

Н. А. Свидинович, д-р техн. наук, профессор; Д. В. Куис, канд. техн. наук

### КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ Fe-C

Of powders carbonyl iron and carbon materials in the ratio Fe-C 5÷10 weights of % a method of high-temperature intensive plastic deformation are made by composite materials. The structural station is established unusual for Fe-C materials, formation of a superfirm phase with microhardness >30GPa and phases of a basis with microhardness 4.5-9.0 GPa is revealed. Work is executed without use expensive fullerenes by entering fullerene soot and multiwall nanjtubes.

**Введение.** Анализ содержания докладов и материалов публикаций последнего времени нового направления в науке «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» показал, что, наконец, хотя и в очень ограниченном количестве, кроме работ по получению исходных углеродных материалов, уже есть работы по созданию новых углеродсодержащих материалов на основе фуллеренов с уникальными свойствами.

Однако цена фуллеренов остается пока еще очень высокой (1 г – от 20 долл. за экстракт C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> до 65 тыс. долл. за C<sub>84</sub>), и поэтому их промышленное применение в технике – вопрос не самого ближайшего будущего.

Проблема поиска возможности замены дорогостоящего фуллерена на более дешевый фуллеренсодержащий материал при создании новых материалов – актуальная задача.

В данной работе была поставлена задача использовать вместо фуллеренов фуллеренсодержащую сажу и многостенные нанотрубки.

Цель исследования – поиск путей разработки наноструктурированного материала на основе Fe-C с использованием:

- фуллеренсодержащей сажи, нанотрубок;
- эффекта «фуллереновой гомеопатии» [2];
- технологии интенсивной высокотемпературной пластической деформации;
- в дальнейшем этого материала в качестве инструментального.

**Основная часть.** В качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовали порошки карбонильного железа с добавками ряда углеродных материалов.

Применялись углеродные материалы:

- нанотрубки очищенные и неочищенные, США;
- фуллереновая сажа + катализатор Y : Ni, производства New Jersey Institute of Technology, США;
- фуллереновая сажа S-106 производства New Jersey Institute of Technology, США;
- дуговая углеродная сажа производства ООО «Научно-производственная компания "НеоТекПродакт"», Санкт-Петербург, Россия;
- фуллерены C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> производства Нижнего Новгорода (C<sub>60</sub> NN, C<sub>70</sub> NN).

Из порошков карбонильного железа и углеродных материалов в соотношении Fe – 3, 5 и

10 мас. % C методом высокотемпературной интенсивной пластической деформации изготовлены образцы из композиционного материала (KM).

Составы исследованных образцов железа с добавками углеродсодержащих материалов и данные по режимам спекания и результатам измерения плотности приведены в таблице.

Шихта готовилась растиранием в яшмовой ступке в этиловом спирте в течение 30 мин. Из приготовленных смесей прессовались цилиндрические заготовки, устанавливались внутри цилиндрического графитового нагревателя контейнера аппарата высокого давления типа «наковальни с углублениями» и прессовались на прессе ДО 137А (рис. 1).

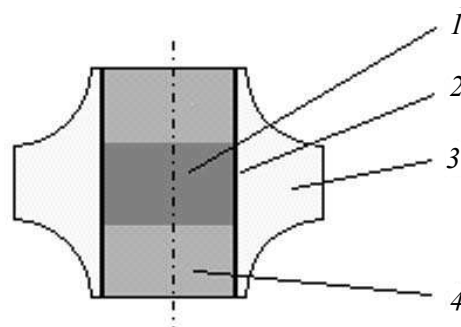


Рис. 1. Вид контейнера высокого давления со спекаемой заготовкой:

- 1 – заготовка; 2 – трубчатый нагреватель; 3 – контейнер; 4 – теплоизолирующие заглушки

Давление спекания 5 ГПа, мощность  $W = 2,5$  и  $3,0$  кВт, время спекания – 20...120 с. Температура спекания ~ 2000°C.

*Морфология* порошков фуллереновой сажи исследовалась в сканирующем электронном микроскопе LEO 1455 VP Carl Zeiss; *элементный анализ* – X-ray Spectrum microanalyser Rontec фирмы Perkin Elmer. *Тонкая структура* многослойных углеродных нанотрубок и нановолокон исследовалась в просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-125Б, СНГ. *Трехмерное изображение* многослойной углеродной нанотрубки получено с помощью атомного силового микроскопа (АСМ). Характерный размер (высота) – 11 нм. Идентификация фуллеренов выполнялась путем анализа образца углеродного наноматериала на *жидкостном хроматографе* WATERS.

