

УДК 669.24/29.018:[539/25+539/26]

Д. В. Куис, Н. А. Свидунович, Г. П. Окатова, В. С. Урбанович,  
И. Л. Тоболич, Э. Р. Мухамедзянова, О. Н. Кузнецова

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫЙ ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

*Ключевые слова:* наноуглерод, термобарическая обработка, наноккомпозит, сверхтвердая фаза, глобулярная структура, нанокристаллиты.

*Из порошков углеродных материалов и карбонильного железа в соотношении С-90 мас. % методом высокотемпературной интенсивной пластической деформации изготовлены композиционные материалы, было изучено структурное состояние полученных материалов различными методами исследований.*

*Key words:* nanocarbon, thermobaric treatment, nanocomposite superhard phase, globular structure, nanocrystals.

*Of powders carbon and carbonyl iron materials in the ratio C-90 weights of % a method of high-temperature intensive plastic deformation are made by composite materials. The structural conditions of the materials were studied with different research methods.*

### Введение

Спекание композитов на основе нанодисперсных компонентов системы Fe–C при высоких давлениях представляет большой интерес в связи с возможностью получения повышенных физико-механических свойств, в частности твердости и износостойкости [1]. Ранее нами показано, что при спекании в условиях высоких давлений (4–5 ГПа) и температур (950–1200°C) в наноккомпозите на основе Fe с добавкой 3–10 мас. % наноуглерода образование сверхтвердой углеродной фазы происходит не только из фуллеренов, но и из других, более дешевых нанодисперсных углеродных материалов – фуллереносодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни [2]. В результате было сделано предположение о ведущем влиянии на образование «сверхтвердой углеродной фазы» в композитах Fe–C дисперсности наноуглеродного компонента и технологии спекания материала [3]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать возможность получения твердого композита C–Fe с преобладанием сверхтвердой углеродной фазы и обратным соотношением компонентов железа и углерода.

### Основная часть

В результате проведения комплекса работ в условиях высоких давлений (4 ГПа) и температур (1200–1500°C) были получены опытные образцы композитов из шихты состава 90% C + 10% Fe. В качестве исходных компонентов использовали экстрагированную нанодисперсную фуллереновую сажу и порошок карбонильного железа с размером частиц 5–100 мкм.

Использованная нами экстрагированная фуллереновая сажа практически не содержит фуллеренов (по данным фазового анализа ~1,5% C<sub>60</sub> и ~1,3% C<sub>70</sub>), т. е. это наноуглерод после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов из продукта электродугового испарения графита [4].

Полученные образцы наноккомпозитов исследовались методами световой и электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа и измерения микротвердости.

В результате исследования микроструктуры было установлено, что образцы, спеченные на основе экстрагированной фуллереновой сажи (90 мас. % C<sub>эфе</sub> + 10 мас. % Fe) представляют собой сплошную особотвердую углеродную серую фазу, содержащую ряд ее модификаций различных оттенков (рис. 1). Образцы композита C–Fe не имеют зеренной структуры – ни до, ни после травления она не выявлена, что характерно для аморфного состояния. Полученный высокотвердый углеродный наноккомпозит является суперлегким – его удельный вес находится в пределах 2,14 ÷ 2,18 г/см<sup>3</sup>.

