

УДК 539.89

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АУСТЕНИТНОГО СПЛАВА Fe–Ni С НЕБОЛЬШИМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ МЕХАНИЧЕСКИ РАЗМОЛОТОГО ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

© 2019 г. П. А. Борисова¹, М. С. Блантер^{2, *}, В. В. Бражкин³,
В. П. Филоненко³, М. М. Мурашев¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение “Национальный исследовательский центр
“Курчатовский институт”, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физики высоких давлений
имени Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: mike.blanter@gmail.com

Поступила в редакцию 10.01.2019 г.

После доработки 13.05.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Спекание при 4.5 ГПа, 900°C и 8 ГПа, 800°C аустенитного сплава Fe–Ni с механически размолотыми фуллеренами C₆₀, 1.7 ат. % привело к растворению углерода в ГЦК-решетке сплава, образованию карбидов и отдельных областей, в которых содержатся мелкодисперсная смесь сплава и углеродной фазы. Микротвердость этих областей вдвое больше, чем сплава.

DOI: 10.1134/S0367676519100053

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию композиционных материалов с металлической основой, армированной углеродными наноконпонентами с относительно малым удельным весом, в последние годы растет [1–6]. Это, в первую очередь, связано с необходимостью поиска и создания материалов функционального назначения с улучшенными физическими и механическими свойствами, достигаемых за счет вводимых компонентов, что расширяет область применения таких материалов. Их свойства определяются не только свойствами металл-матричного материала и вводимых добавок, но и взаимодействием основного материала матрицы с армирующей добавкой. Хотя в качестве упрочняющей углеродной нанодобавки часто применяют углеродные нанотрубки или графен [4–6], во многих случаях используют также фуллерен C₆₀ [7–13]. Композиционные материалы с углеродными наноматериалами получают различными методами: электроимпульсное плазменное спекание, многократная прокатка, пропитка фуллерена жидким металлом, интенсивная пластическая деформация, осаждение–напыление [4, 6, 8–11] и др. Спекание при высоких давлениях [14] применяется редко из-за технических сложностей.

При твердофазном способе распространённым методом объединения металлической основы и добавки (армирующего материала) является механический размол (МР) и механоактивация (МА) с последующим спеканием. МР способствует уменьшению размера частиц порошка (увеличивая площадь поверхности), тем самым улучшая взаимодействие между частицами разных материалов при последующем компактировании. Современные способы компактирования, в частности – спекание, способствуют довольно равномерному распределению давления и температуры по всему объёму образца в макромасштабе, что позволяет получать плотные композиционные материалы.

В настоящей работе мы исследовали влияние спекания сплава на железной основе с фуллереном C₆₀ при высоких давлениях (ВД) на структуру композита. Чтобы исключить влияние еще одного фактора – полиморфных превращений в железном сплаве [13] – был взят аустенитный сплав Fe–Ni. Кроме того, поскольку почти во всех работах по композитам используется кристаллический фуллерен, представляло интерес изучение взаимодействия с металлическим сплавом с аморфной фазой фуллерена C₆₀.

