

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ИСХОДНОЙ  
ШИХТЫ НА СОСТОЯНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО  
КОМПОЗИТА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ СВЕРХТВЕРДОЙ  
УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ  
ЖЕЛЕЗО/НАНОУГЛЕРОДНЫЕ ДОБАВКИ**

**Н.А. Свидуневич<sup>1</sup>, В.С. Урбанович<sup>2</sup>, Г.П. Окатова<sup>1</sup>,  
Д.В. Куис<sup>1</sup>, В.С. Ойченко<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, e-mail: gpro@mail.ru

<sup>2</sup> Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь,  
e-mail: urban@ifftp.bas-net.by

<sup>3</sup> Физико-технический институт РАН, г. Санкт-Петербург, Россия, e-mail: oichenko@infos.ru

Начиная с 2000 г. кафедрой МиТМ БГТУ проводятся работы в направлении создания новых материалов с использованием фуллеренов и фуллеренсодержащих материалов. В 2005–2007 гг. работы сконцентрировались на создании композитного материала на основе Fe–C инструментального назначения с использованием нанотехнологий и наноуглеродных добавок. В работе изучалась возможность замены дорогостоящих фуллеренов, используемых в работах ИМЕТ РАН, ТИСНУМ, Россия [1, 2], на более дешевые наноуглеродные материалы.

Образцы готовились из порошков карбонильного железа и ряда наноуглеродных материалов в соотношении Fe + (3; 5; 10) масс. % C (всего 12 вариантов шихты) с использованием технологии интенсивной высокотемпературной пластической деформации под высоким давлением.

Полученные образцы исследовали методами световой (СМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии, конверсионной мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа EDX и измерения микротвердости.

В результате проведения комплекса работ были получены опытные образцы нанокомпозитов (НКМ) на основе железа с добавками фуллеренсодержащей сажи и многостенных нанотрубок (МНТ) с необычным для Fe-C-материалов структурным состоянием.

В каждом из образцов оно особенное по структуре и свойствам. Выявлено образование сверхтвердой фазы с микротвердостью  $> 30$  ГПа (рис. 1). Такую фазу содержат все образцы. Размеры, форма и количество сверхтвердой фазы различны. Микротвердость остальных фаз находится в пределах  $5 \dots 11$  ГПа. Микрорентгеноспектральным анализом EDX установлено, что сверхтвердая фаза содержит только углерод. Исследованием методами конверсионной мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции установлен фазовый состав нанокомпозита, который представляет собой сложную смесь соединений — большого количества твердых растворов железа с углеродом, карбидов железа и аморфного соединения железа с углеродом.

$\alpha$ -Fe всех образцов имеет наноструктурное состояние — размер кристаллитов  $\sim 10$  нм.

Цель данной публикации — пути оптимизации структурного состояния и свойств полученного композиционного материала на основе железа и наноуглеродных добавок.

### Экспериментальная часть

В результате анализа состояния ранее [3–5] полученных образцов НКМ по структуре и свойствам были сделаны выводы:

- количество, морфология, размеры и распределение

свертвдтой фазы далеки от оптимального состояния, на части образцов этой фазы очень мало;

- на части образцов серая свертвдтая фаза не имеет микротвердости  $\sim 30$  ГПа; что согласуется с результатами опубликованных работ о влиянии важного технологического параметра — температуры синтеза;
- в структуре части образцов имеется большое количество свободного графита, высокая пористость, большой разброс значений плотности 5,86...7,36.

