

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Измерение твердости сверхупругого углерода

О.П. Черногорова, Е.И. Дроздова, И.Н.Лукина, В.М. Блинов

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-490-497

«Твердость не только трудно измерить, ее трудно определить» [1]. Это в полной мере относится к сверхупругому твердому углероду, полученному из фуллеренов под давлением, который по структуре и свойствам является аналогом алмазоподобных покрытий. Проблема измерения твердости сверхупругих материалов, связанная с отсутствием остаточного отпечатка после индентирования, была решена благодаря разработке инструментального индентирования [2], при котором записываются кривые нагружения-разгрузки. Такие кривые, регистрирующие истинное погружение индентора в сверхупругий твердый углерод, показали, что не только пластическая деформация этого материала очень мала, но и полная деформация (упругая и пластическая) соответствует полной деформации твердых карбидов. Полученный углерод не является «резиновым», он действительно очень твердый. Измерение твердости индентирования и модуля индентирования по методу У. Оливера и Дж. Фарра [3] и было использовано для оценки твердости продуктов превращения фуллеритов под давлением [4-7]. Действующий стандарт ISO 14577 [8] предусматривает также измерение твердости по Мартенсу с учетом полной деформации при максимальной нагрузке на индентор. Твердость по Мартенсу представляется особенно полезной характеристикой сверхупругого твердого углерода.

Сверхупругие твердые материалы с высоким отношением твердости к модулю упругости являются перспективными с точки зрения износостойкости и антифрикционных свойств [9]. Известные углеродные материалы с уникальным сочетанием твердости и сверхупругости и превосходными трибологическими характеристиками представляют собой тонкие алмазоподобные покрытия [10]. В 90-е годы прошлого века после открытия фуллеренов из них были получены объемные сверхупругие твердые углеродные материалы при обработке высоким давлением при температурах выше предела устойчивости фуллереновой молекулы (~800°C). Превращения фуллеренов под давлением, а также структура и свойства синтезированных при этом углеродных фаз изучены в работах отечественных (под руководством В.Д. Бланка, В.В. Бражкина и др.) и зарубежных (обзор [11]) исследователей. Были построены P-T диаграммы превращений фуллеренов, показаны области их 1D, 2D и 3D полимеризации и установлены пределы

стабильности фуллереновой молекулы. Структура продуктов превращения фуллеренов C_{60} при умеренном давлении (3-8 ГПа) состоит из наноразмерных кластеров, содержащих 5-10 изогнутых графеновых плоскостей [4,5,12,13]. Считается, что причиной чрезвычайно высокого упругого восстановления такой структуры при разгрузке является способность пакетов искривленных графеновых плоскостей сжиматься без сдвига, а затем расширяться до своей первоначальной структуры [4]. Благодаря уникальной комбинации твердости и сверхупругости продукты коллапса фуллеренов под давлением являются перспективными для армирования металлической матрицы с целью разработки новых классов износостойких композиционных материалов с низким коэффициентом трения [6,14]. Такие армирующие углеродные частицы выдерживают нагрузку до ~ 100 Н. После снятия нагрузки остаточная деформация проявляется в образовании слабых крестообразных вмятин от ребер пирамиды-индентора и захлопнувшихся кольцевых трещин (рис. 1). От углов этого виртуального отпечатка не идут радиальные трещины, длину которых обычно используют для оценки трещиностойкости керамических материалов. Таким образом, эти частицы являются высоко трещиностойкими. Более того, после измерения твердости композита по Роквеллу HRC под нагрузкой ~ 1500 Н наблюдали трещины от отпечатка в матрице, которые останавливались в частице.

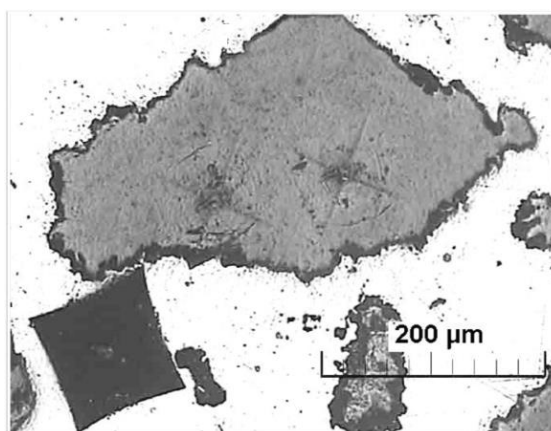


Рис.1. Следы ребер индентора и трещины в углеродных частицах, полученных под давлением (5 ГПа, 1000°C) из фуллеренов $C_{60/70}$ после индентирования на твердомере Виккерса под нагрузкой 100 Н и отпечаток в высокоуглеродистой железной матрице [15].

