

УДК 669.24/29.018:[539/25+539/26]

Д. В. Куис, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой (БГТУ);
Н. А. Свидинович, доктор технических наук, профессор (БГТУ);
Г. П. Окатова, кандидат технических наук, старший научный сотрудник (БГТУ);
В. С. Урбанович, кандидат технических наук (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);
Ю. А. Товстыко, студент (БГТУ)

О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ОСОБОТВЕРДОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ В НАНОКОМПОЗИТЕ СИСТЕМЫ Fe – C ДЛЯ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

В статье высказана гипотеза о том, что формирование частиц серой особотвердой углеродной фазы происходит через стадию перехода нанокремнекислотной составляющей шихты в жидкое состояние в условиях спекания методом высокоэнергетической консолидации.

In the article hypothesized that the formation of particulate gray superhardness carbon phase occurs through a stage of transition nanocarbon component of the mixture into a liquid state under high-sintering method of consolidation.

Введение. В настоящее время происходит бурное развитие исследований и разработок в области наноматериалов и нанотехнологий – стратегически важной области исследований в развитых странах, с которыми связывается новая научно-техническая революция. Эти исследования являются междисциплинарными, на стыке физики, химии, биологии, медицины и материаловедения и требуют нового приборного оснащения для диагностики, чистых помещений, новых организационных подходов.

Наряду с созданием новой техники и новых технологий, благодаря более полному изучению процессов, происходящих на атомно-молекулярном уровне, открываются новые перспективы развития для всех отраслей народного хозяйства, в том числе медицинской, пищевой, парфюмерной, автомобильной, электронной и др.

Композиционные материалы приобретают принципиально новые качества, если они построены на основе наноструктурированных «строительных блоков». У них значительно изменяются механические, магнитные и оптические свойства. Так, известно, что у таких композитов сильно увеличивается твердость и прочность, а с другой стороны, возможно увеличение их эластичности и суперпластичности.

В последнее десятилетие авторами проводились работы в направлении поиска путей создания композитного материала на основе Fe – C инструментального назначения с использованием нанокремнекислотных добавок и нанотехнологий. В работе изучалась возможность замены дорогостоящих фуллеренов, используемых рядом авторов, на более дешевые нанокремнекислотные материалы.

Основная часть. В результате проведения комплекса работ были получены образцы нанокремнекислотного материала на основе Fe – C с включениями частиц особотвердой (Hц от 10 до

> 30 ГПа), с высокой упругостью алмазоподобной углеродной фазы и железоуглеродной матрицей высокой твердости (Hц 5–11 ГПа). Макротвердость образцов нанокремнекислотного композита находится в пределах 60–90 HRC. Основа композита всех образцов имеет наноструктурное состояние – размер кристаллитов ~10–40 нм. Для получения наноструктурированного композита использовался высокоэнергетический метод консолидации порошковых материалов – спекание под высоким давлением и нанокремнекислотные добавки – фуллеренсодержащая сажа, многостенные нанотрубки, экстракт фуллеренсодержащей сажи, фуллереновая чернь и частицы ультрадисперсного алмаза (УДА). Для сравнения, как эталонные в тех же условиях были изготовлены образцы с введением фуллеренов C₆₀, C₇₀, одностенных нанотрубок, углеродных микрочастиц размером 3, 4, 9 мкм и стандартного графита. В качестве железной основы использовали порошок карбонильного железа. Соотношение Fe : C составляло 97–90 : 3–10 мас. %. Особотвердую фазу содержат все изготовленные с нанокремнекислотными добавками образцы. Размеры, форма и количество сверхтвердой фазы различны и определяются кроме состояния исходных компонентов составом и технологией препарирования шихты, параметрами режимов компактирования [1].

Полученные результаты позволяют заключить, что в условиях применения высокоэнергетического метода консолидации нанопорошков образование «сверхупругих и твердых углеродных частиц» в Fe – C нанокремнекислотном композите происходит не только из фуллеренов, но и из других более дешевых, чем дорогостоящие фуллерены, нанокремнекислотных добавок: фуллереновой сажи, многостенных нанотрубок и др.

При анализе микроструктуры всех изготовленных образцов оказалось, что можно выделить четыре основных типа серой фазы (рис. 1, 2):

– серая фаза «камневидная», без следов шлифования-полирования, со сглаженным рельефом;
 – серая фаза «основа», шлифуется и полируется;

– серая фаза с рельефом «зигзаг», без следов шлифования-полирования с волнистым рельефом и дисперсными включениями;

– «темно-серая фаза, гладкая», с огранкой или округлая.

Каждая из морфологий фаз отличается своим особым сопротивлением вдавливанию алмазного индентора при измерении микротвердости (рис. 1): при замерах микротвердости многие отпечатки после их нанесения индентором отсутствуют (рис. 2, а), в других случаях вместо обычных четырехугольных отпечатков индентора (рис. 2, з) наблюдаются микроизображения либо «светящихся оптических крестов» (рис. 2, б, по стрелке), либо тонко очерченных крестов (рис. 1, в, по стрелке 1).

