

ОБРАЗОВАНИЕ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВКАМИ ЖЕЛЕЗА И БОРА

А.С. РАКОВЕЦ, Д.В. КУИС, канд. техн. наук,

Н.А. СВИДУНОВИЧ, д-р техн. наук

Белорусский государственный технологический университет,

С.Н. ЛЕЖНЕВ, канд. техн. наук

Рудненский индустриальный институт, Казахстан

В условиях интенсивной высокотемпературной пластической деформации путем легирования бором композита C-10%Fe на основе экстрагированной фуллереновой сажи создан новый суперлегкий, изотропно высокопрочный материал на основе C-B-Fe-C_{эфс}-10%B-10%Fe гетерофазного аморфно-наноструктурного строения: с высокопрочной углеродной «фазой-основой» – матрицей, заполненной упрочняющими нанокристаллитами карбидов, боридов и карбоборидов Fe и распределенными в матрице особо твердыми частицами углеродной фазы с аморфизированной поверхностью.

Ключевые слова: *экстрагированная фуллереновая сажа, углерод, железо, бор, композит, структура, фазовый состав, микротвердость, трещиностойкость.*

SUPERHARD PHASE FORMATION IN COMPOSITES BASED ON NANODISPERSED CARBON MATERIALS WITH IRON AND BORON ADDITIVES

A.S. RAKOVETS, D.V. KUIS, Ph. D in Technical Sciences,

N.A. SVIDUNOVICH, Dr. of Engineering Sciences

Belarusian State Technological University,

S.N. LEZHNEV, Ph. D in Technical Sciences

Rudny Industrial Institute, azakhstan

Under conditions of severe high-temperature plastic deformation, a new super-light, isotropically high-hard, high – crack-resistance and elastic composite material based on C-B-Fe-C_{efs}-10%B-10%Fe heterophase amorphous-nanostructured structure was created by doping boron with C-10% Fe on the basis of extracted fullerene soot: with a high-hard carbon «base phase» matrix filled with reinforcing nanocrystallites of carbides, borides, and Fe carbobo-

rides and especially hard carbon phase particles distributed in the matrix with an amorphous surface.

Keywords: *extracted fullerene soot, carbon, iron, boron, composite, structure, phase composition, microhardness, crack resistance.*

Введение. В последние годы авторами проведены работы в направлении поиска путей создания новых материалов на основе железа с использованием нанокремниевых компонентов [1–4].

Изучение фазовых превращений в системе ультрадисперсных компонентов бор-углерод-железо связано с перспективами синтеза методами нанотехнологии новой нанокерамики с уникальными физико-механическими свойствами с учетом того, что для бора интенсивная пластическая деформация однозначно связана с формированием в композитах наноструктурного состояния.

При создании нового композита бор вводился в ранее полученный композит на основе экстрагированной фуллереновой сажи ($C_{Эфс}$) – $C_{Эфс}$ -10 мас.%Fe, как показавший лучшие результаты в серии разработанных материалов [5]. Однако доминирующая в образцах композита на основе C -10%Fe связующая «фаза-основа» обладает пониженной трещиностойкостью, проявляющейся в образовании микротрещин при изломе образцов, при замерах микротвердости (допустимая нагрузка без образования микротрещин не более 50–100 г), что и определило направление дальнейших исследований.

Идея заключалась в том, что введение бора как микролегирующей добавки в сочетании с интенсивной пластической деформацией может способствовать доформированию в композите наноструктурного состояния с образованием новых боридных наночастиц и приведет к существенному повышению трещиностойкости – вязкости разрушения матрицы, то есть увеличению конструкционной прочности композита, что важно для инструментальных и конструкционных материалов.

Цель настоящего исследования – поиск путей оптимизации свойств композитного наноматериала на основе наноразмерного углерода с добавкой Fe и легированием бором при термобарической обработке.

