

Литейное материаловедение, специальные способы литья

The possibilities of creation of composite material on the basis of iron using nanocarbon additives and nanotechnologies are investigated.

Н. А. СВИДУНОВИЧ, Г. П. ОКАТОВА, Д. В. КУИС, БГТУ
В. С. УРБАНОВИЧ, ГО НПЦ по материаловедению НАН Беларуси,
В. И. ОЙЧЕНКО, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, РАН

УДК 621.74

НАНОКОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ С ГЕТЕРОФАЗНОЙ СТРУКТУРОЙ И ВКЛЮЧЕНИЯМИ СВЕРХТВЕРДОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Введение

Актуальной проблемой современного материаловедения является разработка новых материалов, обладающих физическими свойствами, обеспечивающими потребности современной техники. Сегодня общепризнанно, что переворот в истории человечества XXI в. произойдет в результате научно-технической революции, основанной на нанотехнологиях (НТ) и наноматериалах (НМ) с использованием наночастиц, к которым относятся сравнительно недавно открытые углеродные наноструктуры (фуллерены, нанотрубки и нановолокна) – материальные частицы размером $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ м [1]; наноструктурных (нанофазных, нанокристаллических, наноразмерных и т. п.) материалов, которые характеризуются величиной зерна менее 100 нм и приводят к проявлению уникальных физико-механических, физико-химических свойств; специальных нанотехнологий высоких давлений и температур.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности создания композитного материала на основе железа с использованием наноуглеродных добавок и нанотехнологий.

Постановка эксперимента

Для получения наноструктурированного композита использовали технологию спекания под высоким давлением методом термобарической обработки, позволяющем сохранять наноструктуру исходных компонентов.

Образцы готовили из порошков железа и ряда наноуглеродных материалов в соотношении Fe –

3–10 мас.% С. Основу композита Fe–С составил порошок карбонильного железа с размером частиц 5–100 мкм.

В качестве наноуглеродных компонентов использовали фуллерены (фуллериты) C₆₀, C₇₀, дугую фуллеренсодержащую сажу, экстракт фуллеренсодержащей сажи и многостенные нанотрубки (МНТ). Стоимость дуговой фуллеренсодержащей сажи производства ООО «НПК «НеоТекПродакт»» (Санкт-Петербург) [2] на порядок ниже стоимости фуллеренов.

Для сравнения в тех же условиях получали образцы с введением углеродных микрочастиц размером 3, 4, 9 мкм и стандартного графита. На рис. 1 показаны топограммы компонентов шихты композита Fe–С при исследовании в сканирующем электронном микроскопе.

Поэтапно проводили работы в направлении оптимизации составов, технологических параметров и исследование структурного состояния, механических и эксплуатационных свойств создаваемого композитного материала. Всего было разработано 17 вариантов составов шихты, ее препаирования и технологических параметров спекания, по которым было изготовлено 46 образцов (табл. 1).

В результате проведения комплекса работ [3, 4] были получены образцы нанокompозитов, которые исследовали методами световой (СМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), конверсионной мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа и измерения микротвердости.