**Составы образцов железа с углеродсодержащими добавками и данные по режимам прессования, спекания и результатам измерения плотности**

№ состава	Состав шихты, %	Вид наночуглеродной добавки	№ образцов	Режимы прессования и спекания			Плотность образцов $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
				P, ГПа	W, кВт	время, с	
I	Fe 94,5, C 5, Mg 0,5	очищенные МНТ, США	9, 2	5,0	2,5; 3,0	90	6,32...7,03
II	Fe 90, C 10	фуллереновая сажа (катализатор Y : 4Ni), США <sup>1</sup>	3, 4	5,0	2,5; 3,0	90	6,07...6,47
III	Fe 89,5, C 10, Mg 0,5	фуллереновая сажа S-106, США <sup>1</sup>	5, 6	5,0	2,5; 3,0	90	6,10...6,22
IV	Fe 90, C 10	неочищенных МНТ, США <sup>1</sup>	7, 8	5,0	2,5; 3,0	90	5,86...6,61
IV	Fe 97, C 3	то же	10...14	5,0	2,5	20...120	6,80...6,99
V-1	Fe 97, C 3	фуллереновая сажа Санкт-Петербург <sup>2</sup>	15...18	5,0	2,5	20...90	6,79...7,22
V-2	Fe 95, C 5	То же	24...27	5,0	2,5	30...120	
VI	Fe 97, C 3	C <sub>60</sub> , Нижний Новгород <sup>3</sup>	19...23	5,0	2,5	60...120	7,15...7,36

<sup>1</sup>New Jersey Institute of Technology.

<sup>2</sup>ООО «НПК "НеоТекПродакт"», Санкт-Петербург, Россия.

<sup>3</sup>ЗАО «Фуллерен-Центр» Нижний Новгород, Россия.

Для изучения спеченных образцов КМ использовались следующие виды анализов и исследований:

- микрошлифы для исследования микроструктуры и измерения микротвердости полировались по торцевой поверхности с применением алмазных паст различной зернистости;
- образцы исследовались до и после травления 4%-ным спиртовым раствором HNO<sub>3</sub>;
- микроструктура исследовалась в световых микроскопах высокого разрешения в светлом поле с использованием интерференционного контраста и цифровой фоторегистрации;
- тонкая структура образцов исследовалась в сканирующем электронном микроскопе

JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201, JEOL (Япония);

– твердость образцов определялась методом замера микротвердости структурных составляющих на микротвердомере с автоматическим нагружением при нагрузках  $P = 250$  и  $500$  Н.

Рентгеноструктурный анализ порошков углеродных материалов и образцов КМ выполнялся на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3,0 в CuK<sub>α</sub> монохроматизированном излучении с применением программ «X-RAY» системы автоматизации рентгеновского фазового анализа [3]. Для расчета параметров тонкой структуры использовался специальный пакет программ GOR автоматизированного рентгенодифрактометрического исследования тонкой структуры [4].

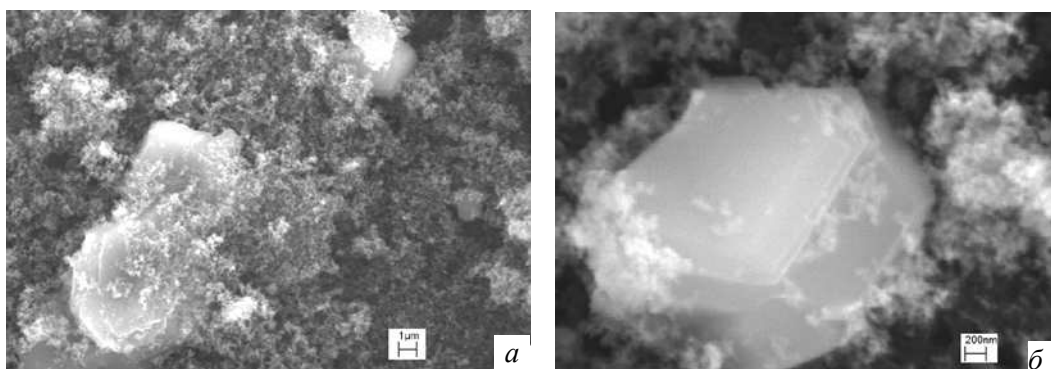


Рис. 2. Тонкая структура дуговой углеродной сажи (ООО «НПК "НеоТекПродакт"», Санкт-Петербург)

Анализ результатов исследования исходных углеродных наноматериалов, использованных для изготовления образцов, показал следующее.