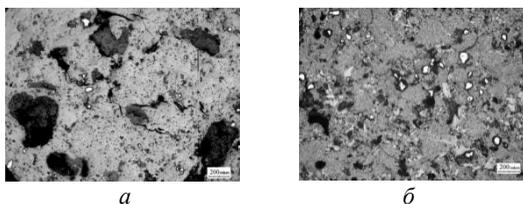
Материалы и технология. В качестве исходных компонентов использовались порошки экстрагированной фуллереновой сажи $C_{Эфс}$ (80 %), аморфный бор марки «А» (10 %), микропорошок карбонильного железа (10 %) $C_{Эфс}$ (нанодисперсный углерод) после исчерпывающей экстракции фуллеренов, полученный на оборудовании ООО «ФизТехПрибор» на базе Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия.

Приготовление шихты проводилось с обеспечением сохранения нанодисперсности исходных порошков и тщательности их перемешивания путем диспергирования в ультразвуковой ванне и перемешивания в микроаттриторе.

Образцы спекались методом термобарической обработки на прессовой установке D0137A [6]. Метод обеспечивает быстрое уплотнение образцов до плотности, близкой к теоретической, с более высоким пределом прочности, повышенной твердостью, более точными размерами.

Для установления оптимальных технологических вариантов образцы спекались при постоянном давлении $P = 4$ ГПа, в температурных пределах 1100–1500 °С и времени спекания 30–140 с.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Легирование 10 % бора нанокompозита $C_{Эфс}$ -10%Fe (рисунок 1, *а*) привело к существенным положительным изменениям микроструктуры (рисунок 1, *б*), кристалличности и свойств композита с бором.



а – $C_{Эфс}$ -10%Fe; *б* – $C_{Эфс}$ -10%B-10%Fe

Рисунок 1 – Микроструктура образцов композитов состава ($\times 50$)

Исследованием методами световой, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа, Raman-спектроскопии и измерения микротвердости установлен ряд характерных особенностей и

отличительных свойств в образцах полученного нанокompозита $C_{эфe}-10\%B-10\%Fe$:

– структура образцов с бором получила ярко выраженный гетерофазный характер (рисунок 1, б) с высокой микротвердостью и аморфно-нанокристалличностью составляющих ее фаз;

– каркас образцов образует изотропно высокотвердая аморфизированная углеродная, микролегированная бором и железом связующая «фаза-основа» – матрица, заполненная упрочняющими ее наночастицами карбидов и боридов Fe и карбоборидов. Микротвердость матрицы с бором возросла примерно в 2–4 раза – до $HV_{300} = 29–89$ ГПа;

– композит не имеет зеренной структуры: поверхность излома «фаза-основа» стекловидная, почти гладкая, имеет вид, характерный для стеклообразного аморфного углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только «аморфное гало», что характерно для аморфного состояния;

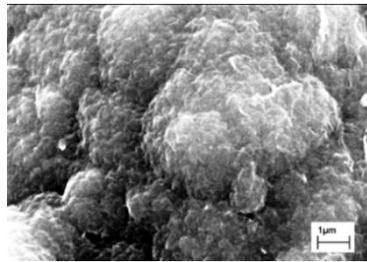
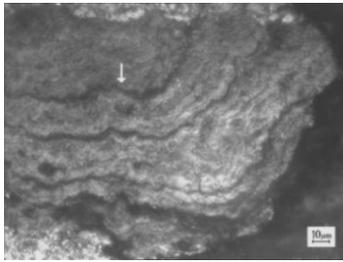
– связующая «фаза-основа» – матрица отличается особым сопротивлением вдавливанию алмазным индентором: чаще всего вместо обычных четырехугольных отпечатков получают микроизображения тонко очерченных крестов; трещины отсутствуют; вид отпечатков и отсутствие радиальных трещин в согласии с [7] указывает на высокую трещиностойкость и упругость полученных образцов композита.