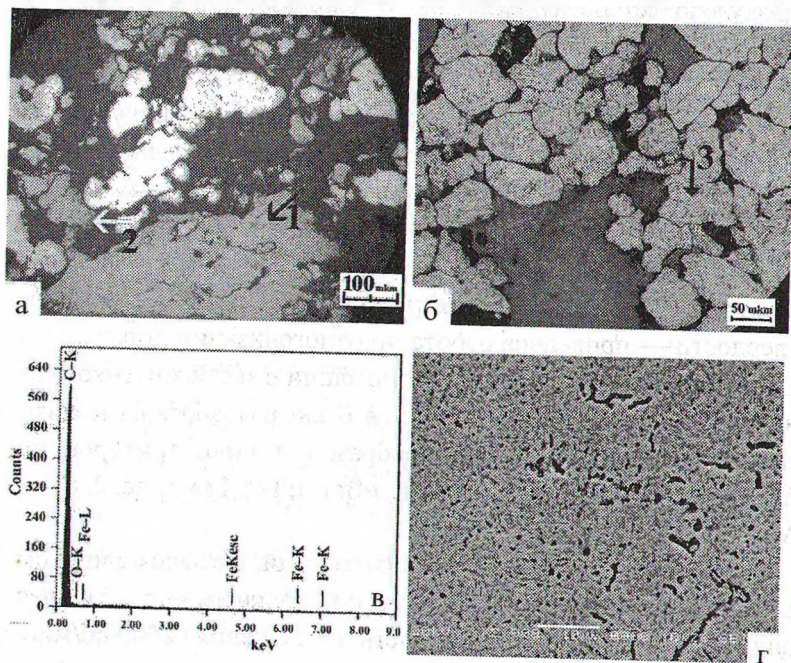


Рис. 1. Микроструктура в СМ образца Ф-7, синтезированного из 90 масс. % Fe + 10 масс. % МНТ неочищенных, шихта Ш, мощность  $W = 2,5$  кВт, время спекания 120 с (а, б); данные микроанализа EDX серой частицы (в); тонкая структура в СЭМ частиц (г)

С целью оптимизации структурного состояния и свойств полученного композиционного материала была проведена работа по уточнению состава образцов и оптимизации технологических параметров, особенно в части препарирования шихты и уточнения фактической температуры синтеза.

Для уточнения фактической температуры синтеза была разработана методика нагружения – калибровки образцов и определены оптимальные температуры и время изготовления образцов. При разработке этой методики для спекания применили прессовую установку ДО 137 А с использованием устройства высокого давления АВД типа «трапеции» В. Б. Шипило [6].

Режимы спекания (температура и время) изготовления образцов выбирались в соответствии с данными, полученными при разработке методики нагружения – калибровки.

В целях оптимизации технологических параметров в части препарирования шихты для получения оптимальной структуры образцов — по количеству, морфологии, размерам, распределению сверхтвердой фазы и уровню ее микротвердости — проведена работа по гомогенизации шихты.

Для максимальной гомогенизации смесей многокомпонентных порошковых материалов были разработаны и изготовлены экспериментальные образцы микроаттриторов на базе высокоскоростного станка «Bort ВТМ-13» (рис. 2, а) — Микроаттритор-1, -2, -3б, -3м.

Микроаттритор-1 — пластмассовый, оказался слишком малым для таких объемов шихты и непрочным — не годился для работы с угловой скоростью вращения 2600 об/мин. Микроаттритор-2 оказался неудачным из-за смесителя типа шнека — создавались зоны застоя шихты.

Микроаттритор-3 был изготовлен для шихты объемом на 5 образцов с доработанным смесителем (без округлений — для обеспечения отсутствия зон застоя). Микроаттри-



тор-3б (рис. 2, б) — большой, для наноуглеродных материалов с большим удельным объемом — фуллереновая сажа.

Микроаттритор-3 м — малый для смесей с нанотрубками, фуллеренами, УДА и т. п. (наноуглеродные материалы с малым удельным объемом), рис. 2, в.