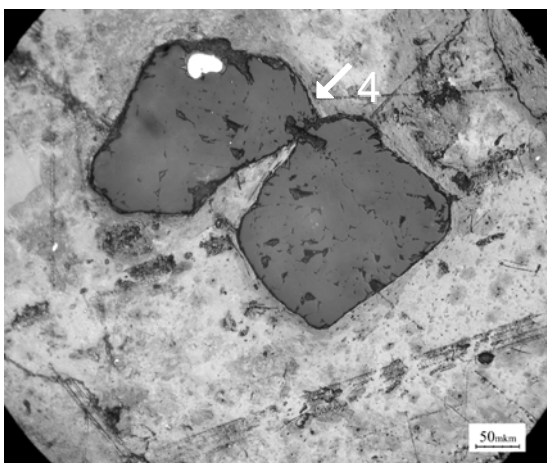
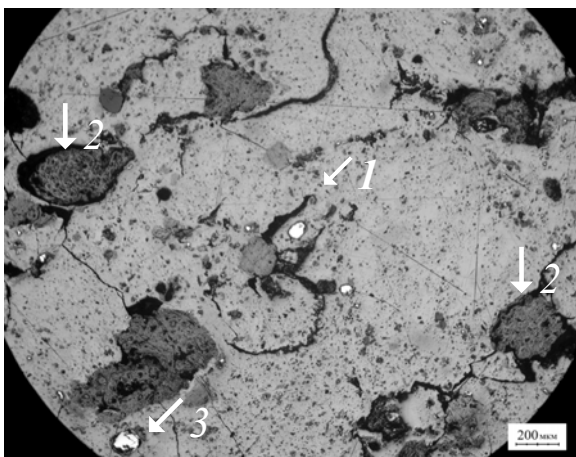
Эксперименты с использованием шихты на основе экстрагированной фуллереновой сажи с содержанием 10% Fe в шихте, показали, что спеченные образцы состоят из серой фазы 4-х модификаций (рис. 1):

– в подавляющем количестве это связующая серая «фаза-основа» (по стрелке ↙, 1), составляющая основу композита; микротвердость «фазы-основы» 7,3–14,64 ГПа.

– включения супертвердых частиц (по стрелке ↓, 2), без следов шлифования, полирования, с различной морфологией поверхности – рельефы «зигзаг» и «кrapчатый» с микротвердостью Hц до 107 ГПа;

– в очень малом количестве – не более ~2–3% встречаются частицы белого цвета на основе Fe (по стр. ↙, 3), которые имеют очень высокую для Fe микротвердость – 9,2–10,8 ГПа;

– «гладкая темная-серая фаза» с огранкой или округлая (немного частиц), с микротвердостью до 36 ГПа (по стрелке ↘, 4).



**Рис. 1 – Микроструктура образца на основе экстрагированной фуллереновой сажи,  $P = 4$  ГПа,  $T_{\text{сп}} = 1200^{\circ}\text{C}$ , время спекания – 43 с**

При исследовании в сканирующем электронном микроскопе полученного нанокompозита установлен ряд характерных и неожиданных структурных особенностей и отличительных свойств серой фазы.

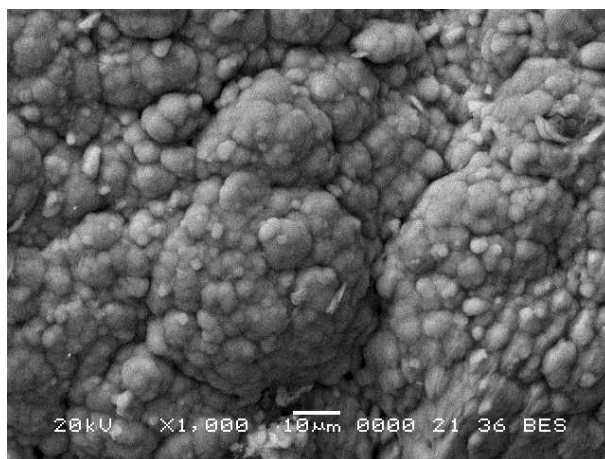
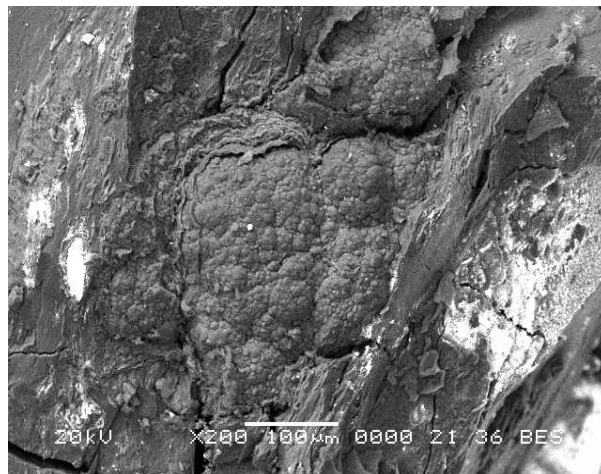
Поверхность супертвердых частиц, названная «рельефом «зигзаг», «крапчатая», «зигзаг, крапчатая»» оказалась составленной из сросшихся в разной степени «шаровидных» частиц разной морфологии и размеров (рис. 2) в зависимости от температуры и времени спекания; при уменьшенном увеличении и низком разрешении светового микроскопа такой рельеф и создает характерные «зигзаги» и «крапчатость». В публикации [5] «Гибридные наноматериалы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование» приведены модели стеклоглассера, состоящего из графитоподобных  $sp^2$ -фрагментов и стеклоглассера, состоящего из фуллереноподобных  $sp^2$ -фрагментов, очень похожи на вид поверхности с рельефом «зигзаг, крапчатая» частиц серой фазы, полученных в образцах нанокompозита 90% C-10% Fe на основе наноглассера – экстрагированная фуллереновая сажа. Согласно одной из моделей, стеклоглассер имеет глобулярную структуру.