В порошке дуговой углеродной сажи, Санкт-Петербург, исследованием в сканирующем электронном микроскопе выявлены фуллеритоподобные частицы (рис. 2), методом ИК-спектроскопии определено содержание фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70} \sim 8\%$ , кроме фуллеренов имеются другие нанокластерные углеродные структуры, так что такую сажу можно назвать новым нанокластерным материалом.

Идентифицированный рентгенофазовый состав порошка дуговой углеродной сажи следующий: (C)12H (26,1082), C(20H) (26,1083)  $\sim 3\%$ , Graphite (41,1487)  $\sim 23$ ,  $C_{60}$  [5]  $\sim 4,5\%$ ,  $C_{70}$  (48,1449)  $\sim 68\%$  и  $\sim 1\%$  – высших фуллеренов  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ .

В исходной фуллереновой саже S-106, США, определен следующий состав: фуллерены  $C_{60}$ – $C_{70}$  – 5%; многослойные нанотрубки и нановолокна – 24%; аморфный углерод – 65%; графитовые частицы – 5%; частицы металла – 1%.

После экстракции исходной фуллереновой сажи (углеродного наноматериала) S-106 о-ксилолом и испарения растворителя на жидкостном хроматографе WATERS получено, что экстракт содержит: фуллерен  $C_{60}$ , фуллерен  $C_{70}$ , набор неидентифицированных фуллеренов с более высокой молекулярной массой (рис. 3).

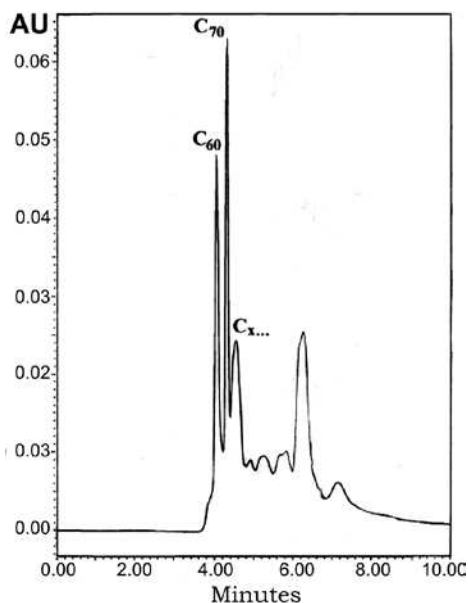


Рис. 3. Хроматограмма смеси фуллеренов образца S-106, полученных после экстракции образца углеродного наноматериала о-ксилолом и испарения растворителя

Сравнительный анализ рентгенограмм дуговой углеродной сажи и углеродного наноматериала S-106 показал, что по основному фазо-

вому составу они близки (рис. 4), а вот по содержанию примесей значительно отличаются в пользу дуговой углеродной сажи.

Из анализа результатов элементного анализа на X-ray Spectrum microanalyser видно, что:

- дуговая углеродная сажа не содержит, кроме небольшой примеси кислорода, никаких посторонних примесей;

- фуллереновая сажа S-106 содержит O, Al, Si;

- фуллереновая сажа + катализатор Y : Ni = 1 : 4, США, содержит посторонние примеси – O, Ca, Al, Si, P, S.

Анализ результатов исследования структуры, фазового состава и микротвердости образцов КМ с углеродсодержащими добавками материалов показал:

В семи образцах КМ серий I...III с добавлением 10% углеродных наноматериалов установлено необычное для Fe-C материалов структурное состояние – выявлено образование:

- сверхтвердой фазы серого цвета с микротвердостью  $>30$  ГПа (рис. 5, а);

- фаз основы с микротвердостью 4...9 ГПа (рис. 5, б) с микроструктурой, отличающейся гетерофазностью различной морфологии и дисперсности.