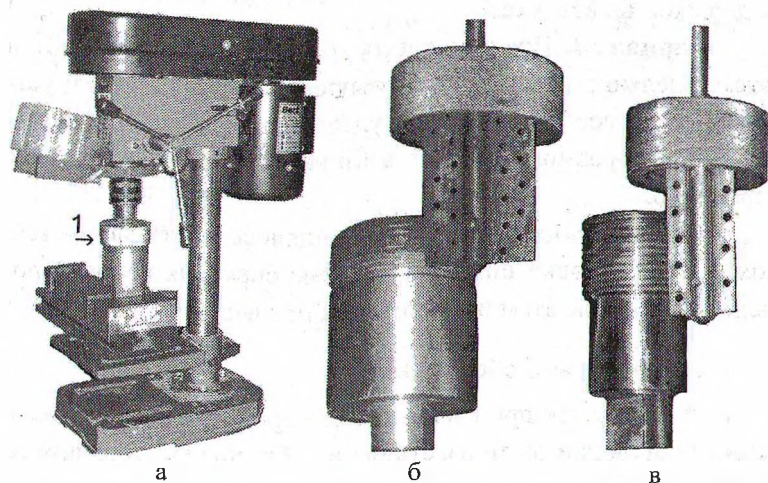


Рис. 2. Высокоскоростной станок и Микроаттриторы для гомогенизации смесей шихты: а — высокоскоростной станок «Vort BTM-13» — 2600 об/мин с установленным Микроаттритором-3б (по стрелке 1); б — Микроаттритор-3б; в — Микроаттритор-3м

Были опробованы 3 варианта подготовки шихты, направленные на повышение ее гомогенности.

**Вариант 1.** Углеродные составляющие шихты диспергируются ультразвуком в ацетоне в течение 30 мин; сушка шихты в печи при температуре 100 °С.

**Вариант 2.** Шихта готовится в зависимости от объема углеродной составляющей перемешиванием в Микроаттриторе-3б или -3 м. Среда — ацетон, который добавляется до консистенции «сметаны» средней густоты. Время перемешивания

вания 30 мин. Уменьшение количества добавляемого ацетона позволило избежать операции сушки шихты при температуре 100 °С. В результате была получена очень однородная шихта в виде густой суспензии с практически испарившимся ацетоном, который окончательно удалялся непродолжительной выдержкой на воздухе.

**Вариант 3.** Вначале шихта готовится по варианту 2, а затем с целью еще большего повышения однородности и устранения расслоения шихты по удельному весу выполняются операции — размол шихты в агатовой ступке и протираание через сито.

Изготовление образцов выполнялось поэтапно — технология подготовки шихты и режимы спекания корректировались по результатам исследования предыдущей партии.

### **Результаты и обсуждение**

В результате проведения всех мероприятий по оптимизации технологии были изготовлены образцы НКМ из шихты (табл.):

- X — шихта Fe + 10 масс. % фуллереновой сажи готовилась обработкой ультразвуком по варианту 1 (образцы Ф37–Ф40);
- X-2 — шихта Fe + 10 масс. % фуллереновой сажи готовилась по варианту 2 (образцы X-2-1–X-2-3);
- XIV — шихта Fe + 10 масс. % многостенных нанотрубок готовилась по варианту 3 (образцы XIV-1–XIV-3).

Из этих образцов после оптимизации лучшими по микротвердости оказались образцы 1 и 2 шихты XIV с многостенными нанотрубками. Максимальная микротвердость (более 30 ГПа) и однородная микроструктура (рис. 1) были достигнуты на образце Ф-7 также из шихты с многостенными нанотрубками.

С учетом оценки оптимального уровня «упругой» твердости [1] — уровень >10 ГПа, хорошие показатели микротвердости и структуры имеет образец Ф-39 (рис. 3, а) с «упругой»

твердостью 14...21 ГПа из шихты X с фуллереновой сажей. Часть отпечатков была с растрескиванием, что связано с обнаруженным в образцах шихты X — Ф37 и Ф38 окислением.

Таблица

Составы изготовленных образцов железа с углеродосодержащими добавками (10 %), данные по режимам прессования, спекания и результатам измерения плотности

№ шихты	Вид нанодобавки	№ образцов	Режимы прессования и спекания			Плотность образцов, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
			$P$ , ГПа	$W$ , кВт	$t$ , с	
X	Фуллереновая сажа ФТИ <sup>1</sup>	37...40	4,0	1,2...1,48	90...120	5,5...6,8
X-2	Фуллереновая сажа ФТИ <sup>1</sup>	X-2-1 X-2-2 X-2-3	4,0	1,4	120...180	6,50...6,56
XIV	Многостенные нанотрубки очищенные – ИТМО, Минск	XIV-1 XIV-2 XIV-3	4,0	1,4	90...150	5,94...6,46

ООО «НПК «НеоТекПродакт»», ФТИ им. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