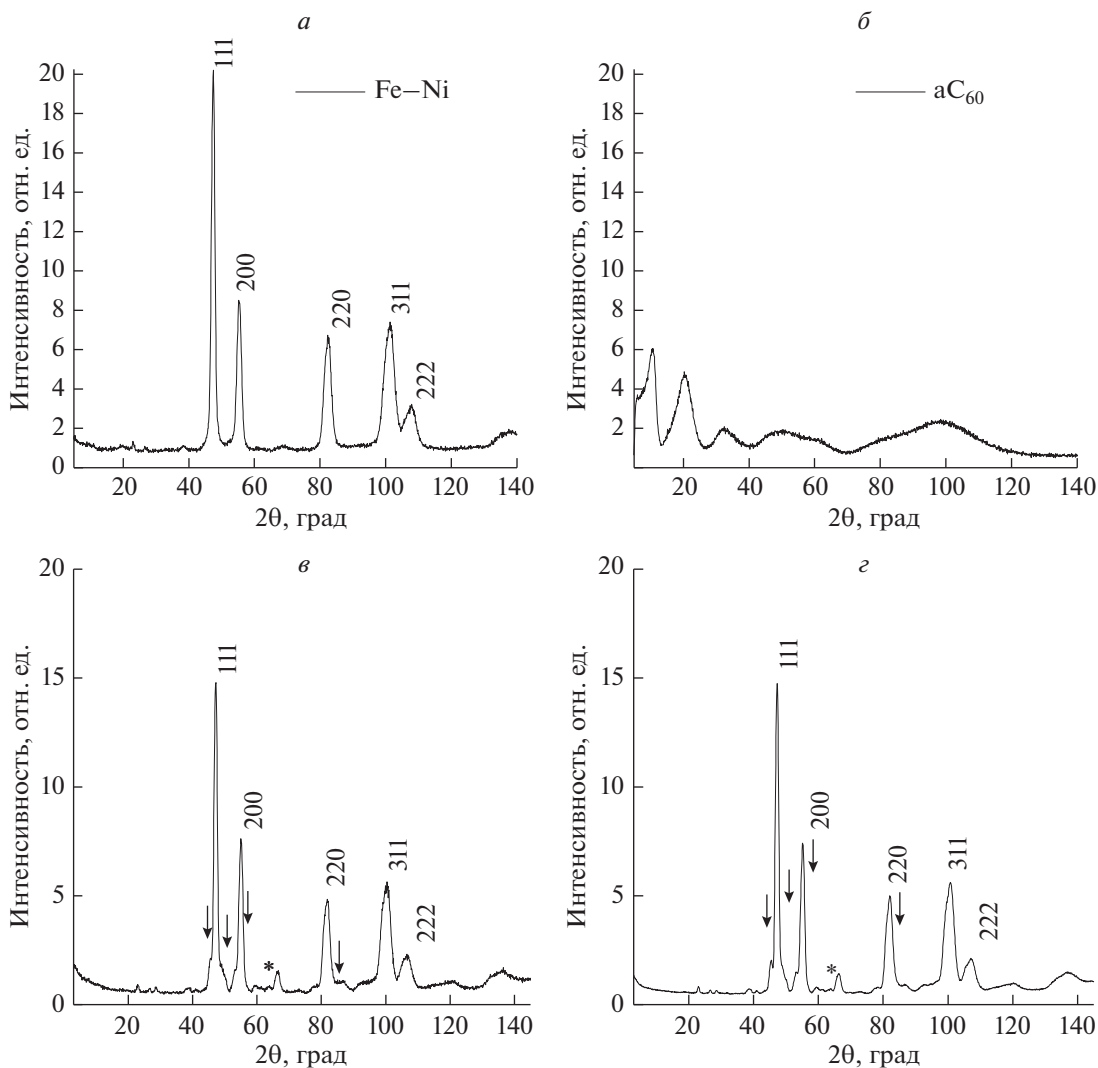


Рис. 1. Нейтронограммы: *a* – исходного порошка аустенитного сплава Fe–Ni, *б* – механически размолотого фуллера на C₆₀, *в* – компакта FeNi–C₆₀, спеченного при 4/5 ГПа и 900°С, основные линии карбида (Fe,Ni)₃C отмечены стрелками, * – линия FeO; *з* – спеченного при 8 ГПа и 800°С. Индексы относятся к ГЦК-фазе сплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для металлической составляющей был выплавлен сплав Fe–33.2 мас. % Ni (содержание металлических примесей было меньше 0.1 мас. %) и путем сверления превращен в стружку, которая была размолота в активаторе (с размольными шарами из WC) планетарной мельницы типа Fritsch в атмосфере He. Полученный порошок с размером частиц ~300 мкм имел ГЦК-структуру с параметром решетки $a = 0.3592$ нм (рис. 1а). В качестве армирующей добавки использовался механически размолотый фуллерен C₆₀ чистотой 99.5%. Он был получен путем длительного помола исходного кристаллического C₆₀ в агатовом активаторе (с размольными шарами) планетарной мельницы типа Fritsch в атмосфере He (рис. 1б, на котором видны на месте исходных дифракционных макси-

мумов ГЦК-решетки фуллера уширенные максимумы аморфного фуллера). Для лучшего контакта между металлической матрицей и углеродной добавкой смесь, содержащая 1.7 ат. % C₆₀, была перемешана в активаторе из WC в атмосфере He в течение 10 мин. На каждом этапе механического воздействия структурные изменения отслеживались с помощью нейтронной дифракции.

Нейтронные исследования проводили на дифрактометре “ДИСК” [15] (длина волны: $\lambda = 1.67$ Å) нейтронного исследовательского комплекса на базе реактора ИР-8 НИЦ “Курчатовский институт”. Спекание компонентов под высоким давлением проводили в ИФВД РАН при давлении 4.5 и 8 ГПа и температурах до 950°С. Термобарическая обработка таблеток выполнялась в камере тороидального типа [16]. Дальнейшие исследования