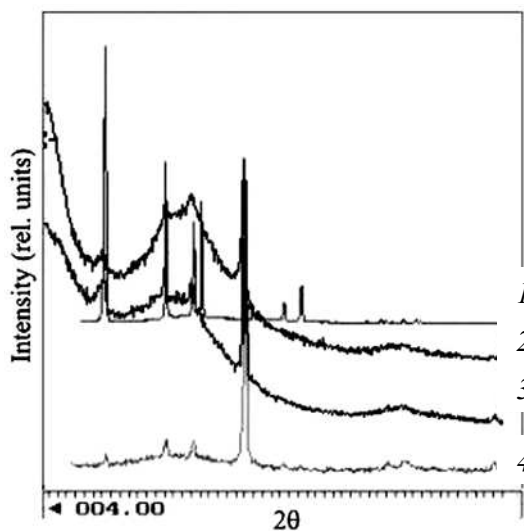
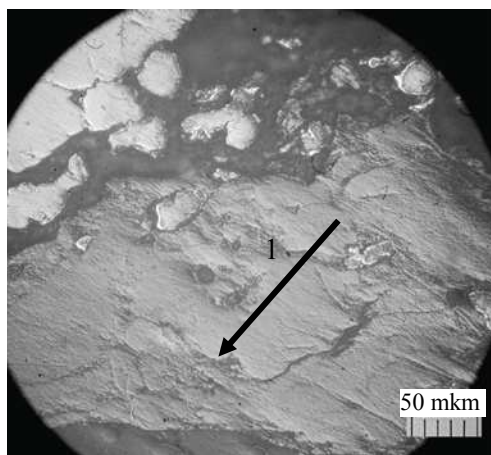


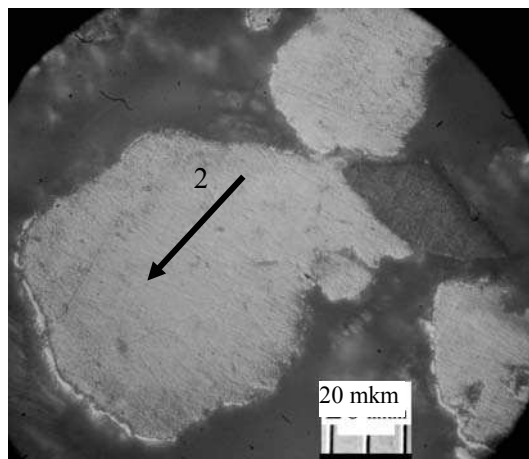
Рис. 4. Сравнительное изображение рентгенограмм углеродных материалов:  
1 – фуллерены  $C_{60}$  Нижнего Новгорода;  
2 – дуговая углеродная сажа (Санкт-Петербург);  
3 – фуллереновая сажа S-106, США;  
4 – фуллереновая сажа Нижнего Новгорода

Данные химического анализа EDX серой частицы показал, что она состоит практически из одного углерода (рис. 5, в).

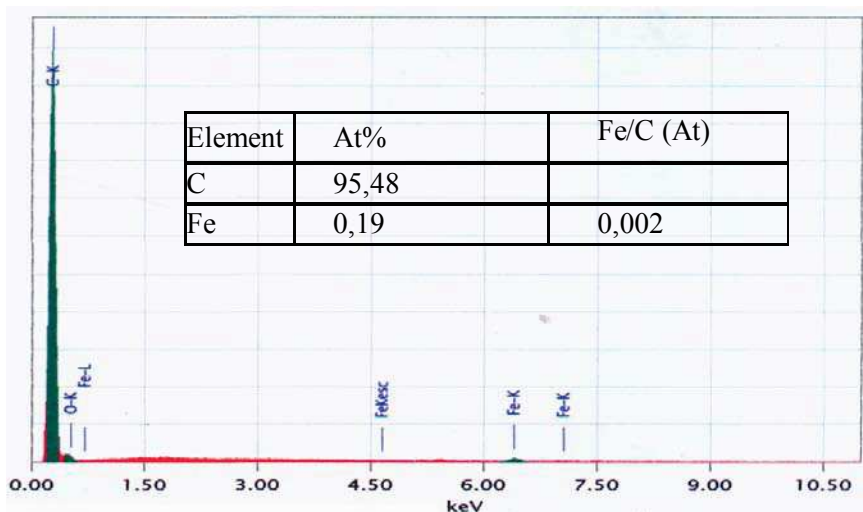
Фаза серого цвета, подобная фазе, наблюдавшейся в образцах КМ серий I...III, обнаружена и на части образцов серий V-1 (3% C), V-2 (5% C) – фуллереновая сажа Санкт-Петербурга, серии VI – 3 мас. % фуллерена  $C_{60}$ , Нижний Новгород.