Таким образом, «шаровидное», теперь можно назвать глобулярное строение составляющих поверхность супертвердых частиц с «рельефом

«зигзаг», «крапчатая», «зигзаг, крапчатая» полученных нами образцов композита C-Fe находится в согласии с моделью глобулярной структуры стеклоглассера [5].

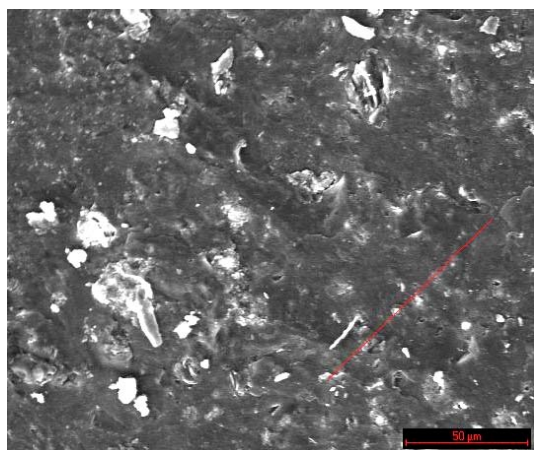
Вид серой фазы-основы в сканирующем электронном микроскопе почти гладкий, характерный для застывшей аморфной жидкости. Это согласуется с [6], что поверхность разрушения аморфных материалов при растяжении становится гладкой. Исследованием изломов в световом микроскопе выявлен изменяющийся рельеф с характерными особенностями в виде речных и ручьиных узоров, ступенек, гребней, шероховатостей на разных участках и др. проявлений, присущих поверхностям разрушения аморфных материалов при растяжении [6–8].

Таким образом, в дополнение к отсутствию зернистой структуры вид поверхности излома серой фазы-основы является еще одним из аргументов в пользу подтверждения ее аморфного состояния. Однако для окончательного вывода изучение необходимо дополнить проведением исследования методом просвечивающей электронной микроскопии и электронографии.

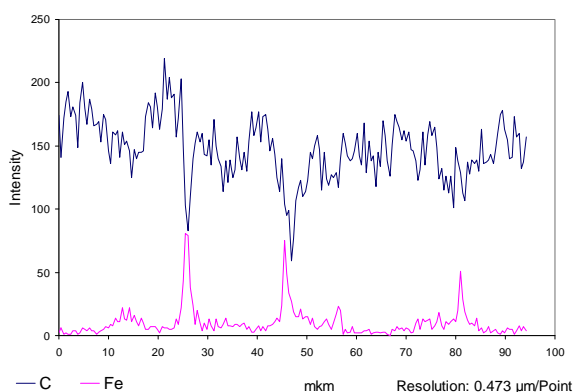


**Рис. 2 – Фрактограмма частицы серой фазы с рельефом в сканирующем электронном микроскопе с излома образца на основе экстрагированной фуллереновой сажи с добавкой 10 масс. % Fe  $P = 4$  ГПа,  $T_{\text{сп}} = 1200^{\circ}\text{C}$ , время спекания – 43 с**