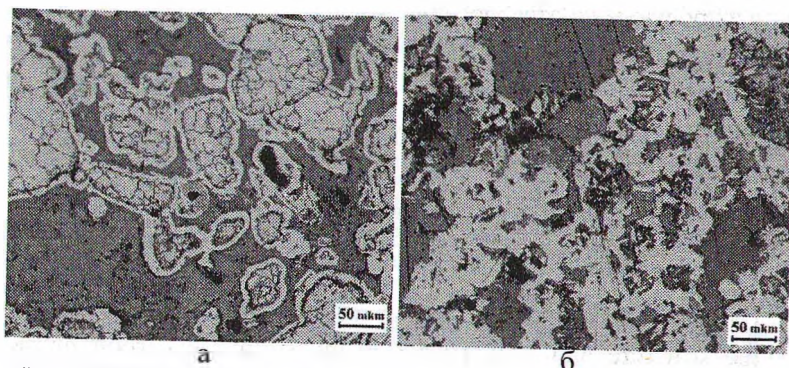


Рис. 3. Микроструктура образцов, изготовленных после оптимизации технологии: а — образец Ф-39, шихта X. Микротвердость частиц серой фазы 14...21 ГПа; б — образец XIV-2, шихта XIV. Микротвердость частиц серой фазы 26...98 ГПа



Полученные частицы сверхтвердой фазы в образцах XIV-1, XIV-2 шихты XIV близки к оптимальному состоянию по количеству, морфологии, размерам, распределению (рис. 3, б) и уровню микротвердости — в пределах от 26...98 ГПа «упругой» твердости и матрицей с микротвердостью 7,6...9,8 ГПа.

### Заключение

Проведен критический анализ структуры и свойств полученных ранее образцов наноструктурного композита на основе Fe – C с нанокремнеземными добавками, на основе которого были уточнены составы шихты, изготовлены экспериментальные Микроаттриторы, разработана методика приготовления гомогенных смесей, разработана конструкция реакционной ячейки и оптимизированы технологические параметры, обеспечивающие однородные условия спекания.

В результате по оптимизированной технологии и уточненным составам получены высокоплотные образцы композита с частицами сверхтвердой фазы, близкими к оптимальному состоянию по количеству, морфологии, размерам, распределению и уровню микротвердости.

Полученный наноструктурный композит Fe – C при использовании многостенных нанотрубок и фуллеренсодержащей сажи позволяет надеяться на применение его в качестве наноструктурированного безвольфрамового материала нового поколения для особо стойких инструментов.

### Литература

1. Drozdova, E. I. Effect of the composition of initial fullerites on the structure and properties of nanocrystalline carbon phase formed in metallic matrix under pressure / E. I. Drozdova [et al.] // 8<sup>th</sup> Biennial International Workshop in Russia



- Fullerenes and atomic clusters book of abstracts IWFAC'2007, 2–6 July, 2007, St. Petersburg. – St. Petersburg, 2007. – P. 95.
2. Сверхтвердый материал и способ его получения: пат. 2096321 Рос. Федерации, кл. С 01 В 31/06 / В. Г. Бланк, С. Г. Буга, М. Ю. Попов. – № 32; заявл. 16.11.94; опубл. 20.11.97.
  3. Свидунович, Н. А. Композиты на основе Fe с добавками фуллереновой сажи и нанотрубок с нанокристаллическими элементами структуры и частицами сверхтвердого углерода / Н. А. Свидунович, Г. П. Окатова, В. С. Урбанович // Углерод: фундаментальные проблемы науки: тез. докл. 4-й международ. конф., Москва, 26–28 окт. 2005 г. – М., 2005. – С. 40.
  4. Корнеева, Ю. В., Исследование композитов на основе Fe с добавлением фуллеренов  $C_{60}$  / Ю. В. Корнеева [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. Междунар. симп. «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», Минск, 20–23 июня 2006 г. – Минск, 2006. – С. 349–357.
  5. Okatova, G. P. Composites on basis Fe with additives nanocarbon materials / G. P. Okatova [et al.] // 8<sup>th</sup> Biennial International Workshop in Russia Fullerenes and atomic clusters book of abstracts IWFAC'2007, 2–6 July, 2007, St. Petersburg. – St. Petersburg, 2007. – P. 235.
  6. Устройство для создания высокого давления: пат. 1392 Респ. Беларусь, В 01 J 3/06 / В. Б. Шипило. – Приоритет 8.07.1994.