

УДК 552.08 : 66.084.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ШУНГИТОВОЙ ПОРОДЫ

С.В. Ковалевский<sup>1</sup>, И.Е. Калашников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Шунгитон», 185035, Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 49

<sup>1</sup>semen\_tlg@bk.ru, <sup>2</sup>kalash2605@mail.ru

**Аннотация:** Исследованы процессы диспергирования наноструктурированной шунгитовой породы в различных средах. Показано, что диспергирование может быть использовано для разделения наноструктурированных шунгитовых пород на заданные компоненты и рекомендовано в качестве предварительной технологической операции их подготовки для применения в качестве наполнителей и модификаторов структуры металломатричных композиционных материалов.

**Ключевые слова:** *шунгитовая порода, наноструктурирование, металломатричные композиты, диспергирование, рентгеноструктурный анализ, рамановская спектроскопия, электронная микроскопия.*

Возрастающие требования к удельным нагрузкам, температурным условиям эксплуатации, надежности, стабильности и функциональным свойствам требуют новых все более совершенных материалов. Поэтому на сегодняшний день все чаще применяются материалы с гетерогенной и метастабильной структурой. К перспективным гетерогенным материалам относятся и литые дискретно армированные композиционные материалы (КМ). Высокая удельная прочность и модуль упругости, а также износостойкость в широком температурном интервале эксплуатации, небольшая чувствительность к тепловым ударам и поверхностным дефектам, хорошая теплопроводность и электропроводность, относительная простота технологии получения изделий обуславливает перспективность применения литых КМ с металлической матрицей. Дальнейшее совершенствование свойств дисперсно наполненных КМ возможно за счет реализации идеи многоуровневого упрочнения, при котором комплекс физико-механических и повышение служебных свойств обеспечивается не только армированием матриц микронными высокопрочными наполнителями и синтезированием новых термодинамически стабильных упрочняющих фаз, но и наноструктурированием – при введении в матрицу наноразмерных тугоплавких модификаторов и осуществлении режимов самосмазывания в процессах трения скольжения при содержании в матрице углеродных наноструктур [1].

Ранее изучено модифицирующее влияние шунгитовых пород на структуру и свойства литых алюмоматричных КМ [2]. Показано, что применение наноструктурированных шунгитовых пород, являющихся

доступным и дешевым сырьем, представляет значительный научный и практический интерес для изготовления конструкционных материалов нового поколения. В частности, введение в алюминиевый сплав 2 масс. % модифицированной шунгитовой породы, позволяет в исследованном диапазоне трибонагружения уменьшить интенсивность изнашивания на 30 – 40% и практически исключить износ контртела. Вместе с тем, одной из основных проблем наноструктурированных продуктов, является их агрегирование в процессе получения и последующей выдержки на воздухе, что характерно как для углеродной, так и карбид-кремниевой компонент [3]. При этом агрегирование наполнителя наблюдается и в полученных композиционных материалах, что не позволяет в полной мере реализовать потенциальные преимущества наноструктурированных шунгитовых наполнителей.

Шунгитовые породы – углеродсодержащие породы Карелии (Россия) с прогнозными ресурсами около  $25 \times 10^{10}$  тонн, являющиеся природными композиционными материалами, содержащими шунгит – углеродистое вещество и минеральные компоненты разнообразного состава. Шунгит является специфичной формой углерода, представляющей собой неграфитируемый фуллереноподобный углерод, отличающийся от графитового на уровне надмолекулярной, атомной и зонной (электронной) структуры. Структура шунгитовых пород также своеобразна. Она подобна структуре стеклокристаллических материалов – высокодисперсные кристаллы распределены в некристаллической матрице. В шунгитовых породах роль некристаллической матрицы выполняет шунгит, в котором минеральные компоненты присутствуют в виде микрокристаллов, размерами в среднем около 1 мкм, нанокристаллов (до 10 и менее нм), а также, слоев и кластеров, интеркалирующих углерод.

