурой с размером блоков 1–3 нм [35].

В работе [36] методами рентгеноструктурного анализа и дифрактометрии координационных сфер исследовалась структура кристаллитов (областей когерентного рассеяния – ОКР), из которых состоят зерна порошка УДА.

Установлено, что ОКР имеют средний размер $4,2 \pm 0,2$ нм и представляют собой собственно зерна УДА со структурой алмазной решетки и незначительным количеством рассеянных по объему совокупностей атомов углерода, не образующих решетку и в основном находящихся на расстоянии ~ 0,15 нм друг от друга. По межзеренным границам располагаются совокупности атомов углерода, для которых распределение межатомных расстояний близко к гауссовому, что может свидетельствовать об аморфной структуре пограничных слоев. Узкий диапазон размеров нанокластеров УДА отмечали также в работе [37]. Данный факт объясняется тем, что при малых размерах нанокластеров не графит, а алмаз является термодинамически стабильной формой углерода [38]. Установлено, что в УДА присутствуют незначительные количества аморфного углерода в виде прослоек толщиной 1–2 нм, располагающихся между зернами [35, 36]. Данные рамановской спектроскопии также указывают на присутствие в УДА аморфной графитовой фазы и аморфной алмазоподобной фазы углерода [39]. Наблюдаемые на рентгенограммах образцов УДА широкие, симметричные дифракционные максимумы при $2\theta = 43,9^\circ$, $75,3^\circ$ и $91,5^\circ$ соответствуют отражениям (111), (220) и (311) от решетки типа алмаза с параметром $a = 0,3565$ нм.

Средний размер наночастиц УДА, определенный с использованием формулы Селякова-Шеррера по полуширине этих линий для всех трех дифракционных максимумов, равен $4,5 \pm 0,5$ нм. В области ближних углов наблюдается сильное локализованное гало, которое является характерным для дифракции на неупорядоченных аморфизированных структурах. В случае УДА такими единицами могут быть упорядоченные углеродные цепочки или пакеты плоскостей размером до 1,5 нм [3, 39].

1.2.2. Элементный и примесный состав наноалмазов

Характерной особенностью УДА является наличие значительного количества трудноудаляемых летучих и твердофазных примесей. К первым относятся адсорбированные газы (CO , CO_2 , N_2), вода, остаточные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4); ко вторым – неалмазный углерод, нерастворимые соединения металлов (оксиды, карбиды) и солевые примеси. Порошки УДА можно рассматривать, как некий композиционный алмазосодержащий материал, состоящий из 80–89% общего углерода, 2–3 % азота, 0,5–1,5 %, водорода, 2–8 % несгораемого остатка, где в общем углероде 90–97 % собственно ультрадисперсного алмаза и 3–10 % неалмазного углерода [40].

Условно все примеси, присутствующие в УДА, можно разделить на следующие группы:

- 1) водорастворимые ионизованные (свободные электролиты);
- 2) химически связанные с поверхностью алмаза, способные к гидролизу и ионизации (солевые формы функциональных поверхностных групп);
- 3) нерастворимые в воде (механические загрязнения, недиссоциирующие солевые и оксидные формы поверхностных примесей);
- 4) включенные в кристаллическую решетку алмаза и капсулированные.

Примеси первой и второй групп формируются на стадии химической очистки УДА кислотами. Основные водорастворимые примеси (первая группа) удаляют отмывкой УДА водой, для повышения эффективности их отделения суспензии дополнительно обрабатывают ионообменными смолами. Поверхностные функциональные группы (вторая группа) типа COOH , OH , SO_3H , NO_3 , NO_2 можно рассматривать как ионогенные, а сам алмаз – как ионообменник [40].

Нерастворимые в воде примеси (третья группа) представляют собой как отдельные микрочастицы металлов, оксидов, карбидов, солей (сульфаты, силикаты, карбонаты), так и поверхностные солевые и металлооксидные соединения, не способные к диссоциации. Для их удаления, т.е. перевода в растворимую форму, УДА обрабатывают кислотами. Получить индивидуальный УДА не удастся. Это связано с тем, что четвертую группу примесей практически невозможно удалить химическими способами; кроме того, примеси третьей группы не полностью переходят в растворимое состояние [4, 40].