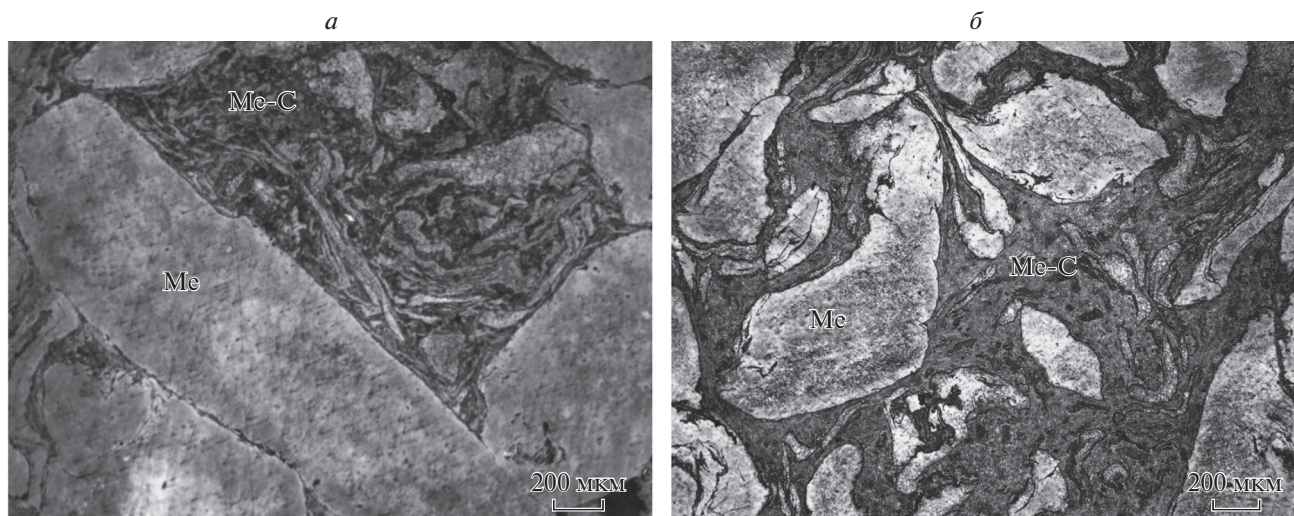


Рис. 2. Микроструктуры реверсной поверхности компакта FeNi-C₆₀ после спекания при 4.5 ГПа, 900°C (а) и при 8 ГПа, 800°C (б). Масштабные метки в правых нижних углах соответствуют 200 мкм.

полученных металл-углеродных компактов диаметром 5 мм и толщиной 2 мм проводили при комнатной температуре и нормальном давлении.

Микрофотографии образцов получали с помощью инвертированного металлографического микроскопа GX-71 фирмы Olympus. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере DuraScan 10 (индентор – алмазная пирамидка с углом при вершине 136°).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным нейтронной дифракции после спекания под высоким давлением (4.5 ГПа и 900°C, 8 ГПа и 800°C) в полученных компактах металли-

ческая матрица сохранила свою ГЦК-структуру (рис. 1в, г) и обнаружен карбид (Fe,Ni)₃C. Параметр решетки сплава после спекания при 4.5 ГПа, 900°C и 8 ГПа, 800°C составляет $a = (0.3606 \pm 0.0005)$ нм. Он увеличился по отношению к исходному порошку сплава ($a = 0.3592$ нм), что свидетельствует о растворении углерода. Идентифицировать отдельно углеродную фазу на дифракционных спектрах на фоне интенсивного спектра металлического сплава не удалось, хотя она видна в микроструктуре (рис. 2). После спекания под давлением (4.5 и 8 ГПа) в микроструктуре наблюдается неоднородность. Основным элементом структуры являются светлые участки металлического сплава. Между ними располагаются более мелкие участки сплава с вкраплением более темных участков углеродной фазы. Такая структура похожа на микроструктуру, полученную нами ранее на металл-углеродных компактах с большей концентрацией углеродной компоненты (25 ат. %) [14].

Углеродная структурная составляющая, являющаяся продуктом превращения исходного аморфного фуллерена C₆₀ при использованных в настоящей работе высоких температурах и высоких давлениях, должна иметь структуру аморфного графита (нанографита) [17] и высокую твердость [18]. Измерение микротвердости показало, что участки микроструктуры, содержащие смесь металлической составляющей с углеродной, имеют существенно более высокую микротвердость, чем металлический сплав (рис. 3), и различаются примерно два раза. Кроме того, обнаружена зависимость микротвердости от давления при спекании: чем давление выше, тем выше твердость металл-углеродной смеси, что согласуется с полученными нами ранее результатами для компакта

