

УДК 621.762:621.763

**ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТІВ  
ІЗ ЗАЛІЗНОЮ МАТРИЦЕЮ І ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ**

**Д. Г. Богачов\*, Г. П. Стопченко\*, П. Шеллер\*\*,  
О. Волкова\*\*, Є. І. Демченко\***

*\* Національна металургійна академія України, Дніпропетровськ*

*\*\* Технічний університет «Гірнична академія», Фрайберг, Німеччина*

**Вступ.** Одержання нових і вдосконалення існуючих композиційних матеріалів, є сьогодні одним з актуальних напрямів у науці і техніці. Вуглецеві нанотрубки та інші нанорозмірні структури вуглецю, які були відкриті майже 20 років тому, по праву вважають найбільш перспективними матеріалами для використання їх як зміцнювальної фази в композиційних матеріалах, як на металевій, так і на неметалевій основі.

Це не дивно, адже при дуже малих розмірах ВНТ мають неперевершені механічні, електричні та інші властивості у поєднанні з високою хімічною інертністю. Причиною унікального комплексу властивостей ВНТ є їх структура, що має низьку поверхневу енергію – циліндричні нитки зі згорнутих і капсульованих графенових листів. Залежно від умов формування можуть утворюватися одностінні і багатостінні вуглецеві нанотрубки. Одностінні та багатостінні ВНТ мають діаметр 1–3 нм і 10–40 нм, відповідно, і довжину до 1 мкм. Останні можна уявити як набір одностінних нанотрубок різних діаметрів [1].

До цих пір використання ВНТ більш поширене при отриманні композитів на неметалевій основі. Проте, завдяки прекрасним механічним властивостям (модуль Юнга одностінних ВНТ досягає 5 ТПа, багатостінних – понад 1 ТПа, межа міцності – близько 100–200 ГПа), ВНТ сьогодні розглядають як дуже перспективний матеріал для використання як зміцнювача при отриманні нанокомпозитів із металевою матрицею [1–3]. Зрозуміло, що компактний матеріал з хоча б наполовину такими ж механічними властивостями сьогодні став би безцінним. Розум багатьох людей спрямований на створення такого суперматеріалу.

**Постановка завдання.** На шляху отримання такого роду композиту існує ціла низка проблем. Найважливішою є передача високих механічних і інших властивостей зміцнювача (ВНТ) нанокомпозита в цілому без значних втрат. Проблема полягає в тому, що досить складно забезпечити міцний зв'язок між матеріалом матриці і зміцнювачем – вуглецевою нанотрубкою. У композитах із полімерною матрицею це питання вирішується використанням різних поверхнево активних речовин. Для металоматричних композитів пошук таких рішень є складнішим, оскільки більшість відомих ПАР руйнуються при температурах спікання і плавлення металів.

Ще однією проблемою є те, що при підвищених температурах ВНТ здатні до взаємодії з киснем, що може призвести до руйнування нанотрубок через окислення. Цього можна частково запобігти нанесенням захисних покриттів на ВНТ. Однак процес утворення щільного покриття на наночастках є достатньо складним, важко контрольованим і дорогим. У той же час, такий підхід дозволяє вирішити одночасно ще одну проблему. Справа

в тому, що ВНТ мають низьку питому щільність ( $1,2-1,8 \text{ г/см}^3$ ) і при додаванні їх у розплави вони спливають на поверхню. Вихід – нанесення захисних покриттів із тугоплавких матеріалів із високою питомою щільністю, наприклад вольфраму, міді, молібдену тощо. І знову проблема: такі метали і їх сполуки – дорогі матеріали, крім того, їх наявність у складі створюваного композита не завжди є допустимою. Також слід враховувати прояв їх легуючої дії до відповідної матриці. Один із виходів, здатних вирішити весь комплекс перерахованих проблем – використання методів порошкової металургії для виробництва таких композитних матеріалів на металевій основі. Проте і в цьому випадку залишаються невирішеними питання поведінки наночасток вуглецю при спіканні зразків при високій температурі у контакті з киснем, що міститься в порах та у вигляді окисної плівки на поверхні частинок порошку.

Саме тому ця робота була спрямована на отримання відповіді на питання, чи будуть збережені ВНТ (із захисними покриттями і без них) у традиційних умовах організації процесу отримання порошкових деталей із залізною матрицею.