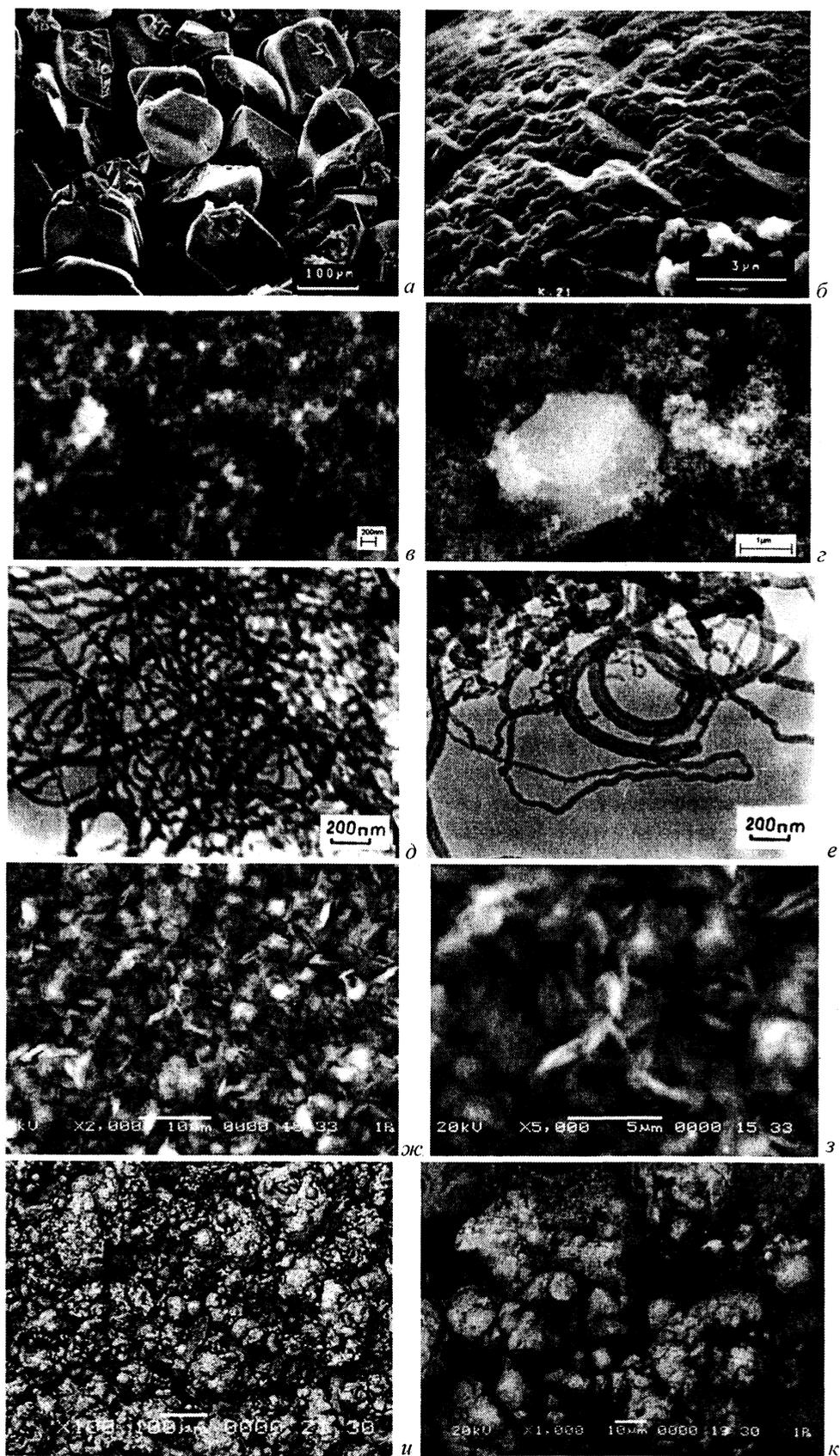


Рис. 1. Топограммы компонентов шихты нанокристаллического композита Fe-C: а, б – частицы фуллеренов (фуллеритов) C_{60} ; в, г – фуллеренсодержащая сажа ООО «НПК «НеоТекПродукт»»; д, е – многостенные нанотрубки; ж, з – мелкокристаллический углерод марки С-3; и, к – частицы порошка карбонильного железа

Таблица 1. Состав и режимы спекания образцов Fe с добавками нанокуглеродных материалов микроуглерода и стандартного графита

Номер состава	Состав шихты, %	Вид нанокуглеродной добавки	Номер образцов	Время спекания, с	Температура спекания, °C	ρ , г/см ³
IV	Fe 90, C 10	Многостенные нанотрубки, неочищенные ¹	7	90	1200	5,86
VIII	Fe 90, C 10	Микроуглерод – 3, 4 и 9 мкм	32–34	90	1200	6,86–6,89
X-1	Fe 90, C 10	Фуллереновая сажа ²	37–40	90, 120	950–1200	5,5–6,8
X-2	Fe 90, C 10	Фуллереновая сажа ²	X-2-1–X-2-3	120–150–180	1100	6,526–6,562
XI	Fe 90, C 10	Экстракт фуллереновой сажи ²	XI-1–XI-3	90–120–150	1100	
XII	Fe 90, C 10	Фуллерен C ₆₀ ²	XII-1–XII-3	90–120–150	1100	
XIII	Fe 90, C 10	Фуллерен C ₇₀ ²	XIII-1–XIII-3	90–120–150	1100	
XIV	Fe 90, C 10	Многостенные нанотрубки, очищенные	XIV-1–XIV-3	90–120–150	1150	5,94–6,46
XVI	Fe 90, C 10	Стандартный графит	XVI-1–XVI-3	90–120–150	1100	

¹New Jersey Institute of Technology, США.

²ООО «НПК «НеоТекПродукт»», Санкт-Петербург, Россия.

Результаты и их обсуждение

В композитах с нанокуглеродными добавками было получено необычное для Fe–C-материала состояние, в каждом из образцов оно особенное по структуре и свойствам (рис. 2).