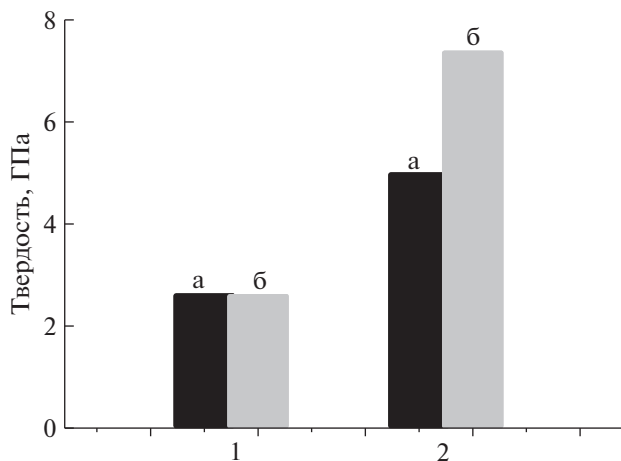


Рис. 3. Зависимость микротвердости металлической (1) и металл-углеродной (2) компонент компакта, спекленного при: а – 4.5 ГПа, 900°C; б – 8 ГПа, 800°C.

Fe–Ni + 25 ат. % C₆₀ [14]. Таким образом, армирование механически размолотыми фуллеренами аустенитного сплава упрочняет композиционный материал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При спекании при высоких температурах и давлениях металл-матричного композита, состоящего из аустенитного сплава Fe–Ni с малой добавкой механически активированного фуллерена C₆₀ (1.7 ат. %), сохраняется ГЦ-решетка железо-никелевого сплава, в которой растворяется часть углерода и образуются карбид (Fe,Ni)₃C. Основной структурной составляющей в микроструктуре являются участки металлического сплава, между которыми располагаются более твердые участки с дисперсными зёрнами сплава вперемежку с углеродной фазой. Вероятной причиной более высокой микротвердости этих структурных зон является образование при спекании из аморфного исходного фуллерена твердого аморфного (наноструктурного) графита.

П.А. Борисова и М.М. Мурашев благодарят РФФИ за финансовую поддержку по гранту 18-32-00262-мол_а (подготовка металл-углеродной смеси, нейтронная дифракция), П.А. Борисова и М.С. Блантер благодарят РФФИ за финансовую поддержку по гранту 19-02-00162-а (микроструктурный анализ), и В.В. Бражкин (благодарит РНФ (проект № 14-22-00093 – эксперименты при высоких давлениях) за финансовую поддержку настоящего исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahman M.M.* // Int. J. Automot. Mech. Eng. 2011. V. 4. № 1. P. 471.
2. *Кодолов В., Тринеева В., Васильченко Ю.* // Наноиндустрия. 2011. № 3. С. 24.
3. *Miracle D.B.* // Compos. Sci. Technol. 2005. V. 65. № 15–16. P. 2526.
4. *Azarniya A., Azarniya A., Sovizi S. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 276.
5. *Kasar A.K., Xiong G., Menezes P.L.* // JOM. 2018. V. 70. № 6. P. 829.
6. *Okoro A.M., Awotunde M., Ajiteru O.A. et al.* // JOM. 2019. V. 71. № 2. P. 567.
7. *Drozdova E.I., Tchernogorova O.P., Potapova I.N.* // Russ. Metall. Met. 2006. № 6. P. 528.
8. *Robles-Hernández F.C., Calderon H.A.* // JOM. 2010. V. 62. № 2. P. 63.
9. *Choi H.J., Lee S.M., Bae D.H.* // Wear. 2010. V. 270. № 1–2. P. 12.
10. *Khalid F.A., Beffort O., Klotz U.E. et al.* // Acta Mater. 2003. V. 51. P. 4575.
11. *Tokunaga T., Kaneko K., Sato K. et al.* // Scr. Mater. 2008. V. 58. P. 735.
12. *Борисова П.А., Блантер М.С., Соменков В.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 11. С. 1478; *Borisova P.A., Blanter M.S., Somenkov V.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. № 11. P. 1205.
13. *Борисова П.А., Агафонов С.С., Блантер М.С., Соменков В.А.* // ФТТ. 2014. Т. 56. № 1. С. 194; *Borisova P.A., Agafonov S.S., Somenkov V.A., Blanter M.S.* // Phys. Sol. St. 2014. V. 56. № 1. P. 199.
14. *Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhki V.V. et al.* // J. Alloys Compounds. 2016. V. 656. P. 383.
15. *Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A. et al.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 1988. V. 264. № 2. P. 367.
16. *Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Novikov A.P.* // High Temp. High Press. 1977. V. 9. № 3. P. 637.
17. *Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al.* // J. Phys. Chem. Sol. 2015. V. 83. P. 104.
18. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G.* // J. Superhard Mater. 2012. V. 34. № 6. P. 400.