Основные примесные элементы – кремний, кальций, железо, сера; практически постоянно присутствуют в малых количествах титан, медь, хром, калий.

Относительное содержание гетероатомов изменяется в широком диапазоне: на 100 атомов углерода приходится от 5 до 35 атомов водорода и от 4 до 32 атомов кислорода. Содержание азота колеблется в пределах 2–4 атомов на 100 атомов углерода и не зависит от условий обработки [3].

Анализ ИК-спектров показал, что в составе образцов УДА присутствуют различные полярные функциональные группы: OH, NH, C–, C=O, C–H, C–N, C=N, C–O–O в разной концентрации. Для наноалмазов с большей сорбционной емкостью характерна более высокая интенсивность полос поглощения кислородсодержащих (C=O, в области 1700 см^{-1}) и пероксидных групп (C–O–O, $1800\text{--}1900\text{ см}^{-1}$) по сравнению с другими образцами.

Для недостаточно очищенных УДА производства НПО «Алтай» во всех спектрах как до, так и после модифицирования наблюдаются полосы поглощения карбонильных и гидроксильных групп. Широкая полоса с максимумом в области $110\text{--}1140\text{ см}^{-1}$ обусловлена суммарным поглощением ряда примесных азотных центров типа А (два атома азота в соседних замещающих положениях), В1 (скопление вакансий, «декорированных» азотом), В2 (пластинчатые образования в плоскости куба), С (одиночные атомы азота, замещающие атомы углерода в решетке) и колебаниями фрагментов C–O–C (в этой же области поглощают группы NO_2 при вторичных и третичных атомах углерода, группы SO_2 , OH, группы OH в CO_2H и при третичном атоме углерода [3, 4].

В работе [41] представлен новый способ детонационного синтеза наноалмазов в присутствии сильных восстановителей. Такие УДА имеют повышенное (до 96 мас.%) содержание углерода, в 2–4 раза пониженное содержание кислорода (0,7–0,8 мас.%), отличаются аномально высокой чистотой (количество несгораемых примесей падает до 0,07 мас.%). Разработанный метод позволяет увеличить в 2 раза выход УДА с идеальной кристаллической решеткой.

1.2.3. Поверхностные свойства наноалмазов

В составе поверхностных групп УДА углерод имеет большую степень окисленности, а содержание водорода значительно меньше, чем в алмазосодержащей шихте (АШ).

По данным ИК-спектроскопии на поверхности УДА и АШ присутствуют карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, метильные и нитрильные группы. Примеси в виде соединений углерода с кислородом и азотом сконцентрированы преимущественно в приповерхностном слое частиц [42, 43].

Информацию о составе поверхностных соединений дает анализ десорбированных при нагреве газов (табл. 1.1) [44].

Таблица 1.1. Состав адсорбированных газов

Температура обработки, К	Состав адсорбированных газов, %						Общее газовыделение, $\text{см}^3/\text{г}$
	CH_4	CO_2	N_2	NH_3	CO	HCN	
573	3	62	4	–	15	16	4,6
773	43	15	4	7	11	20	15,03

В соответствии с квалификацией функциональных производных алмаза УДА относят к группе «коллоидных алмазов» по размеру кристаллов и соотношению числа поверхностных атомов углерода ($C_{\text{пов}}$) и общего числа атомов углерода ($C_{\text{общ}}$) в алмазном кристалле [45].

В случае наночастиц с размерами 2–10 нм доля поверхностных атомов от их общего числа в ядре меняется от 63 до 15 %, т. е. содержится от 4 до 18 внутренних слоев углерода соответственно. Поэтому свойства УДА в большей степени должны определяться химическим состоянием их поверхности, чем свойства крупных кристаллов алмаза, у которых отношение $C_{\text{пов}}/C_{\text{общ}}$ близко к нулю [26, 27].

