

УДК 669.24/29.018:[539/25+539/26]

Д. В. Куис, канд. техн. наук (БГТУ);
Н. А. Свидунович, д-р техн. наук, профессор (БГТУ); Г. П. Окатова, канд. техн. наук (БГТУ);
В. С. Урбанович, канд. физ.-мат. наук (НПЦ по материаловедению НАН Беларуси);
Д. И. Елисеев, студент (БГТУ)

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОУГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК

Из порошков карбонильного железа и углеродных материалов в соотношении С-5÷10 мас. % методом высокотемпературной интенсивной пластической деформации изготовлены композиционные материалы, изучено структурное состояние полученных материалов различными методами исследований.

Of powders carbonyl iron and carbon materials in the ratio C-5÷10 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. Актуальной проблемой современного материаловедения является разработка новых материалов, обладающих физическими свойствами, обеспечивающими потребности современной техники. Сегодня общепризнано, что переворот в истории человечества XXI в. произойдет в результате научно-технической революции, основанной на нанотехнологиях (НТ) и наноматериалах (НМ).

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

Основная часть. Для получения наноструктурированного композита использовалась технология спекания под высоким давлением методом термобарической обработки, позволяющей сохранять наноструктуру исходных компонентов.

Образцы готовились из порошков железа и ряда нанокремниевых материалов в соотношении Fe – 3–10 мас. % С. Основу композита Fe-С составил порошок карбонильного железа с размером частиц 5–100 мкм.

В качестве нанокремниевых компонентов использовались фуллерены (фуллериты) C₆₀, C₇₀, дугловая фуллеренсодержащая сажа, экстракт фуллеренсодержащей сажи и многостенные нанотрубки (МНТ). Применялась дугловая фуллеренсодержащая сажа производства ООО «НПК "НеоТекПродакт"», Санкт-Петербург [1], стоимость которой на порядок ниже стоимости фуллеренов.

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

Поэтапно проводились работы в направлении оптимизации составов, технологических параметров и исследование структурного со-

стояния, механических и эксплуатационных свойств создаваемого композитного материала. Всего разработано 17 вариантов составов шихты, ее приготовления и технологических параметров спекания, по которым было изготовлено 46 образцов.

В результате проведения комплекса работ [2, 3] были получены образцы нанокремниевых, которые исследовались методами световой (СМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), конверсионной мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа и измерения микротвердости.

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

В образцах выявлены необычные для Fe-С сплавов частицы серого цвета (на рис. 2, а, б по стрелкам 1, 2) с микротвердостью >30 ГПа – сверхтвердая фаза. При замерах микротвердости сверхтвердой фазы обнаружен эффект восстановления 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 приготовления шихты, параметрами режимов спекания. На дифрактограмме образца (рис. 2, д) 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 [4] для сверхупругих и сверхтвердых углеродных частиц.