По размерам этих крестов часто и определялись диагонали отпечатков.

При анализе микроструктуры всех образцов оказалось, что в большинстве из них главная особенность морфологии серой фазы «основа», заключается в том, что частицы железной основы как бы вставлены в эту серую фазу, как если бы серая фаза находилась при спекании в жидком состоянии. Это иллюстрируется морфологией серой фазы «основа», в микроструктуре образцов на рис. 2 (90% Fe + 10% мас. С – фуллереновой сажи).

По результатам анализа микроструктуры всех изготовленных в 2006–2009 гг. образцов высказана гипотеза, что частицы осотвердой алмазоподобной углеродной фазы формируются через стадию перехода наноуглеродной составляющей шихты в жидкое состояние при спекании методом высокоэнергетической консолидации.

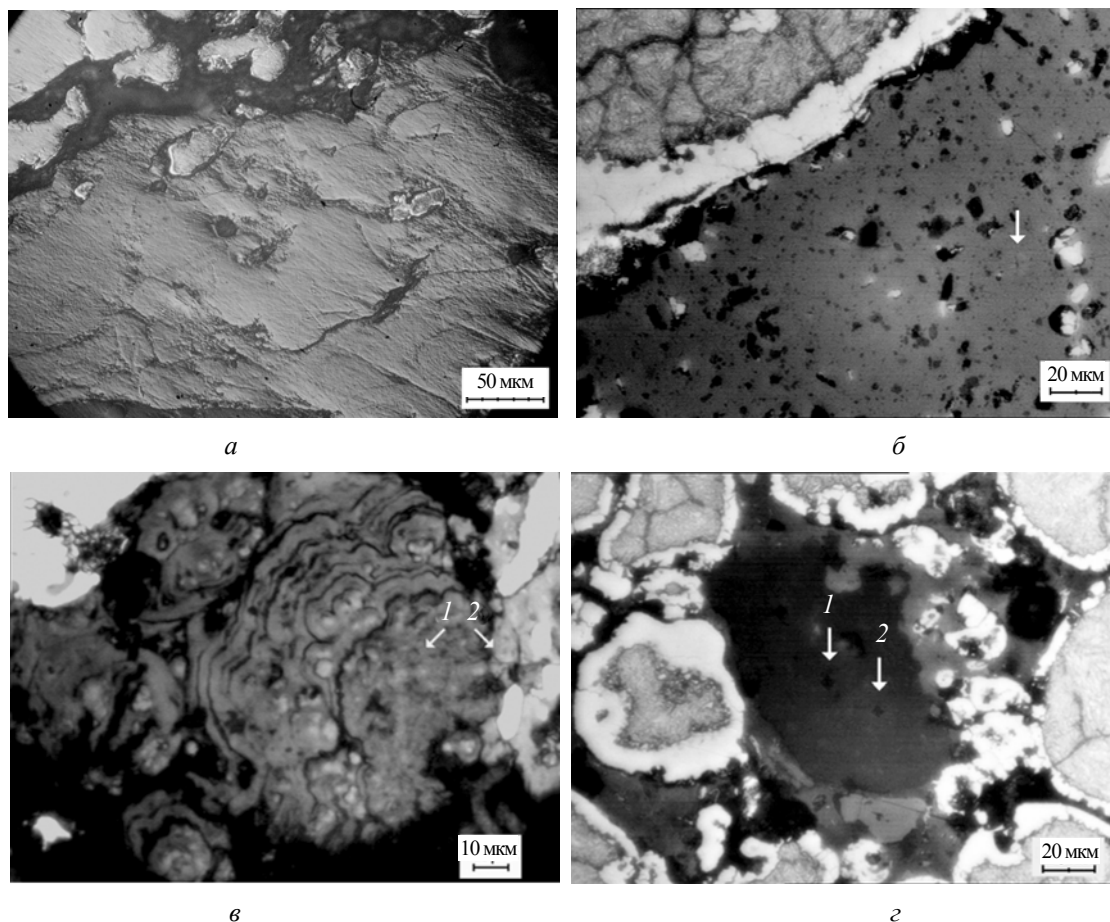


Рис. 1. Морфология серой фазы в образцах – 90% карбонильного Fe:

а – серая фаза «камневидная» – 10% многостенных нанотрубок, отпечатки \blacklozenge , на изображении практически не видны, $H_c > 30$ ГПа; б – серая фаза «основа» 10% фуллереновой сажи, отпечатки \blacklozenge , $H_c = 77,91$ ГПа; в – серая фаза с рельефом «зигзаг» – 10% фуллереновой сажи, после нанесения отпечатков на участке по стрелке 1, при нагрузках $P = 100$ г, $H_c = 28,28$ ГПа и $P = 200$ г, $H_c = 80,85$ и $89,21$ ГПа, отпечатков микротвердости на изображении практически не видно, один отпечаток отскочил – съехал с частицы вправо по стрелке 2, изображение сфокусировано на светящийся оптический крест (по стрелке 1); з – «темно-серая фаза, гладкая», отпечатки \blacklozenge , $H_c = 35,81, 64,33$ ГПа (по стрелкам 1, 2)