Механические характеристики углеродных частиц были измерены с помощью ультрамикротвердомера DUN 211S (SHIMADZU) (рис. 2) по

международному стандарту ISO 14577 с индентором Виккерса при нагрузках от 10 до 1970 мН в режиме нагружения-разгружения при скорости деформации до 70 мН/сек. Испытания на абразивное изнашивание и трибологические свойства проводили на универсальной установке UMT-3МО (CETR).



Рис.2. Ираида Лукина работает на динамическом ультрамикротвердомере SHIMADZU DUH-211 (Лаборатория конструкционных сталей и сплавов ИМЕТ РАН).

Физико-механические свойства армирующих фаз высокого давления в зависимости от условий синтеза (температура, давление, время выдержки) исследованы на образцах на основе Co (табл. 1). Значительное изменение структуры частиц и их механических свойств было достигнуто при

использовании фуллеритов разных составов (C_{60} или $C_{60/70}$) и их предварительной обработке (механоактивации) в шаровой мельнице. Свойства углеродных частиц, полученных из механоактивированных фуллеритов, сильно зависят от температуры синтеза (образцы 3 и 4 в табл. 1). Твердость по Мартенсу HM , измеренная при нагрузке 500 мН, меняется от 2,8 до 11,6 ГПа, при этом твердость индентирования H_{IT} возрастает от 7,1 до 35,5 ГПа. Для рассматриваемого углеродного материала соотношение H_{IT}/HM составляет 2,5-3,1. Такое большое различие между указанными параметрами твердости обусловлено большой долей упругой деформации в полной деформации при индентировании. Отношение между соответствующими работами деформации $\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$ (%) с ростом твердости уменьшается от ~85-87% до ~78%, но по-прежнему остается очень высоким, демонстрируя сверхупругое поведение частиц армирующей фазы.

Таблица 1.

Механические свойства армирующих частиц и триботехнические характеристики (коэффициент трения $F_{тр}$ и интенсивность изнашивания) КМ на основе Co .

Образец	Исходный фуллерит	Давление синтеза, ГПа	Температура синтеза, ГПа °С	H , МПа	H_{IT} , ГПа	E_{IT} , ГПа	$\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$, %	$F_{тр}$	Интенсивность изнашивания, $mg \cdot m^{-1}$
1	C_{60}	5	1000	2,8	7,1	43,9	85,1	0,3	1,88
2	$C_{60/70}$	5	950	4,9	14,8	76,1	87,4	0,2	0,37
3	C_{60} , МА	8	900	8,2	24,8	133,4	84,1	0,1	0,13
4	C_{60} , МА	8	800	11,6	35,5	197,2	78,2	0,1	0,06

С увеличением максимальной нагрузки F_{max} от 10 до 1970 мН углеродные частицы проявляют размерный эффект индентирования (РЭИ), который выражается в снижении HM , H_{IT} и E_{IT} . РЭИ увеличивается с повышением твердости углеродных частиц, например, HM наименее и наиболее твердых образцов с увеличением F_{max} уменьшается в 1,7 раз (от 3,9 до 2,3 ГПа) и в 3,8 раз (от 33,5 до 8,8 ГПа), соответственно. Интенсивность снижения твердости в области малых нагрузок (10-250 мН) значительно выше, чем в области более высоких нагрузок. Упругое восстановление при индентировании η_{IT} в зависимости от F_{max} в диапазоне нагрузок 250-1970 мН практически не изменилось, тогда как при более низких нагрузках

зависимость η_{IT} от F_{\max} является немонотонной, с небольшим максимумом при $F_{\max} = 50$ мН во всех случаях.

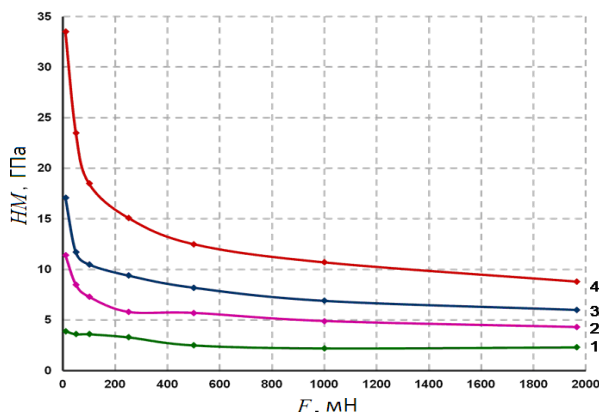


Рис.3. Влияние нагрузки при индентировании на твердость по Мартенсу $НМ$ углеродных частиц в образцах 1-4 (табл. 1).