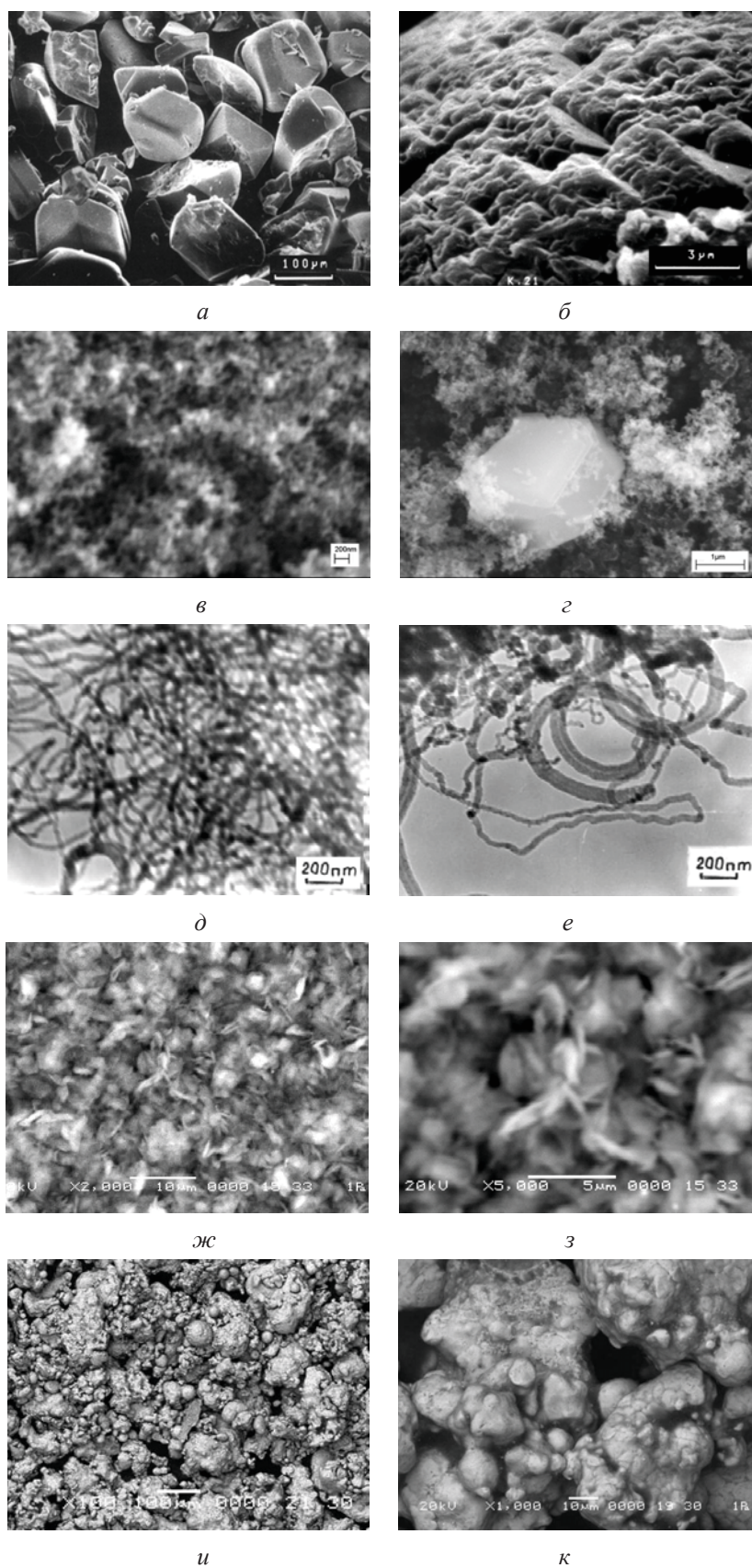


Рис. 1. Топограммы компонентов шихты нанокристаллического композита Fe-C:
a, б – частицы фуллеренов (фуллеритов) C_{60} ;
в, з – фуллеренсодержащая сажа ООО «НПК "НеоТекПродукт"»;
д, е – многостенные нанотрубки; *ж, з* – мелкокристаллический углерод марки С-3;
и, к – частицы порошка карбонильного железа