В образцах выявлены необычные для Fe–C-сплавов частицы серого цвета (на рис. 2, а, б по стрелкам 1, 2, 3) с микротвердостью >30 ГПа – сверхтвердая фаза. При замерах микротвердости сверхтвердой фазы обнаружен эффект восстановления

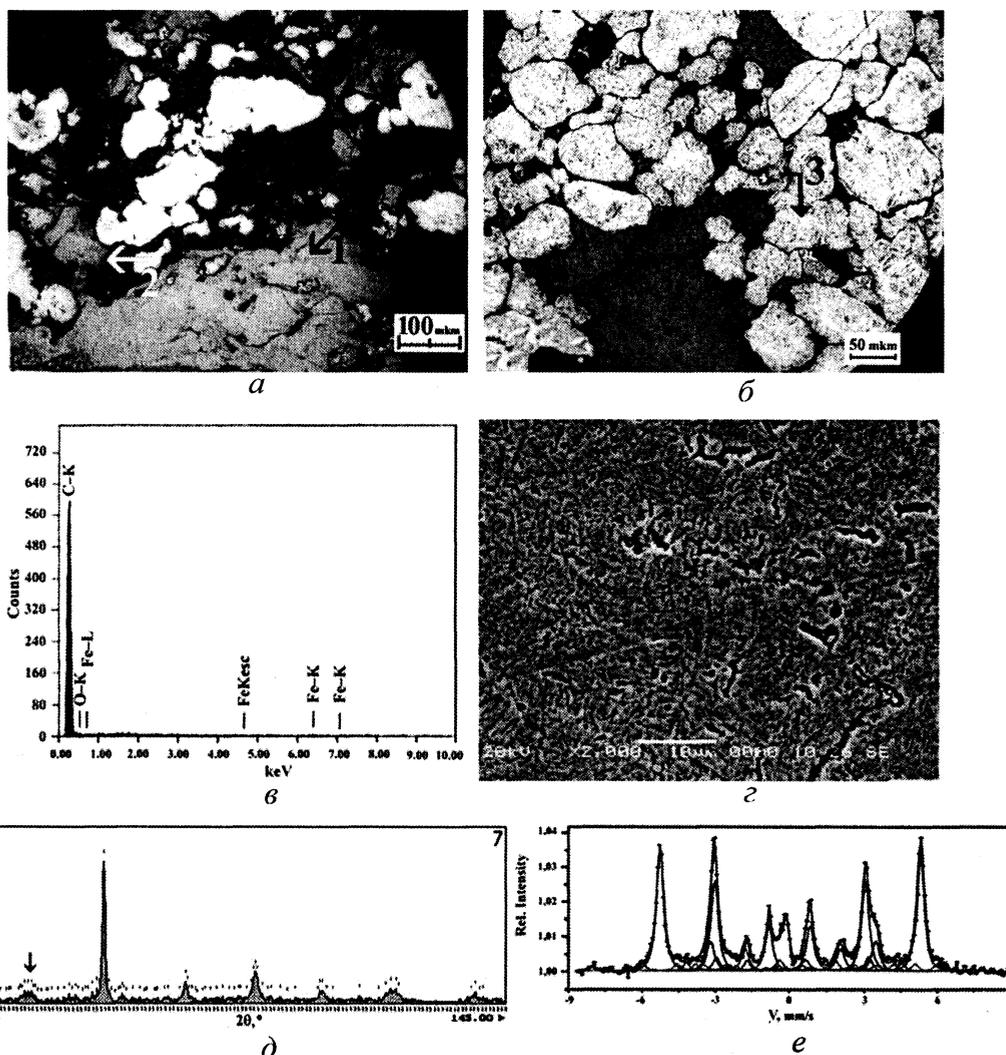


Рис. 2. Образец Ф-7 синтезирован из шихты IV (см. табл. 1): а, б – микроструктура в СМ; в – данные микрорентгеноспектрального анализа EDX серой частицы (по стрелкам 1, 2 на рис. а); г – тонкая структура в СЭМ частиц Fe–C-основы (по стрелке 3 на рис. б), д – дифрактограмма; е – мессбауэровский спектр

отпечатка индентора, что указывает на весьма высокие упругие свойства этой фазы. Микрорентгеноспектральным анализом EDX установлено, что сверхтвердая фаза содержит только углерод. Такую фазу содержат все образцы – и с фуллеренами C₆₀, C₇₀, и фуллеренсодержащей сажей, и многостенными нанотрубками. Размеры, форма и количество сверхтвердой фазы различны и определяются, кроме состояния исходных компонентов, составом и технологией препарирования шихты, параметрами режимов спекания. На дифрактограмме образца (рис. 2, *d*) стрелкой указан типичный для рентгеноаморфной сверхтвердой фазы рентгеновский профиль, представляющий собой широкий максимум с центром тяжести, близким межплоскостному расстоянию $d = 3,44 \text{ \AA}$, приведенному авторами [5] для сверхупругих и сверхтвердых углеродных частиц.