Композит упрочняет распределенные в матрице два типа частиц: супертвердые и твердые частицы «нового карбида железа»:

– все образцы композита с добавкой 10 % бора содержат большое количество супертвердых частиц, имеющих дисперсный «глобулярный» рельеф поверхности (рисунок 2), микротвердость супертвердых частиц – $HV_{300} = 48,8–93,7$ ГПа, многие частицы имеют HV_{300} , сопоставимую с твердостью алмаза;

– твердые частицы «нового карбида железа» размером от наночастиц до 100–200 мкм и более (рисунок 1, б), сформировавшиеся из исходного порошка карбонильного Fe, имеют сложное структурное и микрохимическое (рисунок 3) строение;

– аморфизированный углеродный и переходный диффузионный Fe-C-B слои образуют супертвердую оболочку «нового карбида железа», основа которого заполнена нанокристаллитами карбидов, боридов и карбоборидов железа (рисунок 3);



a

б

a – микрошлиф, $HV_{500} \Rightarrow 100$ ГПа, отпечаток индентора (по стрелке);

б – изломы по супертвердым частицам с «глобулярным» рельефом

Рисунок 2 – Микроструктура (*a*) и топограммы поверхности (*б*) супертвердых частиц в образцах на основе $C_{Эфс}$ -B-Fe

– микрохимический состав частиц карбида железа с распределенными в нем дискретно элементами (рисунок 3, *з*) находится в среднем на уровне – 80 % Fe, 10 % C и 10 % B;

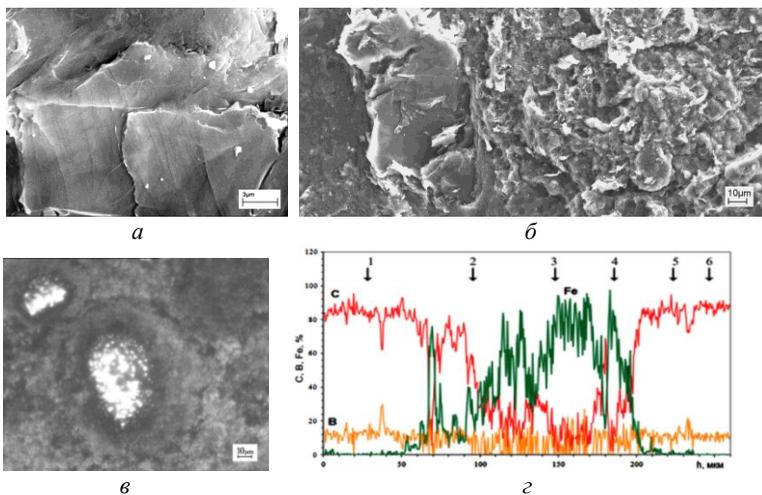
– микротвердость частиц «нового карбида Fe» очень высокая – HV_{100} 11,6–15,8 ГПа, что почти вдвое выше, чем у обычного карбида железа и близка к твердости карбида вольфрама [8];

– фазовым анализом в образцах идентифицированы: карбид бора (B_4C) до 2,1 %, карбиды железа (FeC , Fe_2C , Fe_3C), бориды (FeB_{49} , $Fe_{2.12}B_{13.36}$), карборид Fe ($Fe_{23}CB_6$) – суммарно в количестве до 3 %;

– рентгено-дифрактометрический спектр всех образцов композита с бором существенно отличается наличием на малых углах в интервале углов $2\theta = 10\text{--}20^\circ$ самого широкого аморфного «галла», отсутствующего в спектрах образцов без бора, что свидетельствует о еще большей аморфизации матрицы образцов с бором (рисунок 4);

– о повышении аморфности и нанокристалличности композита с бором свидетельствует размер кристаллитов матрицы, который уменьшился по сравнению с композитом без бора (1,5–14,5 нм), и составляет 0,5–11,9 нм (аморфнонанокристаллическое состояние).

Микроиндентирование при определении трещиностойкости нанокомпозита $C_{Эфс}$ -10 %B-10 %Fe проводилось на микротвердомере Duramin-5 с фиксированием микроструктуры с отпечатками индентора, значений микротвердости и диагоналей отпечатков.



a – аморфизированный углеродный (99,58 % C) слой на поверхности карбида;
б – сечение частицы через матрицу, аморфизированный углеродный слой, диффузионный, переходный Fe-C-B слой, основа собственно карбида, заполненная нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов;

в – вид переходного слоя, состоящего из игольчатых Fe-C-B частиц;
г – график распределения C, B, Fe по линии на участке образца с частицей «нового карбида Fe», имеющей по краям аморфизированный углеродный с B и Fe слой (по стрелкам 1, 5), следующий за ним – переходный Fe-C-B слой (по стрелкам 2, 4), далее идет основа частицы карбида Fe (по стрелке 3); по стрелке 6 указан C-B участок «фаза-основа», в котором располагается показанная частица