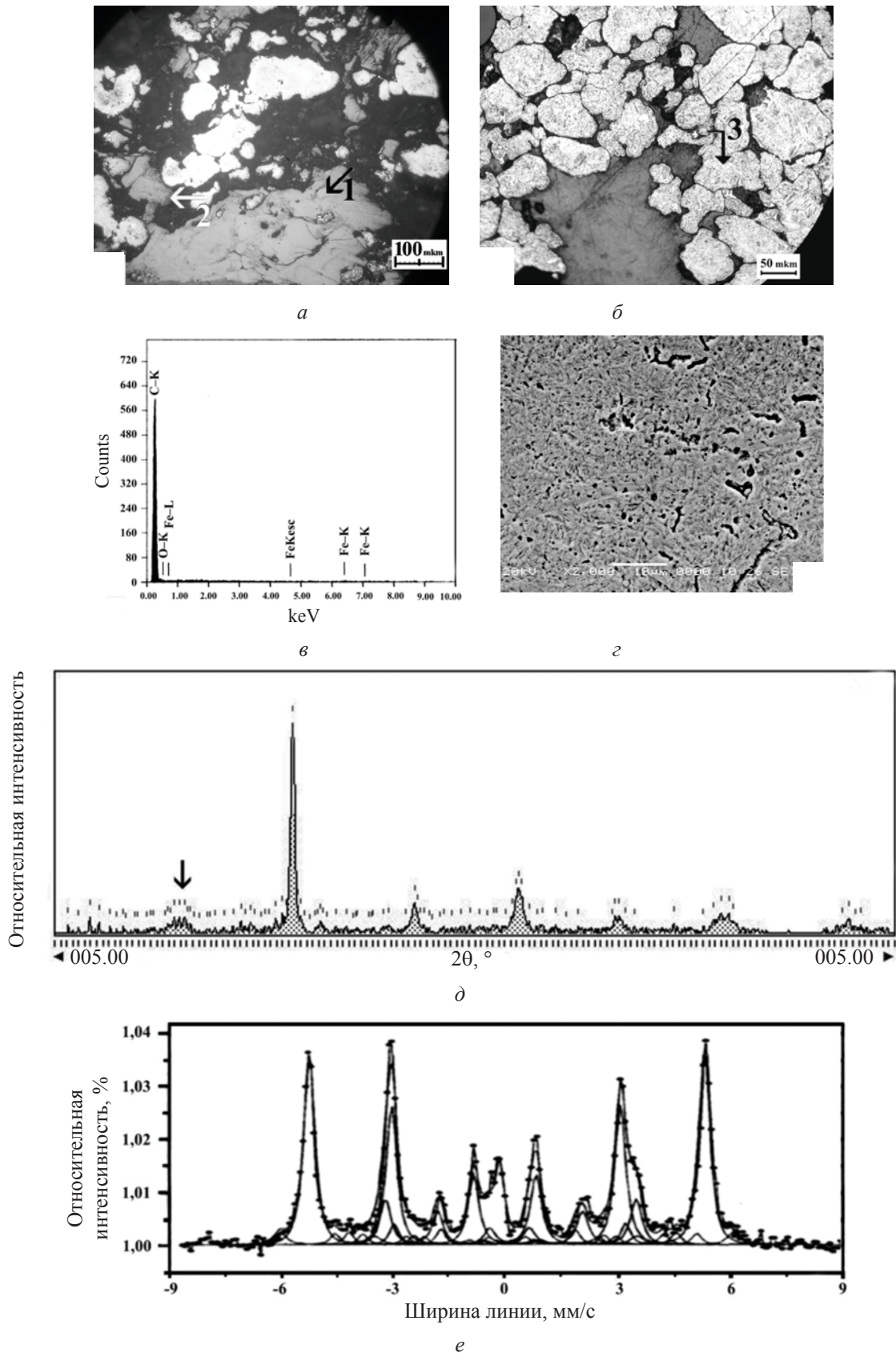


Рис. 2. Образец Φ-7, синтезирован из шихты IV (таблица 1):
a, *б* – микроструктура в СМ; *в* – данные микрорентгеноспектрального анализа EDX серой частицы (по стрелкам 1, 2 на рис. *a*);
г – тонкая структура в СЭМ частиц Fe-C основы (по стрелке 3 на рис. *б*);
д – дифрактограмма; *е* – мессбауэровский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

Измерение микротвердости на микротвердомере Dugamin 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 [4], указывающими на «коэффициент упругого восстановления отпечатка (83–87%) при индентировании частиц сверхтвердого углерода».

Авторы [5] 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, что нами получен композитный материал с частицами сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы.

Микроструктура железной матрицы нанокompозита Fe-C различается в образцах разных партий изготовления: от микродисперсной структуры без карбидов до структуры с выделениями карбидов – в одних образцах только по границам зерен, в других образцах – с выделениями карбидов по границам и телу зерен. Микротвердость такой железной матрицы соответственно находится в пределах 5–11 ГПа.

По фазовому составу, установленному на основе исследования методами рентгеновской дифракции (рис. 2, *д*) и конверсионной мессбауэровской спектроскопии (рис. 2, *е*) нанокompозит Fe-C 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, идентифицированной также с использованием кристаллографических данных патента [6].

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

Макротвердость образцов нанокompозита находится в пределах 60–90 HRC.

Сравнительным исследованием образцов, изготовленных в тех же условиях, но с введением углеродных микрочастиц – размер 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. Встречаются единичные выделения частиц серой фазы с микротвердостью ~14,5 ГПа. По результатам фазового анализа основной фазой в этих образцах является графит.

Композиты с обычным гексагональным углеродом – графитом имеют микроструктуру железоуглеродной основы сорбитотрооститного строения, частицы серой фазы практически не встречаются, имеются большие поля темных чешуйчатых частиц графита, 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 – $HV = 12–18,8$ ГПа, основы Fe-C – $HV = 6,3–9,5$ ГПа.

В результате получен ответ, что, при использовании обычного гексагонального углерода (углерода 3, 4, 9 мкм и стандартного графита) 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.

Заключение. В результате проведения комплекса работ получены образцы нанокompозитного материала на основе Fe-C с включениями алмазоподобного сверхтвердого, с высокой упругостью углерода ($H_m > 30$ ГПа) и железной матрицей высокой твердости (H_m 5–11 ГПа). Для получения композита использовались нанотехнология интенсивной высокотемпературной пластической деформации высокого давления и нанокompозитные добавки – как фуллерены C_{60} и C_{70} , так и фуллеренсодержащая сажа, экстракт фуллеренсодержащей сажи и многостенные нанотрубки.

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.

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.

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

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 из нанодисперсного углерода фуллереновой сажи и многостенных нанотрубок.

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

Литература

1. Дюжев, Г. А. Дуговая фуллеренсодержащая сажа – новый наноуглеродный материал / Г. А. Дюжев // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. тезисов докл. Третьей междунар. конф., Москва, 13–15 октября 2004 г. – М.: МГУ. – 2004. – С. 24.

2. Исследование композитов на основе Fe с добавлением фуллеренов C₆₀ / Ю. В. Корнеева [и др.] // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: сб. науч. тр. Междунар. симпоз. «Угле-

родные наноструктуры», Минск, 20–23 июня 2006 года. – Минск: ГНУ ИТМО НАН Беларуси. – 2006. – С. 349–357.

3. Composites on basis Fe with additives nanocarbon materials / G. P. Okatova [et al] // FULLERENES AND ATOMIC CLUSTERS BOOK OF ABSTRACTS IWFAC'2007: 8th Biennial International Workshop in Russia St. Petersburg, 2–6 July, 2007. – St. Petersburg, 2007. – P. 235.

4. 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.

5. Разрушение. Т. 7: Разрушение неметаллов и композитных материалов. Ч. I: Неорганические материалы (стекла, горные породы, композиты, керамики, лед) / ред. Г. Либовиц; пер. с англ.; под ред. Ю. Н. Работнова. – М.: Изд-во «МИР», 1976. – 640 с.

6. Сверхтвердый материал и способ его получения: пат. № 2096321 РФ, С 01 В 31/06 / В. Г. Бланк, С. Г. Буга, М. Ю. Попов; заявл. 16.11.94; опубл. 20.11.97. – 1997. – № 32.

Поступила 01.04.2010