В настоящее время экспериментальные партии наноструктурированных шунгитовых наполнителей производятся в ООО «Шунгитон» [4]. Основная цель данной работы изучение возможности получения не агрегированных нанодисперсных шунгитовых наполнителей для применения в металломатричных композиционных материалах.

Структуру, количественный и фазовый состав исходных и полученных образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе ЭМ-125, рентгенографии на дифрактометре ARL\_XTRA, рамановской спектроскопии на спектрометре комбинационного рассеяния Nicolet Almega XR. Для диспергирования применялся прибор УЗДН-2Т при частотах 22 кГц и 44 кГц. Исследование порошков, полученных при ультразвуковом диспергировании на

микронном уровне было проведено с помощью лазерного 3D микроскопа Keyence VK-9710K и дериватографа Q-1500.

В качестве исходной породы использовалась порода, добываемая ООО НПК «Карбон-шунгит» и соответствующая ТУ 88-003-90 (массовая доля углерода не менее 20%; масс. доля двуокиси кремния не более 70%; массовая доля общей серы не более 1,5%;  $pH$  водной суспензии – 4,5–7,0; масс. доля влаги не более 2%). Модифицирующая обработка шунгитовой породы проводилась в инертной атмосфере (азот) при температуре порядка 1600°C в течение 10 мин на порошках в навесках по 3–10 гр. Процесс обработки определялся осуществлением твердофазных реакций, в том числе каталитически инициированных, между микро- и нано-размерными пороодообразующими минералами (кварц, слюда) и некристаллическим углеродом (шунгитом). Процесс роста волокнистых карбидов кремния, сопровождающийся разрушением монолита отдельных частиц порошка, обуславливал наноструктурирование шунгитовых пород. При этом процессы наноструктурирования оказались весьма критичными к повторению условий эксперимента, что приводило к некоторому изменению состава модифицированных пород в навесках, контроль за которыми осуществлялся с помощью дериватографии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. При исследовании модифицированных шунгитовых пород с помощью просвечивающей электронной микроскопии выявлено присутствие углерода в форме гиперфуллереновых (полых сферических или эллипсоидных частиц, образованных плавно изогнутыми пакетами углеродных слоев) структур, а также наноразмерных волокон и частиц  $SiC$ , следов кристаллов кварца, не прореагировавших с углеродом, и наноразмерных частиц силицидов железа. Количество некристаллических гиперфуллереновых или графеновых структур определялось с учетом электронномикроскопических данных по термовесовым характеристикам окисления углерода с помощью дериватографии. Состав кристаллических компонент определялся с помощью рентгенофазового анализа с учетом дериватографических данных по содержанию углерода. В целом, состав основных компонент наноструктурированной шунгитовой породы в отдельных навесках изменялся в следующих пределах: углерода – не менее 50–60 масс. %,  $SiC$  – 10–25%, силицидов железа – 10–15,  $SiO_2$  – 5–15. В некоторых навесках выявлялись частицы кристобаллита (до 10%) и неидентифицированные фазы (до 5%).

Процессы диспергирования в различных жидкостях определяются двумя основными эффектами: 1 – деагрегацией фазово- и размерно-различающихся компонент наноструктурированной шунгитовой породы; 2 – фазовым разделением (обогащением отдельных компонент),

обусловленным плотностью частиц, их размерами, свойствами поверхности и пр.