Определение показателей механических свойств и оценку прогнозируемых показателей эксплуатационных качеств полученных образцов композитного материала проводили по результатам замера микротвердости, так как образцы имеют малый размер – диаметр 10 мм, высота – 4–5 мм.

Однако при определении микротвердости оказалось, что выполнить замер на серой фазе очень трудно: отпечатки либо совсем не видны, либо они соскальзывают с частиц, либо сопровождаются сколами, разрушениями, микротрещинами, по которым иногда только и можно обнаружить отпечаток индентора.

Приобретение кафедрой МиТМ БГТУ и запуск в эксплуатацию нового микротвердомера Duramin фирмы Struers (рис. 3) позволили решить эту проблему. Главные отличия микротвердомера Duramin от применявшихся в данной работе микротвердомеров ранее (очень важные для измерения микро-

твердости на образцах композита Fe–C со сверхтвердой углеродной фазой) следующие:

- кроме традиционных испытательных нагрузок 10–1000 г, имеется нагрузка 2 кг, что фактически соответствует уровню макротвердости;
- добавлена возможность «Конвертации значений микротвердости по Виккерсу (HV) в значения по Роквеллу A, C, D, Бринеллю, Шору и в Предел прочности»;
- микротвердомер Duramin оборудован функцией подключения к персональному компьютеру (ПК) и использования прилагаемого Программного обеспечения DVMS для управления твердомером и видеоизмерений с контролем и обработкой данных замеров.

При измерении на микротвердомере Duramin наблюдались следующие явления:

- после нанесения уколов индентором многие отпечатки отсутствовали;
- при многих замерах в микроскопе Duramin при увеличении 400 вместо обычных квадратных отпечатков индентора Виккерса наблюдались микроизображения в виде «крестов» + (рис. 4, стрелка 4, контуры отпечатков отсутствуют), т. е. «кресты» – это следы восстановившихся отпечатков индентора, что хорошо согласуется с данными авторов [5] для сверхупругих и твердых углеродных частиц;
- на части замеров были получены очень малые и хорошие четкие отпечатки, соответственно получились очень высокие значения микротвердости – до 98 ГПа;
- на двух образцах были выявлены частицы почти черной фазы, на которой были получены четкие отпечатки индентора малых размеров и соответственно высокой микротвердостью – 36 и 64 ГПа (рис. 5);

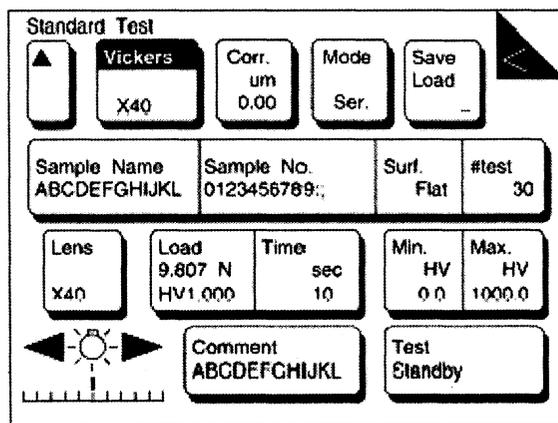


Рис. 3. Микротвердомер Duramin фирмы Struers: а – микротвердомер с ПК; б – рабочий экран микротвердомера

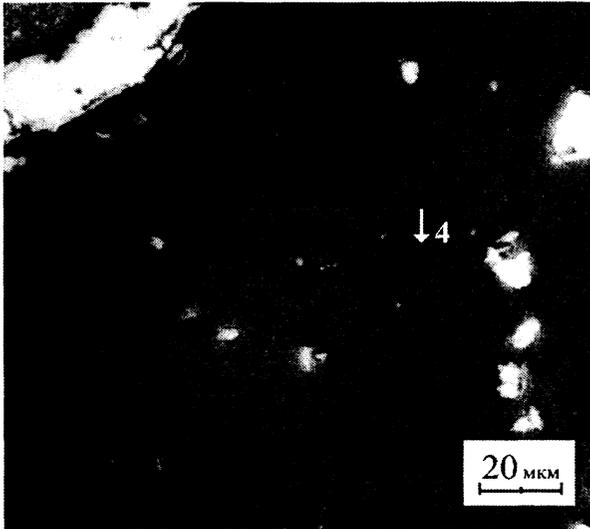


Рис. 4. Микроструктура образца XIII-3 с отпечатком микротвердости на серой фазе, $H_{\mu} = 77,91$ ГПа (самый лучший отпечаток в виде «креста» + по стрелке 4)