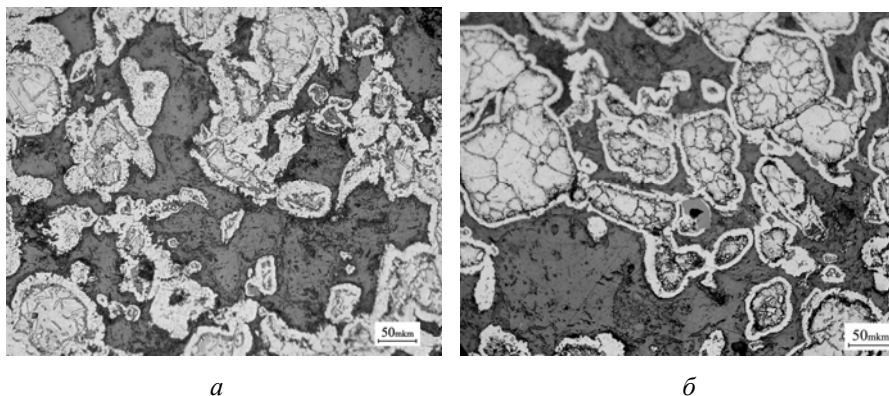


Рис. 2. Морфология серой фазы «основа» в образцах – 90% Fe + 10% мас. фуллереновой сажи

Почему стало возможным это жидкое состояние углерода при спекании наших образцов?

Спекание данных образцов по отработанной технологии высокоэнергетической консолидации порошковых материалов проводилось при высоких давлениях – 4 и 5 ГПа, что находится на пределе для области существования жидкой фазы по фазовой диаграмме углерода, а температуры спекания – от 950 до 1200°C, ниже, чем по диаграмме – в интервале 4000–5000 К.

Однако известно, что повышение дисперсности частиц, зерен, кристаллитов ведет к снижению температур фазовых превращений [2, 3].

В результате можно предположить, что в условиях высокоэнергетической консолидации нанокристаллического углерода возможен сдвиг границ раздела графит – жидкость – пар – алмаз в направлении снижения температур и давлений.

Следовательно, применение в наших условиях высокоэнергетической консолидации нанокристаллического углерода под высоким давлением – 4, 5 ГПа и нанодисперсность частиц углерода, возможно, и обеспечивают условия образования жидкой углеродной фазы в процессе высокоэнергетической консолидации при температурах от 950°C до 1200°C, т. е. соответственно от 1223 до 1473 К.

Такое предположение о механизме структурообразования особотвердой алмазоподобной углеродной фазы является новым и может быть использовано для управления процессом создания новых материалов. На основе этих выводов и было проведено первое опытное изготовление образцов с обратным соотношением исходных компонентов – 90% фуллереновой сажи + 10% мас. Fe. В результате получены образцы композита с тремя основными типами серой фазы: с рельефом «зигзаг», «темно-серая фаза, гладкая» с огранкой и серая фаза «основа», причем именно последняя фаза является основой композита, и ее в композите больше всего (рис. 3).

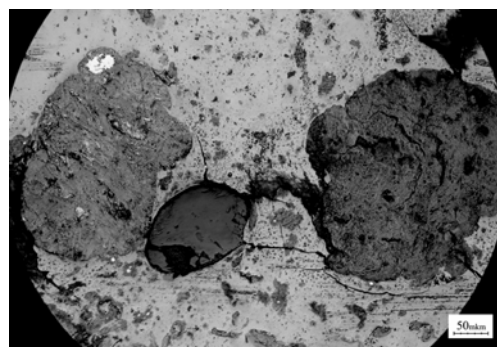


Рис. 3. Морфология частиц и «основы» серой фазы в образце – 90% мас. фуллереновой сажи + 10% карбонильного Fe

Заключение. Первые полученные результаты эксперимента, исходя из предположения о механизме структурообразования особотвердой алмазоподобной углеродной фазы, позволяют применять его при разработке технологии и составов создания новых материалов с использованием недорогих нанокристаллических материалов – фуллереносодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни (последняя фактически неиспользуемый отход производства фуллеренов).

Литература

1. Структура и свойства нанокompозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г. П. Окатова [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. тез. докл. 6-й Междунар. конф., Троицк, 28–30 окт. 2009 г. / ФГУ технол. ин-т сверхтвердых и новых углеродных материалов. – Троицк: Трoвант, 2009. – С. 183.
2. Ультрадисперсные металлические среды / И. Д. Морохов [и др.]. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
3. Структура и свойства малых металлических частиц / И. Д. Морохов [и др.] // Успехи физ. наук. – 1981. – Т. 133, № 4. – С. 653–692.

Поступила 20.03.2012