Рисунок 3 – Микростроение и микрохимический состав частицы «нового карбида Fe» (*a*, *б* – Scan, *в* – CM, *г* – EDX)

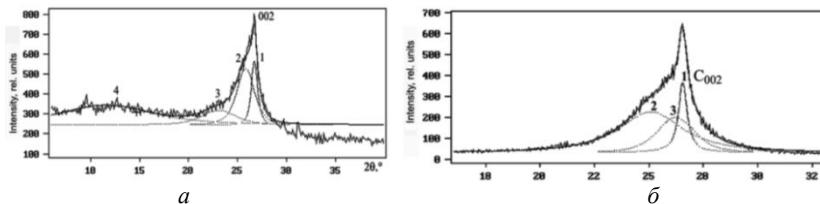


Рисунок 4 – Дифрактограммы с разложением профиля на синглеты для образцов наноккомпозитов на основе:
a – $C_{ЭФс}-10\% В-10\% Fe$, синглеты 1, 2, 3, 4; *б* – $C_{ЭФс}-10\% Fe$, синглеты 1, 2, 3; синглеты 1 – пика углерода C_{002} ; синглеты 2, 3, 4 – аморфные «галы»; самый широкий синглет 4 наноккомпозит $C_{ЭФс}-10В-10\% Fe$ свидетельствует о глубокой аморфизации образца с $T_{сн} = 1250\text{ }^{\circ}C$, $\tau_{сн} = 60\text{ с}$

Определение коэффициента трещиностойкости нанокompозита $C_{\text{эфс}}\text{-}10\text{ \%В-}10\text{ \%Fe}$ проводилось по формуле:

$$K_{Ic} = 0,075 \frac{P}{a^{3/2}} \cdot 0,3101, \quad (1)$$

где P – нагрузка на индентор (кгс); a – половина диагонали индентора и трещины, умноженная на 0,001 (мм); 0,3101 – коэффициент перевода кгс/мм^{3/2} в МПа·м^{1/2}.

Нагрузка на индентор подбиралась по состоянию структуры и микротвердости и составляла 25–2000 г.

Результаты исследования трещиностойкости нанокompозита $C_{\text{эфс}}\text{-}10\text{ \%В-}10\text{ \%Fe}$ и их анализ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры технологии, микротвердость фазовых составляющих, коэффициенты трещиностойкости нового карбида железа лучших образцов $C_{\text{эфс}}\text{ВFe-}27\text{-}C_{\text{эфс}}\text{ВFe-}34$

Образец	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{сп}}, \text{с}$	HV основы с частицами	HV св. твердых частиц	HV Fe частиц	K_{Ic} фазы-основы, МПа·м ^{1/2}	K_{Ic} Fe частиц, МПа·м ^{1/2}
ЭфсВFe-29	1100	140	33,07–91,96	93,72	9,42	4,72–10,17	1,177
ЭфсВFe-30	1200	120	14,12–46,63	>100,00	11,95–12,88	2,50–6,02	1,28–1,77
ЭфсВFe-34	1200	90	56,22–90,58	48,77–71,32	14,54–15,75	10,06–38,17	1,371
ЭфсВFe-33	1250	120	35,23–69,57	не измер.	11,42	5,57–6,20	1,360
ЭфсВFe-32	1250	60	30,32–89,13	>100,00	14,16–12,17	9,63–9,94	0,828
ЭфсВFe-31	1300	120	30,43–59,39	не измер.	14,16	3,71–4,05	1,598
ЭфсВFe-28	1500	30	27,25–67,15	>100,00	9,55–12,95	3,45–3,78	1,494
ЭфсВFe-27	1500	55	2,93–8,54	39,67	6,75–14,23	0,04–1,71	1,60–1,71

* HV супертвердых частиц с «глобулярным рельефом» – 48,77–71,32, много частиц с HV >100,0 ГПа.
 ** $P = 2,942 \text{ N}$

Анализ показал, что значения трещиностойкости «фаза-основа» в лучших образцах достигают 10 МПа·м^{1/2}.