Элементный микрорентгеноспектральный анализ показал, что супертвердые частицы полученного композита С-Fe состоят из С, фаза-основа состоит из С с включениями Fe от 1,8 до 7–10 масс. % при анализе по площади. Расположено Fe в серой фазе-основа достаточно равномерно в виде дисперсно распределенных частиц различного размера (микрорентгеноспектральный анализ при сканировании по линии – рис. 3, б). Следовательно, содержание Fe (порядка 7–10%) в изломе серой фазы-основа близко к положенному в шихту – 10% и расположено оно достаточно равномерно в виде дисперсно распределенных частиц в серой фазе-основа.



а



б

**Рис. 3 – Фрактограмма поверхности супертвердой частицы – серой фазы с «глобулярным» рельефом в изломе в сканирующем электронном микроскопе (а), результаты EDX анализа (б) при сканировании по линии изображения (а)**

При этом определено, что в центре больших супертвердых частиц располагаются частицы Fe, т. е. возможно добавка 10% Fe явилась катализатором этого процесса.

Анализ результатов рентгенодифрактометрического исследования композита с преобладанием С (90%) показал, что:

– как было нами ранее установлено характерное «галло» в интервале углов  $2\theta = 22\text{--}32^\circ$  на дифрактограмме нанодисперсного композита 90% Fe-10% С является признаком наличия супертвердой

фазы, однако «галло» в этом композите было не большой интенсивности;

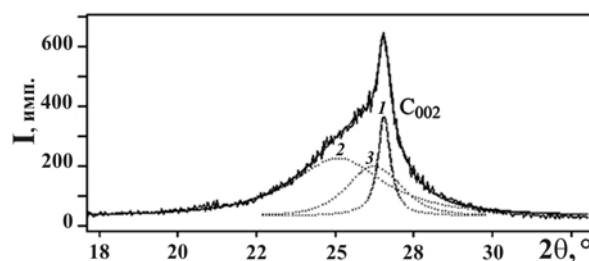
– в образцах нанодисперсного композита 90% С-10% Fe состоящего на ~90% из особотвердой углеродной серой фазы на дифрактограммах в интервале углов  $2\theta \approx 20\text{--}32^\circ$  находятся самые интенсивные линии спектров сложного профиля; различие в профиле и интенсивности линий определяется параметрами технологии спекания (рис. 4);

– совмещение изображений дифрактограмм нанодисперсных композитов 90% Fe-10% С и 90% С-10% Fe показало, что характерное «галло» нанокompозита Fe-С с супертвердой фазой совпадает по положению с самыми интенсивными линиями сложного профиля с пиком (002) практически углеродного нанокompозита С-Fe;

– разложение сложного дифракционного профиля с пиком (002) на отдельные линии-синглеты показало, что этот профиль содержит несколько наложенных рентгеновских линий с широкими «галло», типичными для аморфных (нанокристаллических) фаз;

– проведенный по линиям-синглетам расчет параметров тонкой структуры показал, что размер кристаллитов образцов практически углеродного нанокompозита находится в пределах 1,4–16,3 нм;

– по данным авторов [9, 10] получается, что группа с размером кристаллитов 2,5–14,5 нм является нанокристаллической и представлена супертвердыми частицами с рельефом, имеющим глобулярную структуру; группа с размером кристаллитов 1,3–2,0 нм является аморфной, такое микростроение имеет супертвердая серая «фаза-основа».



**Рис. 4 – Дифрактограмма нанокompозита С-10%Fe с разложением профиля на синглеты 1, 2, 3**

Полученные результаты по состоянию нанокompозиционного материала на основе С-Fe из недорогой, не содержащей фуллеренов экстрагированной фуллереновой сажи согласуются с данными авторов [11].