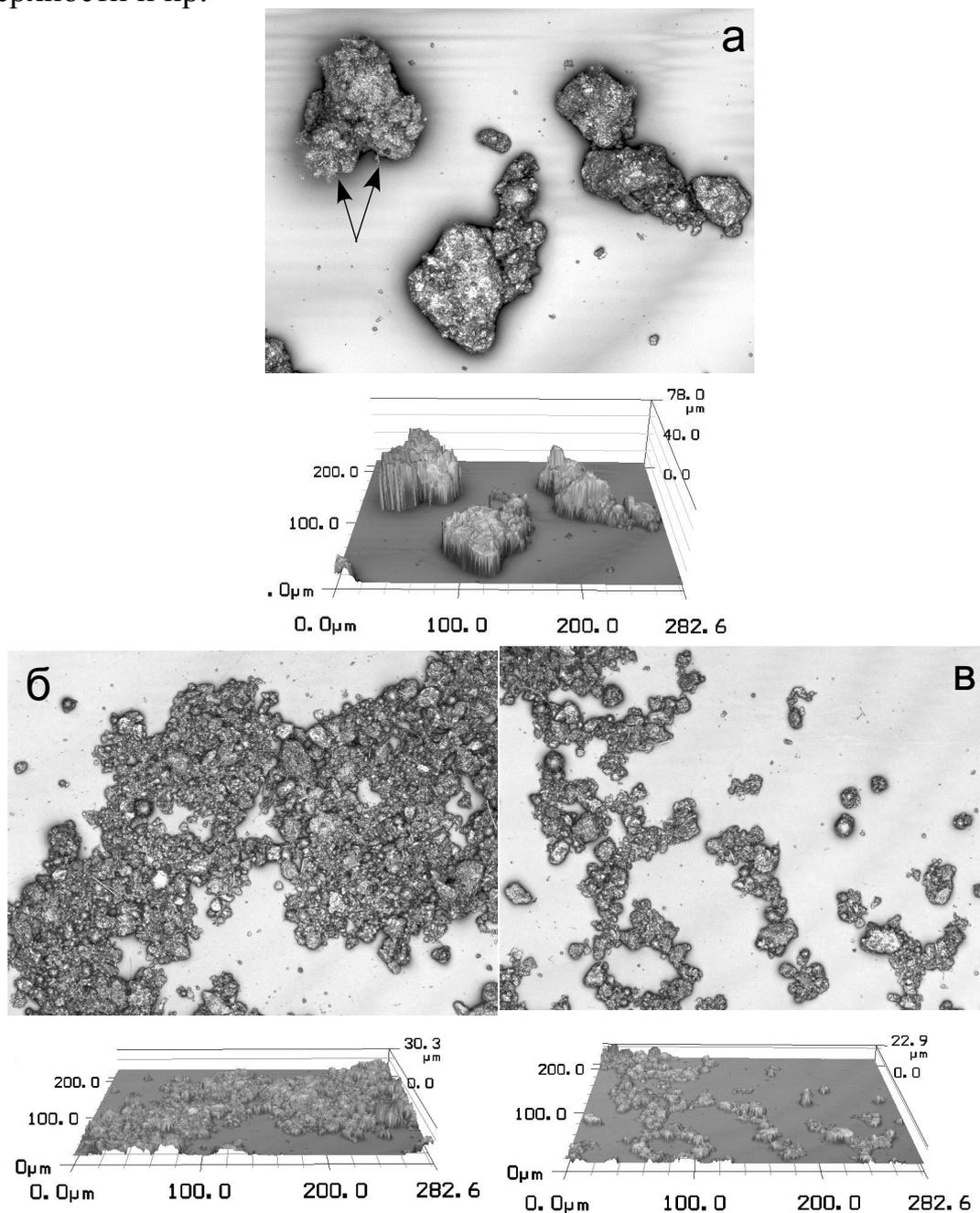


Рис. 1. Оптические лазерные изображения и их 3D картины наноструктурированной шунгитовой породы: (а) перед диспергированием, (б) после диспергирования в спирте, и (в) после диспергирования в воде.

Исследование результатов диспергации на микронном уровне с помощью лазерного 3D микроскопа проводилось на порошках, высушенных на поверхности стекол из соответствующих рабочих жидкостей. Осаждение наноструктурированной шунгитовой породы из

воды перед диспергированием показало, что она состоит из довольно крупных частиц размерами до 80 мкм, иногда собранных в скопления (см. рис. 1 а). Отдельные частицы представляют собой конгломерат различных компонент, агрегированных при высокотемпературной обработке, таких как, микронные области углерода, SiC в виде наноразмерных волокон (отмечены стрелками на рис. 1 а), частицы кварца, силицидов железа и др. 3D изображение свидетельствует и о довольно больших вертикальных размерах отдельных конгломератов и скоплений (более 40 мкм). Для наноструктурированной породы, диспергированной в спирте, произошла заметная деагрегация исходных частиц и уменьшилась способность компонент к последующей агрегации при повторном осаждении (до 20 мкм и менее). При этом стали заметно меньше и вертикальные размеры вторичных агрегатов до менее 30 мкм (см. рис. 1 б). Диспергирование наноструктурированной породы в воде также привело к уменьшению размеров отдельных частиц – конгломератов до менее 20 мкм, а по результатам 3D микроскопии, и их вертикальных размеров до менее 25 мкм (см. рис. 1 в).