1.3. Методы модифицирования поверхности наноалмаза

1.3.1. Термическая обработка наноалмазов в нормальных условиях и вакууме

Проведенные исследования по термическому анализу УДА на воздухе и в атмосфере инертных газов, показали, что в процессе нагревания на воздухе со скоростью $10\text{K} \cdot \text{мин}^{-1}$ УДА начинают окисляться при 703 К [46, 47]. После нагревания в нейтральной атмосфере до 1273 К потеря массы составляет 3–4 %. Нагревание в атмосфере CO_2 в интервале температур 443–753 К приводит к увеличению массы образца на 5 %, что можно связать с адсорбцией CO_2 и вытеснением более легких молекул. Нагревание в атмосфере водорода сопровождается выделением HCN. Влажный УДА теряет основную массу воды в интервале 403–433 К, после чего характер изменения параметров практически не отличается от наблюдаемого для предварительно высушенных образцов. Нагревание в атмосфере инертных газов при 383–393 К также сопровождается десорбцией захваченного из атмосферы азота. При температуре 1153–1163 К наблюдается полное удаление поверхностных групп с кристаллов алмаза. К аналогичным результатам приводит термообработка УДА в вакууме (0,01 Па), что позволяет очистить его от летучих примесей или существенно снизить их содержание [3, 46, 47].

При нагревании в инертной атмосфере, начиная с 873 К, происходит рост частиц УДА, которые принимают форму сферолитов размером до $(150\text{--}200) \cdot 10^{-6}$ м, разрушающихся при нагрузке $10\text{--}15$ кг/мм² [46].

В результате отжига порошка УДА в атмосфере аргона наблюдается увеличение отношения sp^2/sp^3 -состояний атомов углерода, т. е. количество графита при отжиге увеличивается. Отжиг в атмосфере водорода, наоборот, увеличивает содержание атомов углерода в sp^3 -состоянии. Вакуумная термообработка УДА ведет к образованию графита, причем превращение осуществляется в следующей последовательности: УДА → луковичный углерод → нанографит [48]. Установлено, что при отжиге в инертной атмосфере графитизация начинается с поверхности кластеров. Как следует из анализа данных рентге-

новской дифрактометрии, графитовая фаза зарождается в виде набора эквидистантных графитовых нанопластинок с характерным размером < 4 нм, причем при температуре выше 1200 К в образовании этой фазы участвует в основном алмазное ядро [28, 29, 48].

Также показано, что фазовый переход алмаз–графит при вакуумном отжиге начинается в УДА при существенно более низких температурах, чем в объемных монокристаллах алмаза [48–50]. Параллельно с образованием графитовой фазы на алмазном ядре кластера при $T_{\text{app}} > 720$ К происходит упорядочение sp^2 -связанных углеродных фрагментов, присутствующих в исходных УДА. Такая sp^2 -кордированная кристаллизация, при которой неупорядоченная (аморфная) фаза углерода, находящаяся между алмазными ядрами, образует протяженные графитовые сетки, происходит вне кристаллического ядра алмаза [4].

1.3.2. Газофазное модифицирование наноалмазов

Исследованы [26] функциональный «покров» частиц УДА, возможности их химического модифицирования в различных газовых средах, а также их поведение при отжиге при повышенных температурах.

Обработка в атмосфере азота при 937 К приводит к разложению карбонильных и карбоксильных групп. После термической обработки при 673 К независимо от природы модифицирующего газа образуются структуры типа $C(O)-O-C(O)$. Незначительные отличия в структуре спектров после обработки УДА газами различной природы свидетельствуют о малом влиянии этих газов на состав поверхностных функциональных групп УДА. Полученные данные позволяют судить и о влиянии предварительного модифицирования УДА на начало окисления. После обработки водой окисление начинается при 673 К, а после действия смеси $CH_4 + CO_2$ – при 773 К. Исследование поведения УДА в окислительных газовых средах в условиях изотермического нагрева показало, что по своей активности окислители можно расположить в следующем порядке: воздух $\gg CO_2 > H_2O$. При этом на всех изученных зависимостях скоростей окисления УДА от температуры четко выражены две области протекания процесса. В низкотемпературной области (до 673 К) изменение массы УДА слабо зависит от температуры, тогда как в высокотемпературной области скорость окисления резко увеличивается при возрастании температуры.