**Методика одержання та дослідження зразків композита з ВНТ на основі заліза.** За вихідні матеріали були взяті відновлений залізний порошок (матриця) і багатостінні нанотрубки (зміцнювач). Частинки відновленого залізного порошку ПЖ1М, що використовували, мають неправильну форму з розвинутою поверхнею і розміри від 5 до 70 мкм у діаметрі. Такий тип порошку демонструє достатню текучість, формованість і є матеріалом, придатним для отримання щільних композитів. Багатостінні вуглецеві нанотрубки отримані в Інституті матеріалознавства ім. Францевича НАН України за LowTco методом, що полягає в пропусканні монооксиду вуглецю (CO) через каталізатори ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) в температурному діапазоні  $400-600 \text{ }^\circ\text{C}$  [4].

На частину вуглецевих нанотрубок були нанесені захисні покриття з вольфраму, міді і нікелю хімічним осадженням із водних розчинів солей цих металів із наступним їх відновленням у середовищі проточного водню. Для одержання вольфрамового покриття використовували сіль вольфрамату натрію ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), мідного – сіль хлориду міді ( $\text{CuCl}_2$ ), нікелевого – сіль хлориду нікелю ( $\text{NiCl}_2$ ).

Одним із найважливіших завдань для збереження унікальних властивостей вуглецевих нанотрубок у композиті в цілому є досягнення високої рівномірності розподілу нановуглецевих частинок по об'єму матриці. Теоретично й емпірично було встановлено, що відстань між частками зміцнювача в матриці повинна складати  $0,1-0,5 \text{ мкм}$ . Проте виникла проблема: вуглецеві нанотрубки схильні до утворення великих клубків із розвинутою структурою. Їх дуже важко розділити на окремі частинки і рівномірно розподілити в металевій матриці. Для подолання цієї перешкоди залізний порошок, а також ВНТ кількістю  $1-5 \text{ \%}$  об'ємних змішували протягом 1 години із застосуванням ультразвукового диспергатора. Завдяки цьому агломеровані частинки були розділені та був досягнутий прийнятний розподіл вуглецевих нанотрубок за об'ємом металеві матриці.

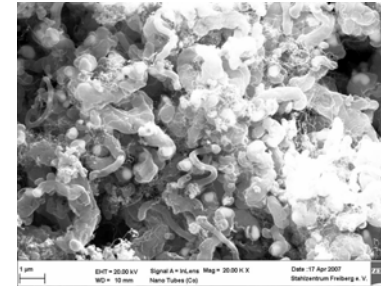


Рис. 1. Знімок РЕМ, що показує агломерацію багатостінних ВНТ.

Підготовлену суміш спресували методом одностороннього формування під тиском близько 650 МПа. Отримані зразки були спечені в потоці водню при температурі 1050–1100 °С з витримкою при максимальній температурі протягом 2 годин і охолодженням протягом 45 хвилин разом із піччю. В ході спікання була відмічена невелика втрата маси зразків, що властиво процесам відновлення залізного порошку при спіканні у відновній водневій атмосфері.

Таким чином виготовили 7 зразків діаметром  $11 \pm 0,5$  мм,  $6 \pm 0,5$  мм заввишки і масою  $5 \pm 0,45$  грамів (таблиця 1).

Таблиця 1

Вміст ВНТ в одержаних зразках та їх мікротвердість

Номер зразка	Кількість ВНТ, % об.	Розрахункова частина ВНТ, % мас.	Захисне покриття на ВНТ	Мін. твердість, HV2	Макс. твердість, HV2	Середня твердість, HV2
1	5	1	-	59	64	62
2	3	0,6	-	57	61	59
3	1	0,2	-	56	58	57
4	0	-	-	Н.в.	Н.в.	Н.в.
5	1	-	Ni	64	70	67
6	1	-	W	60	65	62
7	1	-	Cu	63	69	66

Н.в. – визначити не вдалося.

Для мікроскопічного дослідження зразків їх поверхня була відшліфована і відполірована. Для виявлення мікроструктури зразки були протравлені в 5 % водному розчині  $\text{HNO}_3$ . Для травлення застосовувався метод втирання, який рекомендують для деталей з пористістю понад 13 %.

Приготовлені зразки були досліджені на оптичному мікроскопі Neophot-2 зі збільшенням від 400 до 1000 разів.

Для досліджень зразків на вміст магнітних фаз використовували феритометр (Ferritscope) фірми Fischer, модель MP30.