a



b



в

Рис. 5. Микроструктура в СМ образца 7, синтезированного из 90 мас. % Fe + 10 мас. % МНТ неочищенных, шихта IV, мощность  $W = 2,5$  кВт, время спекания 90 с (а, б); данные химического анализа EDX серой частицы – по стр. 1 (в); микротвердость частицы по стр. 1, состоящей практически из углерода –  $H_m > 30$  ГПа, частицы по стр. 3, основы КМ с выделениями высокодисперсной фазы –  $H_m$  4,2 ГПа

Особенно характерен образец 27, синтезированный из – 95 мас. % Fe + 5 мас. % фуллереновой сажи Санкт-Петербурга, шихта V-2, мощность  $W = 2,5$  кВт, время спекания 120 с. По микроструктуре он подобен образцу 7 со сверхтвердой фазой серого цвета. Микротвердость на образце 27 замерялась с трудом – индентор соскальзывал с выпуклых частиц серого цвета, но в одном случае удалось замерить отпечаток – микротвердость составила 43,8 ГПа. Основа материала также показала высокую микротвердость – от 9,5 до 11,2 ГПа.

На остальных образцах, где была выявлена фаза, подобная фазе серого цвета, ее микротвердость оказалась значительно ниже. Кроме того, на этих образцах была также обнаружена более темная фаза, подобная серой, но хорошо шлифуемая и имеющая микротвердость в пределах 3,2...11,7 ГПа.

Плотность образцов серий IV, V-1, V-2 с содержанием C 3 и 5% выше, чем в образцах серии

I-IV с 10 % C, удельная плотность составила 6,80...7,36 г/см<sup>3</sup> против 5,86...7,03 г/см<sup>3</sup> (соответственно), однако она еще недостаточно высокая.

Влияние времени спекания образцов дало неоднозначные результаты – одни образцы совсем не получились, а наилучшие образцы – 7 и 27 получены при времени спекания 90 и 120 с.

В итоговом анализе результатов определения параметров тонкой структуры методом рентгеноструктурного анализа установлено, что железная основа всех исследованных образцов по размерам нанокристаллитов  $\alpha$ -Fe имеют наноструктурное состояние: размеры блоков находятся в пределах 3,5...77,0 нм. Оценка деформационного состояния в образце с наиболее выраженным присутствием сверхтвердой фазы показала, что среднеквадратическая микродеформация ( $\langle E^2 \rangle^{1/2}$ ) =  $55 \cdot 10^{-4}$ , плотность дислокаций  $\sim 20 \cdot 10^8$  1/см<sup>2</sup>.

Фуллерены C<sub>60</sub> в количестве 3%, использованные для сравнения при изготовлении в тех

же условиях высокотемпературного прессования высоким давлением и спекания образцов Fe-C, показали хорошие результаты по получению образцов с серой сверхтвердой фазой. Они имеют самую высокую плотность (7,15...7,36 г/см<sup>3</sup>) при спекании в течение 60...120 с. Это свидетельствует о необходимости проведения оптимизации технологии с применением фуллереновой сажи и нанотрубок на примере продолжения использования фуллеренов, о чем и составлен план дальнейшей работы.

Из карбонильного железа с добавками 3, 5 и 10% наноуглеродных материалов (фуллереновая сажа, нанотрубки и нановолокна) методом интенсивной высокотемпературной пластической деформации изготовлены композиционные материалы, в которых получено необычное для Fe-C материалов структурное состояние, различное для каждого из образцов по структуре и свойствам.

В образцах обнаружена сверхтвердая фаза с микротвердостью >30 ГПа. Такую фазу содержит практически половина из 27 изготовленных образцов. Размеры и форма ее различны. Микротвердость остальных фаз находится в пределах 3,2...11,0 ГПа.