• в микроструктуре образца XI-3 наблюдались частицы серой фазы с волнистой, без следов шлифования-полирования поверхностью (рис. 6), на участке 7 по стрелке \perp наносился отпечаток, но при нагрузках 50, 100, 200, 300 г отпечатков не было, лишь при $P = 500$ г появился скол в стороне (по стрелке 7').

Таким образом, измерение микротвердости на микротвердомере Duramin фирмы Struers позволило получить достоверные результаты, свидетельствующие о высокой твердости частиц серой фазы и упругом восстановлении отпечатков индентора без пластической деформации или ее очень малой величине. Такой вывод согласуется с данными [5], указывающими на «коэффициент упругого восстановления отпечатка (83–87%) при идентификации частиц сверхтвердого углерода».

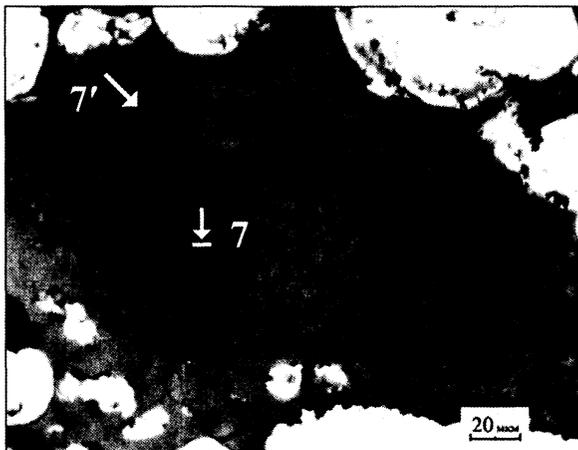


Рис. 6. Микроструктура образца XI-3 с частицей серой фазы с волнистой, без следов шлифования-полирования поверхностью – до нанесения отпечатков микротвердости

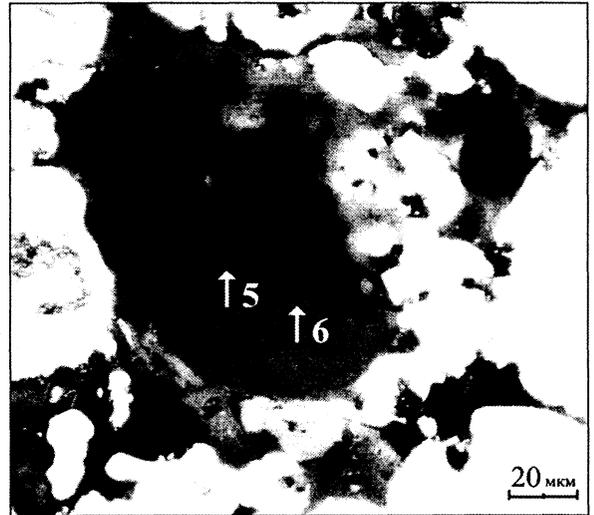


Рис. 5. Микроструктура образца XI-3 с отпечатками индентора на почти черной фазе – хорошо видны четкие отпечатки \diamond , $H_{\mu} = 35,81, 64,33$ ГПа (по стрелкам 5, 6)

Авторы [6] в категорию абсолютно хрупких керамик включили материалы, которые в силу особенностей химической связи и сложности кристаллической структуры не претерпевают пластической деформации ни в какой форме даже при напряжениях, близких к теоретической прочности на отрыв. К материалам этой категории относятся вещества с прочной ковалентной связью: алмаз и др. В типичном механическом испытании монокристаллы этих материалов демонстрируют чисто упругое поведение вплоть до разрушающего напряжения.

Все эти данные позволяют сделать вывод о том, что нами получен композитный материал с частицами сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы.

Для исследования микроструктуры микрошлифы впервые готовились с применением вновь приобретенного специализированного оборудования высокого современного уровня датской фирмы Struers [7] (рис. 7). В результате применения оборудования фирмы Struers микрошлифы получены быстро, высокого качества поверхности образцов, которая отображает точную, истинную картину структуры материала – без деформаций, царапин, вкраплений инородных элементов, смазывания, без рельефа или заваленных краев и термических повреждений.