Значения энергии активации в двух областях для одного и того же окислителя различаются в 3–6 раз. В низкотемпературной области окисление идет с активным участием «шубы» из функциональных групп, присутствующих на поверхности частиц УДА, а также продуктов их разложения, а в высокотемпературной области в реакцию вступают только гидроксильные группы. В присутствии катализатора (K_2CO_3) значение энергии активации окисления УДА несколько ниже, чем в случае некаталитического процесса [3, 4, 26].

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
<i>Глава 1. Технология детонационного синтеза и свойства наноалмазов</i>	7
1.1. Технология получения наноалмазов детонационного синтеза	7
1.1.1. Общая характеристика наноалмаза детонационного синтеза	7
1.1.2. Особенности технологии получения наноалмазов детонационного синтеза	8
1.1.3. Методы извлечения алмаза из продуктов синтеза	12
1.2. Структура, фазовый состав, поверхностные свойства наноалмазов	16
1.2.1. Характеристика структуры алмазного порошка детонационного синтеза	16
1.2.2. Элементный и примесный состав наноалмазов	18
1.2.3. Поверхностные свойства наноалмазов	19
1.3. Методы модифицирования поверхности наноалмаза	20
1.3.1. Термическая обработка наноалмазов в нормальных условиях и вакууме	20
1.3.2. Газофазное модифицирование наноалмазов	21
1.4. Сопоставление свойств алмазов различной природы	22
<i>Глава 2. Сверхтвердые композиционные материалы на основе наноалмазов</i>	25
2.1. Особенности спекания наноалмазов в условиях высоких давлений и температур	25
2.2. Методы подготовки порошков наноалмазов детонационного синтеза перед спеканием	29
2.2.1. Химическое модифицирование поверхности наноалмазов	29
2.2.2. Термовакuumное модифицирование наноалмазов	33
2.2.3. Исследование влияния модифицирования поверхности наноалмазов на их уплотняемость при холодном прессовании	35
2.3. Спексаемость наноалмазов в условиях высоких давлений и температур	38
2.3.1. Спексаемость наноалмазов в условиях высоких давлений и температур без добавок связующих	38
2.3.2. Спексаемость наноалмазов при высоких давлениях и температурах в присутствии добавок стекол	43
2.3.3. Спексаемость наноалмазов, модифицированных катализаторами и карбидообразующими элементами, в условиях высоких давлений и температур	45
2.3.4. Спексаемость наноалмазов в присутствии нитрида алюминия при высоких давлениях и температурах	49
2.3.5. Спекание композиционных материалов на основе наноалмазов и связующих в условиях высоких давлений и температур	52
2.3.6. Композиты на основе пористых NDC-заготовок, полученные методом термобарического спекания	56
2.4. Синтез порошков сверхтвердых материалов с использованием наноалмазов	59