### Заключение

Таким образом, полученный нами нанокompозиционный материал на основе С-Fe из недорогой, не содержащей фуллеренов, нанодисперсной экстрагированной фуллереновой сажи с добавлением 10% Fe, на ~90% является одной сплошной углеродной фазой с нанокристаллитами различной степени дисперсности и морфологии и аморфной составляющей. Микротвердость включений супертвердых частиц близка к твердости алмаза.

## Литература

1. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением / О. П. Черногорова [и др.] // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5–6. С. 150–157.
2. Структура и свойства нанокompозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г. П. Окатова [и др.] // Химия и химическая технология. Разд.: Химическая технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90–100.
3. Влияние условий термобарической обработки наноландерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы / В. С. Урбанович [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. тез. докл. 8-й Междунар. конф., Троицк, 25–28 сент. 2012 г. Троицк: Тровант, 2012. С. 500–510.
4. Влияние условий термобарической обработки наноландерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы / В. С. Урбанович [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. тез. докл. 8-й Междунар. конф., Троицк, 25–28 сент. 2012 г. – Троицк: Тровант, 2012. – С. 500–510.
5. Беленков, Е. А. Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский // Научное издание УрО РАН, 2008. – 165 с.
6. Разрушение. Т. 7 Разрушение неметаллов и композитных материалов. Ч. I Неорганические материалы (стекла, горные породы, композиты, керамики, лед) / пер. с англ. / под ред. Ю. Н. Работнова. – М.: МИР, 1976. – 634 с.
7. Гордеева, Т. А. Анализ изломов при оценке надежности материалов / Т. А. Гордеева, И. П. Жегина. – М.: Машиностроение, 1978. – 200 с.
8. Макклиток, Ф. Деформация и разрушение материалов / Ф. Макклиток, А. Аргон. – М.: Изд. Мир, 1970. – 443 с.
9. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 416 с.
10. Григорянц, А. И. Методы поверхностной лазерной обработки / А. И. Григорянц, А. Н. Сафонов. – М.: Высшая школа, 1987. – 191 с.
11. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением / О. П. Черногорова [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 5–6. – С. 150–157.

© **Д. В. Куис** – канд. техн. наук, доц., зав. кафедрой материаловедения и технологии металлов, Белорусский государственный технологический университет, dmitrykuis@mail.ru; **Н. А. Свидунович** – д-р техн. наук, проф. каф. материаловедения и технологии металлов, Белорусский государственный технологический университет, mitm@belstu.by; **Г. П. Окатова** – канд. техн. наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и технологии металлов, Белорусский государственный технологический университет, gppo@mail.ru; **В. С. Урбанович** – канд. ф.-м. наук, зав. лабораторией тугоплавкой керамики и наноматериалов, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, urban@ifftp.bas-net.by; **И. Л. Тоболлич** – студент, Белорусский государственный технологический университет, i313@mail.ru; **Э. Р. Мухамедзянова** – к.т.н., доцент каф. ТПМ КНИТУ; **О. Н. Кузнецова** – к.х.н., доцент каф. ТПМ КНИТУ.

© **D. V. Kuis** – Ph. D. of Technical Sciences, associate professor, head of the department materials science and metal technology, Belarussian State Technological University, dmitrykuis@mail.ru; **N. A. Svidunovich** – Doctor of Technical Sciences, professor of the department materials science and metal technology, Belarussian State Technological University, mitm@belstu.by; **G. P. Okatova** – Ph. D. of Technical Sciences, senior researcher of the department materials science and metal technology, Belarussian State Technological University, gppo@mail.ru; **V. S. Urbanovich** – Ph. D. of Sciences, head of the laboratory refractory ceramics and nanomaterials, Scientific-Practical Materials Research Center of National Academy of Sciences of Belarus, urban@ifftp.bas-net.by; **I. L. Tobolich** – student, Belarussian State Technological University, i313@mail.ru; **E. R. Muhamedzianova** – associate professor of KNRTU; **O. N. Kuznetsova** – associate professor of KNRTU.