Особого внимания заслуживают образующиеся новые карбиды Fe и механизм их структурообразования.

Первичное карбонильное железо как компонент шихты представляет собой высокодисперсный порошок, состоящий в основном из частиц сферической формы большого диапазона размеров, при

этом внешне большие частицы на самом деле являются агрегатами высокодисперсных частиц (рисунок 5).

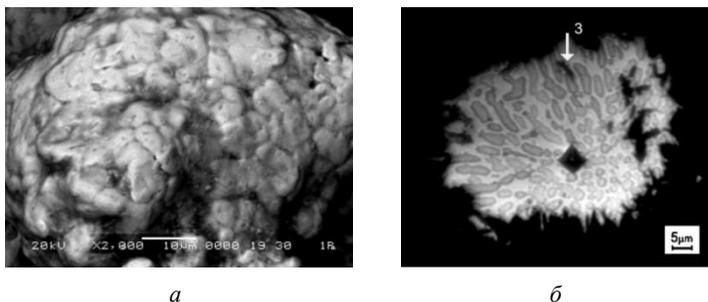


Рисунок 5 – Топограмма крупной частицы порошка карбонильного железа; СЭМ, $\times 2000$ (а), микроструктура образца $C_{Эфс}VFe-31$ – по частице карбида Fe равномерно распределена светло-серая пластинчатая фаза, упрочняющая карбид, отпечаток индентора с $HV_{50} = 14,16$ ГПа; СМ, $\times 1000$ (б)

Средний размер частиц колеблется в пределах 50–100 мкм, встречаются частицы до 500 мкм; отдельные частицы в агрегатах имеют размеры от 5 до 10 мкм; форма и разброс размеров частиц этого порошка связаны со способом получения – распыление водой высокого давления.

Расчет параметров тонкой структуры показал, что размер кристаллитов исходного карбонильного железа составляет 25,4 нм, т.е. оно находится в нанокристаллическом состоянии;

Все образцы полученного нанокристаллического композита $C_{Эфс}-10B-10Fe$ содержат множество частиц нового по структуре и свойствам карбида Fe большого диапазона размеров – от наночастиц до 100 и более мкм, что согласуется с данными по исходному размеру частиц.

Частицы, условно говоря «карбида Fe», фактически имеют сложное структурное и микрохимическое строение, т.е. заполнены пластинчато-кубической фазой, что необычно для карбида железа, и очень высокую для карбида Fe микротвердость – HV_{100} до 15,75 ГПа.

По полю микрошлифов всех образцов располагаются темные (при графическом освещении серые) самого разного размера, неопределенной формы частицы с белыми просветами (рисунок 1, б).

Можно утверждать, что все это частицы карбидов Fe, окруженные переходным углерод-бор-железным (Fe-C-B) слоем и аморфизированным углеродным слоем, вскрывшиеся при шлифовании. Анализ результатов просмотра большого количества таких частиц дал основание предполагать, что супертвердые частицы, имеющиеся в образцах C-B-Fe, и есть углеродные, с аморфизированным углерод-бор-железным переходным слоем частицы карбида железа.

Заключение. В условиях интенсивной высокотемпературной пластической деформации в композите на основе экстрагированной фуллереновой сажи с добавкой Fe и легированием 10 % аморфного бора, как и прогнозировалось, осуществлена нанореструктуризация.

В результате получен композит на основе C-B-Fe гетерофазного аморфно-наноструктурного строения с высокотвердой углеродной матрицей, заполненной упрочняющими нанокристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов, и распределенными в матрице особо твердыми частицами углеродной фазы с аморфизированной поверхностью.

Как и предполагалось, легирование бором, обладающим уникальными свойствами, привело к существенным положительным изменениям структуры и свойств нанокompозита $C_{Эфс}-10\% B-10\% Fe$: повышению микротвердости, трещиностойкости и упругости матрицы, то есть к существенному повышению вязкости разрушения (повышению конструкционной прочности композита), что важно для инструментальных и конструкционных материалов.