2.4.1. Наноалмазы как активатор синтеза плотных форм углерода и нитрида бора ...	59
2.4.2. Синтез алмазных частиц из графита с использованием наноалмазов в качестве активатора	64
2.4.3. Синтез плотных модификаций нитрида бора в условиях высоких давлений с использованием добавок наноалмазов в качестве активатора	68
2.4.4. Получение поликристаллических порошков алмазов с наноразмерной структурой	75
2.5. Области применения сверхтвердых композиционных материалов на основе наноалмазов	93
2.5.1. Изготовление композитов на основе порошков наноалмазов для абразивного и лезвийного инструмента	93
2.5.2. Разработка технологии абразивной обработки алмазосодержащим инструментом на основе наноалмазов	97
Глава 3. Композиционные антифрикционные материалы, модифицированные наноалмазами	103
3.1. Общие положения модифицирования антифрикционных материалов и покрытий наноразмерными алмазами	103
3.1.1. Предпосылки применения наноалмазов для модифицирования антифрикционных материалов и покрытий	103
3.1.2. Общие технологические принципы модифицирования антифрикционных композиционных материалов и покрытий наноалмазами	106
3.2. Композиционные антифрикционные материалы на основе железа, меди и твердых сплавов, модифицированные наноалмазами	110
3.2.1. Термодиффузионные процессы при электроконтактном спекании композиционных порошковых материалов, содержащих наноалмазы	110
3.2.2. Структурно-фазовое состояние антифрикционных композиционных материалов на основе железа, меди и твердых сплавов, модифицированных наноалмазами	113
3.2.3. Свойства антифрикционных композиционных материалов на основе железа, меди и твердых сплавов, модифицированных наноалмазами	129
3.2.4. Создание абразивного инструмента с металлической связкой, модифицированной наноалмазами	136
3.3. Антифрикционные легкоплавкие сплавы, модифицированные наноалмазами	143
3.3.1. Структурно-фазовые превращения в антифрикционном легкоплавком сплаве, модифицированном наноалмазами	143
3.3.2. Триботехнические свойства антифрикционного легкоплавкого сплава, модифицированного наноалмазами	146
3.3.3. Оптимизация технологических режимов получения антифрикционного легкоплавкого сплава (баббита Б83С), модифицированного наноалмазами	149
3.3.4. Повышение работоспособности элементов узлов трения нанесением антифрикционных композиционных покрытий на основе легкоплавкого сплава, модифицированного наноалмазами	150
3.4. Полимерные композиционные материалы, модифицированные наноалмазами	153
3.4.1. Общие принципы получения полимерных нанокомпозитов	153
3.4.2. Структура и свойства полимерных композитов, модифицированных наноалмазами	156
3.4.3. Полимерные покрытия, модифицированные наноалмазами	169
Глава 4. Композиционные покрытия, модифицированные наноалмазами	177
4.1. Электрохимические покрытия, модифицированные наноалмазами	177

4.1.1. Влияние наноалмазов на катодный процесс и характер осаждения электрохимических хромовых покрытий	177
4.1.2. Структура и свойства композиционных электрохимических хромовых покрытий, модифицированных наноалмазами	183
4.1.3. Повышение антифрикционных свойств электрохимических покрытий низкотемпературной химической обработкой с применением наноалмазов	205
4.1.4. Повышение эксплуатационных свойств элементов трибосопряжений нанесением электрохимических хромовых покрытий, модифицированных наноалмазами	210
4.2. Повышение работоспособности газотермических покрытий насыщением наноалмазами и последующей термомеханической обработкой	215
4.2.1. Технологическая схема модифицирования газотермических покрытий наноалмазами	215
4.2.2. Структурно-фазовое состояние газотермических покрытий, модифицированных наноалмазами	219
4.2.3. Триботехнические свойства газотермических покрытий, модифицированных наноалмазами	228
4.2.4. Технологические рекомендации по модифицированию газотермических покрытий наноалмазами	230
4.3. Керамические покрытия, формируемые микродуговым оксидированием в присутствии наноалмазов	231
4.3.1. Особенности формирования керамических покрытий микродуговым оксидированием в присутствии наноалмазов	231
4.3.2. Структурно-фазовое состояние и свойства керамических покрытий, модифицированных наноалмазами	237
4.3.3. Триботехнические свойства керамических покрытий, модифицированных наноалмазами	254
4.3.4. Области применения керамических покрытий, модифицированных наноалмазами	259
Глава 5. Композиционные смазочные материалы, модифицированные наноалмазами	268
5.1. Предпосылки применения наноалмазов в смазочных композициях	268
5.2. Наноалмазы в жидких смазочных материалах	271
5.3. Наноалмазы в пластичных смазочных материалах	274
5.3.1. Особенности модифицирования пластичных смазочных материалов наноалмазами	274
5.3.2. Свойства пластичных смазочных материалов, модифицированных наноалмазами	288
5.4. Трибомеханическое модифицирование поверхностей трения приработкой в среде смазочной композиции, содержащей наноалмазы	302
5.4.1. Трибомеханическое модифицирование металлических материалов приработкой в среде смазочной композиции, содержащей наноалмазы	302
5.4.2. Трибомеханическое модифицирование макрогетерогенных композитов приработкой в среде смазочной композиции, содержащей наноалмазы	319
5.4.3. Трибомеханическое модифицирование газотермических покрытий приработкой в среде смазочной композиции, содержащей наноалмазы	327
5.5. Повышение работоспособности элементов трибосопряжений при использовании смазочных композиций, содержащих наноалмазы	333
Заключение	341
Литература	353