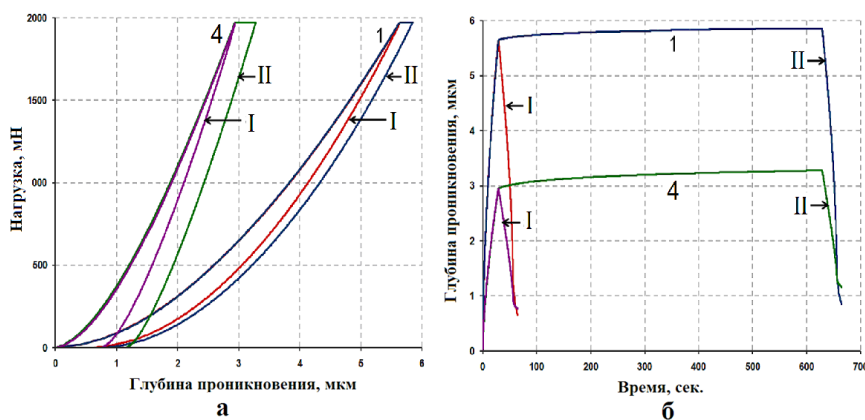


Рис.4. Кривые индентирования наименее и наиболее твердых частиц (образцы 1 и 4, соответственно), записанные (I) без выдержки и (II) с выдержкой 60 сек при $F_{\max} = 1970$ мН в координатах (а) «глубина проникновения– нагрузка» и (б) «время – глубина проникновения».

Ползучесть при индентировании при комнатной температуре $C_{IT} = (h_2 - h_1)/h_1 \times 100\%$ (где h_1 и h_2 – глубина проникновения индентора по достижении F_{\max} и после выдержки в течение заданного времени, соответственно) измеряли при $F_{\max} = 500, 1000$ и 1970 мН, время выдержки при F_{\max} было 60, 300 и 600 сек. Кривые нагружения-разгрузки без выдержки и с выдержкой 600 сек при $F_{\max} = 1970$ мН (рис. 4а) и соответствующие кривые «время – глубина проникновения» (рис. 4б)

показывают, что сверхупругие твердые углеродные частицы претерпевают необратимую деформацию в процессе выдержки при постоянной нагрузке. Для всех образцов C_{IT} уменьшается с увеличением F_{max} и возрастает с увеличением времени выдержки. Кроме того, C_{IT} возрастает с повышением твердости сверхупругих твердых углеродных частиц. Относительный параметр ползучести C_{IT} и абсолютное значение глубины проникновения при постоянной нагрузке ($h_2 - h_1$) повышаются с увеличением твердости образца.

При повышении скорости нагружения от 3,5 до 70 мН/сек время индентирования (цикла нагружения-разгружения) при нагрузке 500 мН сокращается от ~5 мин до ~20 сек. На рис. 5 показаны кривые зависимости глубины погружения индентора от времени индентирования углеродных частиц, полученных из фуллеритов C_{60} и $C_{60/70}$ без механоактивации (МА) и после МА в течение 8 час.

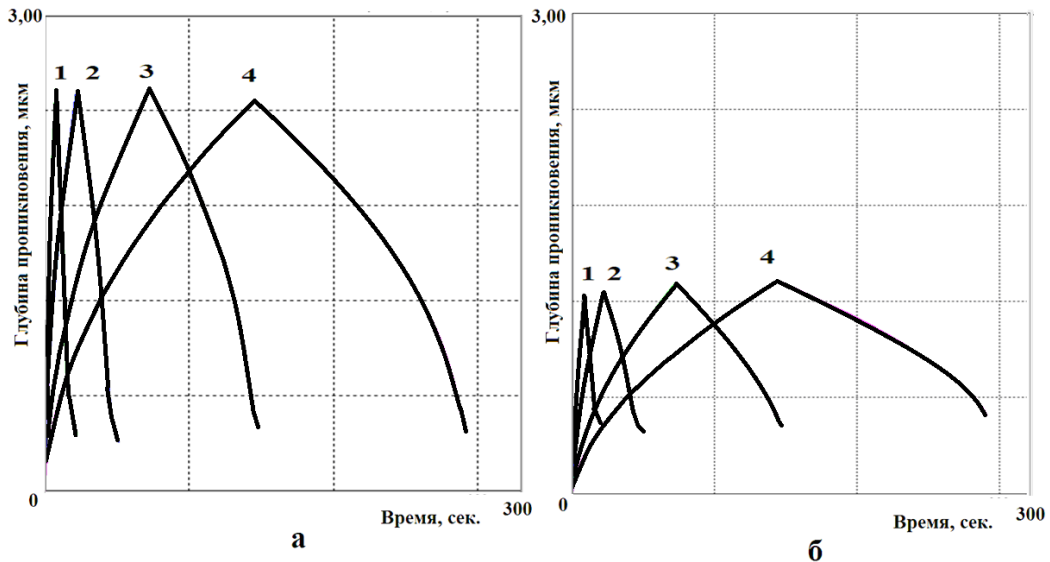


Рис.5. Кривые зависимости глубины проникновения индентора от времени индентирования углеродных частиц в образцах (а) 2 и (б) 4 (табл. 1) при индентировании со скоростью нагружения (1) 70, (2) 23, (3) 7 и (4) 3,5 мН/сек.