Микрорентгеноспектральным анализом определено, что сверхтвердая фаза содержит только углерод. Фазовым анализом определено наличие в образцах различных количеств фуллеренов C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и карбидов железа, причем карбиды железа получены в образцах, изготовленных при большей мощности (3 КВт).

Железная основа находится в состоянии α-Fe и имеет наноструктурное состояние – размер ОКР находится в пределах 3,5...90,0 нм.

Сравнение по исходному состоянию фуллереновой сажи New Jersey Institute of Technology (США) и дуговой углеродной сажи производства ООО «Научно-производственной компании "НеоТекПродакт"», Санкт-Петербург показало, что дуговая углеродная сажа не уступает по содержанию фуллеренов фуллереновой саже New Jersey Institute, а по чистоте от примесей превосходит ее. Поэтому в дальнейшем целесообразно продолжить работы с фуллереновой сажей России.

На части образцов серая фаза не имела микротвердости ~ 30 ГПа. Это согласуется с результатами работы [1] об очень важном технологическом параметре – температуре синтеза, определяющем стабильность решетки фуллерита, свойства матричного металла и диффузию углерода в металлическую решетку. Следовательно, работа над технологией должна быть продолжена.

На основании анализа структурного состояния полученных образцов КМ можно предпо-

ложить, что содержащиеся в фуллереновой саже аморфный углерод и графит расходуются в одних образцах на создание карбидов различной формы и дисперсности, в других, растворившись в железной основе, приводят к повышению ее твердости и, соответственно, прочности, а фуллерены C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> являются основой образования сверхтвердой фазы.

**Заключение.** Работа по поиску возможности замены дорогостоящего фуллерена на более дешевый фуллеренсодержащий материал при создании новых материалов завершилась положительными результатами. Из карбонильного железа с добавками более дешевых наноуглеродных материалов (фуллереновая сажа, нанотрубки и нановолокна) методом интенсивной высокотемпературной пластической деформации изготовлены композиционные материалы, в которых получено необычное для Fe-C материалов структурное состояние с выделениями сверхтвердой фазы (микротвердость >30 ГПа) и высоким уровнем твердости основы (36,2...11,0 ГПа), находящейся в нанокристаллическом, деформационном состоянии. К возможным областям применения полученных композиционных материалов можно отнести использование в качестве инструментальных материалов и материалов для работы в условиях трения и износа.

### Литература

1. Дюжев, Г. А. Дуговая фуллеренсодержащая фаза – новый наноуглеродный материал. Получение и применение / Г. А. Дюжев // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. тезисов докладов Третьей Междунар. конф., 13–15 октября 2004 г. / МГУ. – М., 2004. – С. 24.
2. Okatova, G. P., Research by methods of a microscopy, microhardness and X-Ray diffraction analysis of influence of the small components fullerene C<sub>60</sub> on a degree of a crystallinity and microcondition of polyethylene and polypropylene / G. P. Okatova, N. A. Svidunovich // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides: abstracts VII International Conference, Alushta, Crimea, Ukraine. 16–22 September. – 2001. – P. 540–543.
3. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН» Программа X-Ray, версия 2.0. Руководство пользователя. – М.: МГУ, 1995. – 44 с.
4. Протасова, Н. А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов: дис. ... канд. техн. наук / Н. А. Протасова. – М., 1993. – 134 л.

УДК 669.24/29.018:[539/25+539/26]

Свидуневич, Н. А. **Композиционные наноматериалы на основе Fe-C** / Н. А. Свидуневич, Д. В. Куис // Труды БГТУ. Сер. II, Лесная и деревообраб. пром-сть. - 2008. – Вып. XVI. – С.

Из порошков карбонильного железа и углеродных материалов в соотношении C-5÷10 масс. % методом высокотемпературной интенсивной пластической деформации изготовлены композиционные материалы. Установлено необычное для Fe-C материалов структурное состояние, выявлено образование сверхтвердой фазы с микротвердостью > 30 ГПа и фаз основы с микротвердостью 4,5...9,0 ГПа. Работа выполнена без использования дорогостоящих фуллеренов путем внесения фуллереновой сажи и многостенных нанотрубок.

Табл. 1. Ил. 5. Библиогр. – 4 назв.