Микроструктура железной матрицы нанокompозита Fe–C различается в образцах разных партий изготовления: от микродисперсной структуры без карбидов (см. рис. 2, б, по стрелке 3) до структуры с выделениями карбидов – в одних образцах только по границам зерен (рис. 8, а), в других – с выделениями карбидов по границам и телу зерен



Рис. 7. Шлифовально-полировальный станок Laborol с приспособлением LaboForce для полуавтоматической подготовки от 1 до 3 металлографических образцов (а) с магнитной фиксацией шлифовально-полировальных дисков (б); алмазные диски MD-Piano, MD-Largo и MD-Allegro для шлифования материалов HV 40–150, 150–2000, стальные композиционные диски со спецпокрытием сотовой формы для шлифования, полировальное сукно MD Polishing Cloths (в)

(рис. 8, б). Микротвердость такой железной матрицы соответственно находится в пределах 5–11 ГПа.

По фазовому составу, установленному на основе исследования методами рентгеновской дифракции (см. рис. 2, д) и конверсионной мессбауэровской спектроскопии (см. рис. 2, е), наноккомпозит Fe–C представляет собой сложную смесь соединений – большого количества твердых растворов же-

леза с углеродом, на части образцов с тетрагональной решеткой мартенсита, карбидов железа и аморфного соединения железа с углеродом – сверхтвердой фазы, идентифицированной также с использованием кристаллографических данных [8].

Основа композита всех образцов имеет наноструктурное состояние – размер кристаллитов ~10–20 нм.

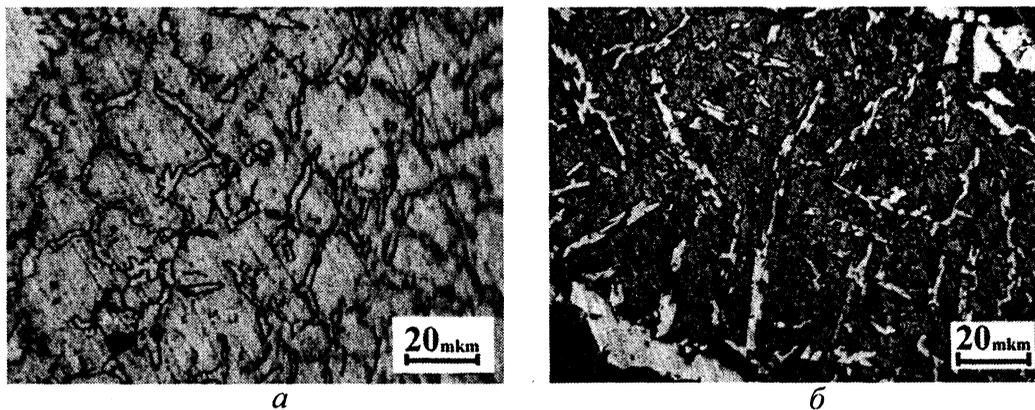


Рис. 8. Микроструктура железной матрицы в образцах разных партий изготовления: а – с выделениями карбидов только по границам зерен – шихта с многостенными нанотрубками; б – с выделениями карбидов по границам и телу зерен – шихта с фуллереновой сажой

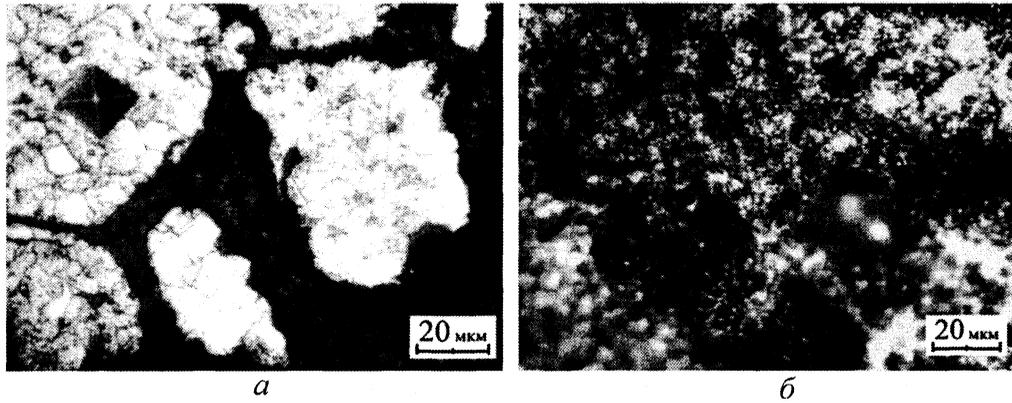


Рис. 9. Микроструктура образца Ф-32, синтезированного из шихты VIII с порошком углерода с размером частиц 3 мкм: *а* – общий вид железной матрицы; *б* – светло-серая фаза с низкой микротвердостью 1,2–3,1 ГПа