Результаты исследования показали, что при снижении скорости нагружения от 70 до 3,5 мН/сек твердость H_{IT} и модуль упругости E_{IT} частиц с твердостью менее 30 ГПа снижаются незначительно, тогда как соответствующие характеристики сверхтвердых частиц снижаются от 34 до 28 ГПа и от 217 до 190 ГПа, соответственно. Эти закономерности согласуются с поведением таких характеристик при ползучести и

обусловлены структурными особенностями углеродных фаз разной твердости.

Повышение твердости армирующих частиц сопровождается снижением коэффициента трения композиционного материала и значительным ростом его износостойкости (снижением интенсивности изнашивания) (табл. 1).

Приведенные данные показывают возможности метода измерительного индентирования с использованием ультрамикротвердомера DUN-211/DUN-211S для исследования не только сверхупругих углеродных материалов, но и широкого ряда металлических и керамических материалов, включая тонкие покрытия. Прибор оснащен микроскопом с 500- и 1000-кратным увеличением и цифровой камерой-окуляром, что позволяет одновременно с прицельным измерением механических характеристик многофазных материалов проводить их структурные исследования.

Литература

1. D.M. Teter, Computational alchemy: the search for new superhard materials. *MRS Bull.* (1998), 23(1): pp 22–27.
2. С.И. Булычев, В.П. Алехин. Метод кинетической твердости и микротвердости в испытаниях вдавливанием индентором. *Заводская лаборатория.* 1987, № 11, с. 76 – 79.
3. W.C. Oliver and G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992), pp. 1564–1583.
4. R.A. Wood, M.H. Lewis, G. West, S.M. Bennington, M.G. Cain, and N. Kitamura, Transmission electron microscopy, electron diffraction and hardness studies of high-pressure and high-temperature treated C60, *J. Phys.: Condens. Matter.* 12 (2000), pp. 10411–10421.
5. A. Dzwilewski, A. Talyzin, G. Bromiley, S. Dub, and L. Dubrovinsky, Characterization of phases synthesized close to the boundary of C60 collapse at high temperature high pressure conditions, *Diamond Relat. Mater.* 16 (2007), pp. 1550–1556.
6. O. Chernogorova, E. Drozdova, I. Ovchinnikova, A.V. Soldatov, and E. Ekimov, Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment, *J. Appl. Phys.* 111 (2012), pp. 112601-1–112601-5
7. A.V. Talyzin, L.S. Dubrovinsky, and U. Jansson, In situ Raman study of C60 thin films at high pressures, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 64 (2001), pp. 113408-1–113408-4.
8. ISO 14577-1, *Metallic Materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters – Part 1: Test method*, ISO Central Secretariat, Geneva, Switzerland (2002).
9. A. Leyland and A. Matthews, Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004), pp. 317–324.

10. C.A. Charitidis, E.P. Koumoulos, and D.A. Dragatogiannis, Nanotribological behavior of carbon based thin films: Friction and lubricity mechanisms at the nanoscale, *Lubricants* 1 (2013), pp. 22–47.
11. M. Alvarez-Murga, J.L. Hodeau, Structural phase transitions of C60 under high-pressure and high-temperature, *Carbon* 82 (2015), 381–407.
12. E.V. Tat'yanin, A.G. Lyapin, V.V. Mukhamadiarov, V.V. Brazhkin, and A.L. Vasiliev, Mechanism of formation of the superhard disordered graphite-like phase from fullerite C60 under pressure, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005), pp. 249–256.
13. O. Chernogorova, I. Potapova, E. Drozdova, V. Sirotkin, A. Soldatov, A. Vasiliev, and E. Ekimov, Structure and physical properties of nanoclustered graphene synthesized from C60 fullerene under high pressure and high temperature, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014), pp. 043110-1–043110-4.
14. O.P. Tchernogorova, O.A. Bannykh, V.M. Blinov, E.I. Drozdova, A.A. Dityat'ev, and N.N. Mel'nik, Superhard carbon particles forming from fullerenes in a mixture with iron powder, *Mater. Sci. Eng. A* 299 (2001), pp. 136–140.
15. О.П. Черногорова, Е.И. Дроздова, В.М.Блинов, Н.А. Бульенков, «Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением», *Российские нанотехнологии*, 3 (2008), 5-6 (июнь), стр. 150-157.