Список литературы

1. **Витязь, П.А.** Основы нанотехнологий и наноматериалов: учеб. пособие / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович. – Минск: Вышэйшая школа, 2010. – 302 с.

2. **Витязь, П.А.** Наноматериаловедение: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по техническим специальностям / П.А. Витязь, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис. – Минск : Вышэйшая школа, 2015. – 511 с.

3. **Amorphous-nanocrystalline** composite based on nanocarbon, obtained by sintering under high pressure/ D.V. Kuis [et al.] // Computing, Control, Information and Education Engineering – Liu, Sung & Yao (eds), 2015. – PP. 731–735.

4. Cast Aluminum Composite Obtained by Using Ultrafine Carbon Raw Materials / S. Lezhnev [et al.] // J Material Sci Eng 4: 166, 2015.

5. Влияние режимов термобарической обработки нанougлерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы / В.С. Урбанович [и др.] // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56, № 5. – С. 31–35.

6. Компьютеризованный комплекс для спекания нанокерамики при высоких давлениях / В.С. Урбанович [и др.] // Порошковая металлургия. – 2003. – № 1/2. – С. 21–27.

7. 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.

8. Лаборатория металлографии / Е. В. Панченко [и др.]; под ред. д.т.н. проф. Б.Г. Лифшица; 2-е. изд., испр. и дополн. – М.: Металлургия, 1965. – 439 с.

References

1. Vityaz', P.A. *Osnovy nanotekhnologij i nanomaterialov: uchebnoe posobie* [Fundamentals of Nanotechnology and Nanomaterials: A Study Guide] / P.A.Vityaz', N. A. Svidunovich. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 2010. – 302 p.

2. Vityaz', P.A. *Nanomaterialovedenie: uchebnoe posobie dlya studentov uchrezhdenij vysshego obrazovaniya po tekhnicheskim special'nostyam* [Nanomaterials Science: A Study Guide for Students of Higher Education Institutions in Technical Specialties] / P.A.Vityaz', N.A. Svidunovich, D.V. Kuis. – Minsk: Vyshejschaya shkola Publ., 2015. – 511 p.

3. Amorphous-nanocrystalline composite based on nanocarbon, obtained by sintering under high pressure/ D.V. Kuis [et al.] // Computing, Control, Information and Education Engineering – Liu, Sung & Yao (eds), 2015. – P. 731–735.

4. Cast Aluminum Composite Obtained by Using Ultrafine Carbon Raw Materials / S. Lezhnev [et al.] // J Material Sci Eng 4: 166, 2015.

5. Vliyanie rezhimov termobaricheskoy obrabotki nanougleroda pod vysokim davleniem na obrazovanie i tonkuyu strukturu sverhtverdoj fazy

[Influence of regimes of thermobaric treatment of nanocarbon under high pressure on the formation and fine structure of the superhard phase] / V.S. Urbanovich [et al.] // *Izv. vuzov. Ser. Himiya i him. Tekhnologiya = Proceedings of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*. – 2013. – Vol. 56, No. 5. – P. 31–35.

6. Komp'yuterizovannyj kompleks dlya spekaniya nanokeramiki pri vysokih davleniyah [Computerized complex for sintering nanoceramics at high pressures] V.S. Urbanovich [et al.] // *Poroshkovaya metallurgiya = Powder metallurgy*. – 2003. – No. 1/2. – P. 21–27.

7. Struktura i svoystva sverhuprugih i tverdyh uglerodnyh chastic, armiruyushchih iznosostojkie kompozicionnye materialy, poluchennye iz smesi poroshkov zheleza i fullerenov pod davleniem [Structure and properties of superelastic and hard carbon particles reinforcing wear-resistant composite materials obtained from a mixture of iron and fullerene powders under pressure] / O.P. Chernogorova [et al.] // *Rossijskie nanotekhnologii = Russian nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3, No. 5–6. – P. 150–157.

8. Laboratoriya metallografii [Metallography laboratory] / E. V. Panchenko [et al.]. *Pod red. d.t.n. prof. B.G. Lifshica; 2-e. izd., ispr. i dopoln.* – Moscow: Metallurgiya Publ., 1965. – 439 p.

Поступила 27.07.2020

Received 27.07.2020