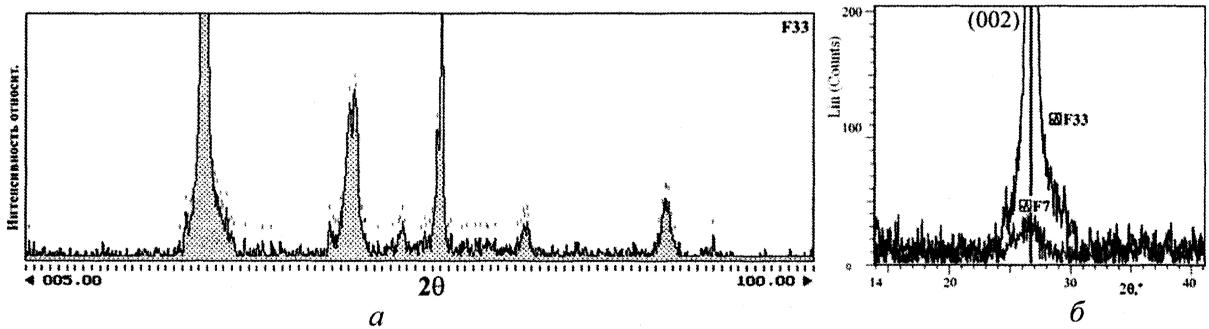


Рис. 10. Дифрактограммы образцов с добавкой 10% углеродного материала: *а* – образец Ф-33, синтезирован с добавкой порошка углерода с размером частиц 4 мкм; *б* – малый пик линии 002, шихта с многостенными нанотрубками, образец Ф-7, большой пик линии 002 – образец Ф-33

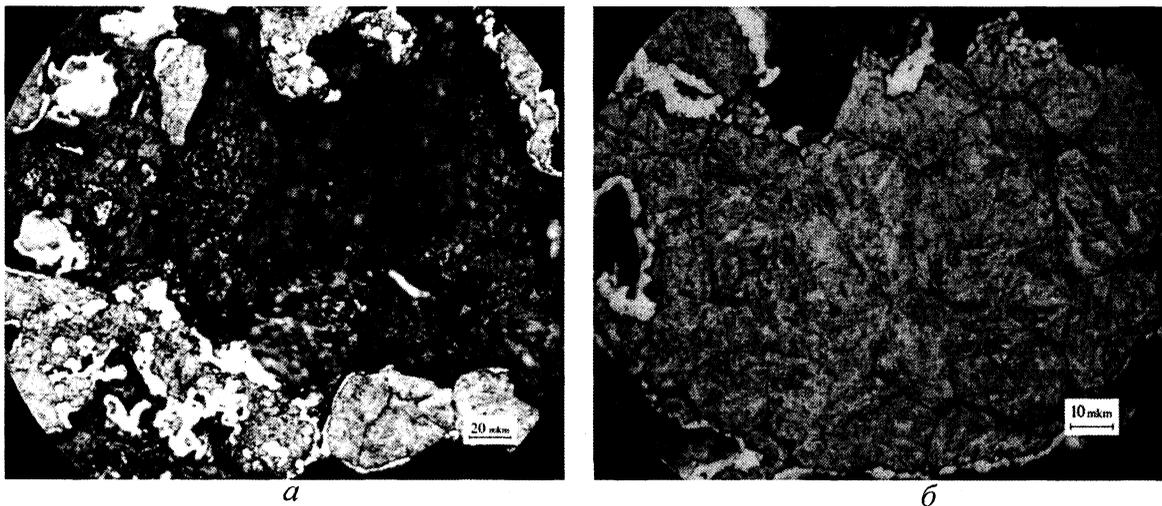


Рис. 11. Микроструктура образца XVI-3 с добавлением стандартного графита

Макротвердость образцов нанокompозита находится в пределах 60–90 HRC.

Сравнительным исследованием образцов, изготовленных в тех же условиях, но с введением углеродных микрочастиц размером 3, 4 и 9 мкм, было установлено, что основную часть структуры составляет фаза светло-серого цвета, представляющая собой дисперсную смесь частиц железа и углерода с микротвердостью 1,2–3,1 ГПа (рис. 9). Встречаются единичные выделения частиц серой

фазы с микротвердостью ~14,5 ГПа. По результатам фазового анализа, основной фазой в этих образцах является графит (рис. 10, *а*), на рис. 10, *б* видно отличие – при сравнении с рентгенограммой образца с частицами сверхтвердой фазы на рис. 2, *д*.