Мікротвердість зразків визначали за методом Віккерса. Навантаження, з яким проводили втискування пірамідки, складало 20 Н, час витримки під дією навантаження – 10 секунд. Робили по п'ять вимірювань на кожному зразку.

Дослідження тонкої мікроструктури зразків були виконані на електронному мікроскопі з великою розподільчою здатністю (Ultra 55 фірми Zeiss) при збільшеннях від 1000 до 200000 разів.

**Результати дослідження структури та мікротвердості одержаних зразків.** Мікроструктура всіх зразків схожа. Як приклад на рисунку 2 наведена мікроструктура зразка № 1 з максимальною кількістю введених ВНТ. Слід зазначити, що по всьому тілу і межах зерен розташовані темні плями, що є залишковою пористістю, характерною для зразків, отриманих методами порошкової металургії. Кількість пор складає, в середньому, 15–35 %. Будь-яких надлишкових фаз по межах зерен не знайдено. Не виявлено також утворення ділянок перліту і цементиту, що є характерними для сталей з вмістом вуглецю 0,2–1,0 % мас. Відсутність таких структурних складових свідчить про відсутність взаємодії заліза з ВНТ, оскільки в разі розчинення останніх неодмінно змінився б фазовий склад сплаву.

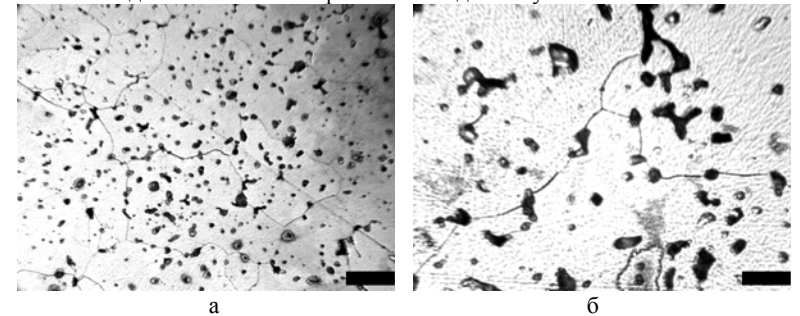


Рис. 2. Мікроструктура зразка № 1: а – при збільшенні  $\times 400$ , б –  $1000 \times$ .

Показання феритометра для всіх зразків, що містять вуглецеві нанотрубки, були однакові – 100 % – і говорять про те, що структура складається з практично чистого фериту.

Результат є принципово важливим, оскільки ВНТ – це цілковитий вуглець. При великих кількостях уведеного в зразки вуглецю (до 1 % мас) цілком феритна структура свідчить про те, що розчинення вуглецю в матриці не відбувалося.

Результати дослідження мікротвердості за методом Віккерса (табл. 1) також показують, що твердість зразків є типовою для феритної матриці з 15–30 % пористістю. Істотне збільшення величини міцності зразків відсутнє саме зважаючи на високу пористість. У той же час слід відзначити дві основні тенденції. Перша – зі збільшенням частки ВНТ мікротвердість дещо збільшується, напевне, зважаючи на поліпшення формованості шихти і деякого зниження пористості. В той же час у випадку, якби в ході формування композита відбувалося руйнування нанотрубок з утворенням карбідних фаз заліза, ефект збільшення твердості був би набагато істотнішим. Отже, отримані результати свідчать на користь збереження ВНТ у структурі зразків.

Друга тенденція – збільшення мікротвердості зразків з уведенням покритих ВНТ. Це явище може бути пов'язане з легуванням матриці при

взаємодії з металами, що покривають ВНТ (нікель, вольфрам і мідь для зразків 5, 6 і 7 відповідно).

При використанні електронного мікроскопа з великою розподільчою здатністю на знімках зі збільшенням у 1000 разів знов чітко розрізняється типова феритна структура з пористістю близько 15–30 %. На наведеному нижче рисунку 3 позначено поле, де була знайдена ВНТ, і зображення знайденої вуглецевої нанотрубки, одержане за допомогою РЕМ при збільшенні в 200 тис. разів.