Композиты с обычным гексагональным углеродом – графитом имеют микроструктуру железо-углеродной основы сорбито-трооститного строения (рис. 11, *б*), частицы серой фазы практически не встречаются, имеются большие поля темных

чешуйчатых частиц графита (рис. 11, а), карбидов Fe–C размером ~1–3 мкм и скоплений частиц черного цвета – чистого углерода. Микротвердость таких частиц низкая – $HV = \sim 165$ МПа. Микротвердость карбидов Fe–C – $HV = 12\text{--}18,8$ ГПа, основы Fe–C – $HV = 6,3\text{--}9,5$ ГПа.

В результате установлено что при использовании обычного гексагонального углерода (углерод 3, 4, 9 мкм и стандартный графит) фаза, подобная полученной в нанокристаллическом композите, не образуется. Хотя в случае использования микрокристаллического углерода (3–9 мкм) встретились единичные выделения с микротвердостью ~14,5 ГПа. Скорее всего, они образуются за счет присутствия частиц размером 1–2 мкм, а возможно и более дисперсных.

Выводы

1. В результате проведения комплекса работ получены образцы нанокompозитного материала на основе Fe–C с включениями алмазоподобного сверхтвердого, с высокой упругостью углерода ($H_{\mu} > 30$ ГПа) и железной матрицей высокой твердости ($H_{\mu} = 5\text{--}11$ ГПа). Для получения композита использовали нанотехнологию интенсивной высокотемпературной пластической деформации высокого давления и нанокompозитные добавки – фуллерены C_{60} и C_{70} , фуллереносодержащую сажу, экстракт фуллереносодержащей сажи и многостенные нанотрубки.

2. По фазовому составу нанокompозит представляет собой сложную смесь соединений – большого количества твердых растворов железа с углеродом, на части образцов с тетрагональной решеткой мартенсита, карбидов железа и аморфного соединения железа с углеродом – сверхтвердой фазы.

3. В случае использования микрокристаллического углерода (3–9 мкм) образуются единичные выделения частиц серой фазы с микротвердостью ~14,5 ГПа. Композиты с обычным гексагональным углеродом – графитом такой фазы не содержат.

4. Использование технологии спекания под высоким давлением методом термобарической обработки позволяет сохранить наноструктуру исходных нанокompозитных порошков и достигнуть мартенситного превращения железной матрицы композита.

5. Полученные результаты позволяют заключить, что в условиях применения нанотехнологии интенсивной высокотемпературной пластической деформации возникновение алмазоподобной углеродной фазы в Fe–C-нанокompозите происходит не только из фуллеренов, но и нанодисперсного углерода фуллереновой сажи и многостенных нанотрубок.

6. Разрабатываемая технология получения таких материалов позволит отказаться от использования дорогостоящих фуллеренов для получения новых Fe–C наноструктурированных безвольфрамовых инструментальных материалов.

Литература

1. Трефилов В. И., Щур Д. В. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев, 2001.
2. Дюжев Г. А. Дуговая фуллереносодержащая сажа – новый нанокompозитный материал // Сб. тез. докл. третьей международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 13–15 октября 2004 г. М.: МГУ, 2004.
3. Корнеева Ю. В., Новакова А. А., Окатова Г. П. и др. Исследование композитов на основе Fe с добавлением фуллеренов C_{60} // Сб. науч. тр. «Углеродные наноструктуры» Международного симпозиума «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах». 20–23 июня 2006 г. ГНУ ИТМО НАН Беларуси, 2006. С. 349–357.
4. Okatova G. P., Svidunovich N. A., Urbanovich V. S. et al. Composites on basis Fe with additives nanocarbon materials // 8th Biennial International Workshop in Russia “Fullerenes and atomic clusters book of abstracts”. iwfac'. 2007. 2–6 July, 2007. St. Petersburg, Russia.
5. Черногорова О. П., Дроздова Е. И., Блинов В. М., Бульенков Н. А. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150–157.
6. Разрушение. Т. 7. Разрушение неметаллов и композитных материалов. Ч. I. Неорганические материалы (стекла, горные породы, композиты, керамики, лед) / Пер. с англ. М.: Мир, 1976.
7. Bjerregaard L., Geels K., Ottesen B., Rückert M. Методические указания и теория металлографической подготовки Metalog Guide фирмы Struers. 2000.
8. Пат. РФ 2096321. Сверхтвердый материал и способ его получения / В. Г. Бланк, С. Г. Буга, М. Ю. Попов.