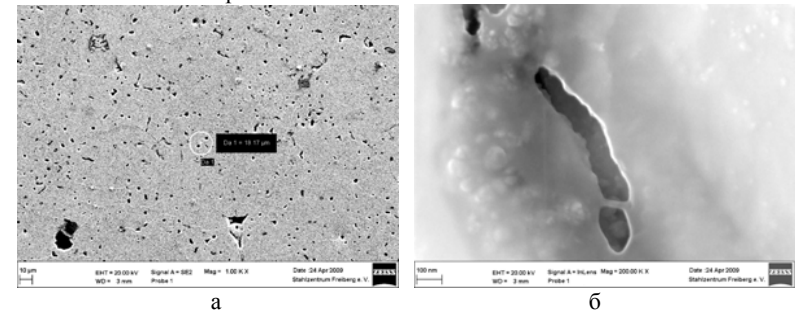


Рис. 3. Мікроструктура зразка №1: а – з позначенням поля, де була знайдена ВНТ, x 1000; б – зображення ВНТ в композиті, x 200000.

Таким чином, дослідженнями на скануючому електронному мікроскопі з високою розподільчою здатністю в полі шліфа були виявлені вуглецеві нанотрубки, що є прямим доказом можливості використання традиційних методів порошкової металургії для отримання нанокompозитів з уведенням ВНТ.

#### ВИСНОВКИ І РЕКОМЕНДАЦІЇ

1. Встановлено, що для одержання композита з залізною матрицею і ВНТ можна використовувати методи порошкової металургії. Частинки нановуглецю зберігаються при спіканні зразків при високій температурі у контакті з матеріалом матриці за наявності кисню, який міститься в порах і на поверхні частинок у вигляді оксидної плівки.

2. Дослідженнями мікроструктури зразків доведена відсутність фаз, поява яких могла б бути спричинена розчиненням ВНТ при високотемпературному спіканні. Показано, що структура композитів є повністю феритною (за даними мікроскопічних досліджень і феритоскопії). Відсутність помітного збільшення твердості заліза при введенні до 1 % мас. вуглецю до складу зразка також безумовно свідчить про збереження ВНТ, що є передумовою прояву їх унікальних властивостей у композиті в цілому.

3. Дослідженнями на растровому електронному мікроскопі високого розподілу в полі шліфа були виявлені вуглецеві нанотрубки, що є прямим доказом їх збереженості при використанні традиційних методів порошкової металургії для отримання нанокompозитів із ВНТ.

4. Для оцінки реального внеску ВНТ у властивості композита необхідно істотно зменшити пористість останнього. Для цього можуть бути рекомендовані такі шляхи: зменшення кількості кисню в порах шляхом приготування суміші під вакуумом або в атмосфері інертного газу; додання пластифікаторів; збільшення зусилля пресування; застосування інших методів пресування; використання інших режимів спікання та додаткової термообробки.

5. Нанесенням покриттів різних металів на ВНТ можна отримувати додатковий ефект зміцнення композита за рахунок локального легування ділянок матриць, прилеглих до вуглецевих наночасток.

#### **Подяки**

Автори вдячні німецькій програмі академічного обміну DAAD за надання гранта Леонарда Ойлера (Leonhard-Euler-Programm), у рамках якого була виконана частина цієї роботи. Автори висловлюють щирі подяку співробітнику ПМ ім. Францевича НАНУ пану Е. В. Прилуцькому за надані для досліджень нанотрубки і його поради при виготовленні композитів, а також співробітникам Інституту металургії Технічного університету Гірничого академія Фрайберг за допомогу в проведенні досліджень структури композитів і зацікавлене обговорення отриманих результатів.

#### **Література**

1. Kuchibhatla Satyanarayana V. N. T., Karakoti A. S., Bera Debasis, Seal S. One dimensional nanostructured materials// Progress in Materials Science. 2007. – Vol. 52. – Issue 5. – Pp. 699–913.
2. Chen X. H., Peng J. C., Li X. Q. et al. Tribological behavior of carbon nanotubes-reinforced nickel matrix composite coatings // Journal of Material Science Letter. – 2001. – V.20–22. – P. 2057–2060.
3. George R., Kashyap K.T., Rahul R., Yamdagni S. Strengthening in carbon nanotube/aluminium (CNT/Al) composites//Scripta Materialia. – 2005. – V.53. – P. 1159 –1163.
4. Prilutskiy O., Katz E. A., Shames A. I. e. a. Synthesis of Carbon Nanomaterials by a Catalytic Disproportionation of Carbon Monoxide //Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures . – 2005. – Vol. 13. – № 51. – P. 1–15.