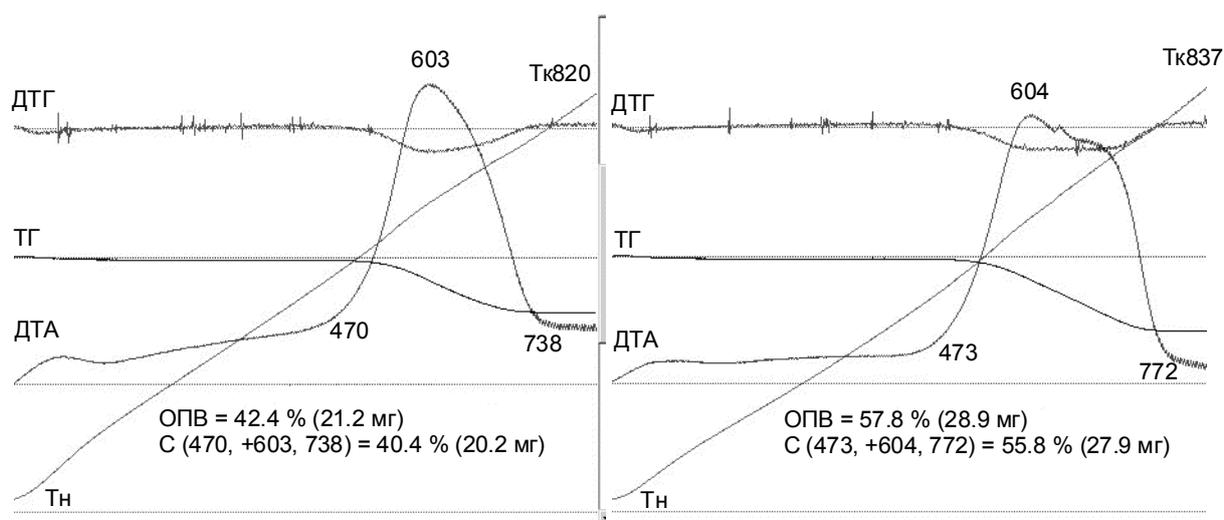


Рис. 2. Дериватографические кривые тяжелой (а) и легкой (б) фракций, разделенных при диспергировании в тяжелой жидкости.

В спирте и воде после диспергирования основная часть порошка оседает на дно. На поверхность всплывает незначительная часть продукта (для воды большая, чем для спирта). При этом как в спирте, так и в воде образуется взвесь. Электронномикроскопическое исследование показало, что взвесь обеднена углеродом и содержит мелкие волокна карбида кремния и частицы силицидов железа, кварца и пр. неуглеродных компонент. Всплывшая часть продукта содержит углеродные наночастицы и их скопления, и тяжелые частицы, инкапсулированные в оболочке

углерода. В целом, довольно сложный состав всплывших компонент свидетельствует о том, что задача диспергирования оказалась не тривиальной – разделение определяется в существенной мере свойствами поверхности, поскольку вместе выделяются различные по плотности наноразмерные частицы и волокна – карбида кремния, силицидов железа в углеродной оболочке и полые углеродные оболочки. Процессы разделения наноструктурированной шунгитовой породы в трибромметане более существенны. Из образца массой 30 г были выделены 2 основные фазы – условно «тяжелая» (порядка 20 г) и «легкая» (10 г). По данным рентгеновского анализа, легкая фракция характеризуется повышенным содержанием некристаллического углерода и уменьшенным – карбида кремния и кварца.

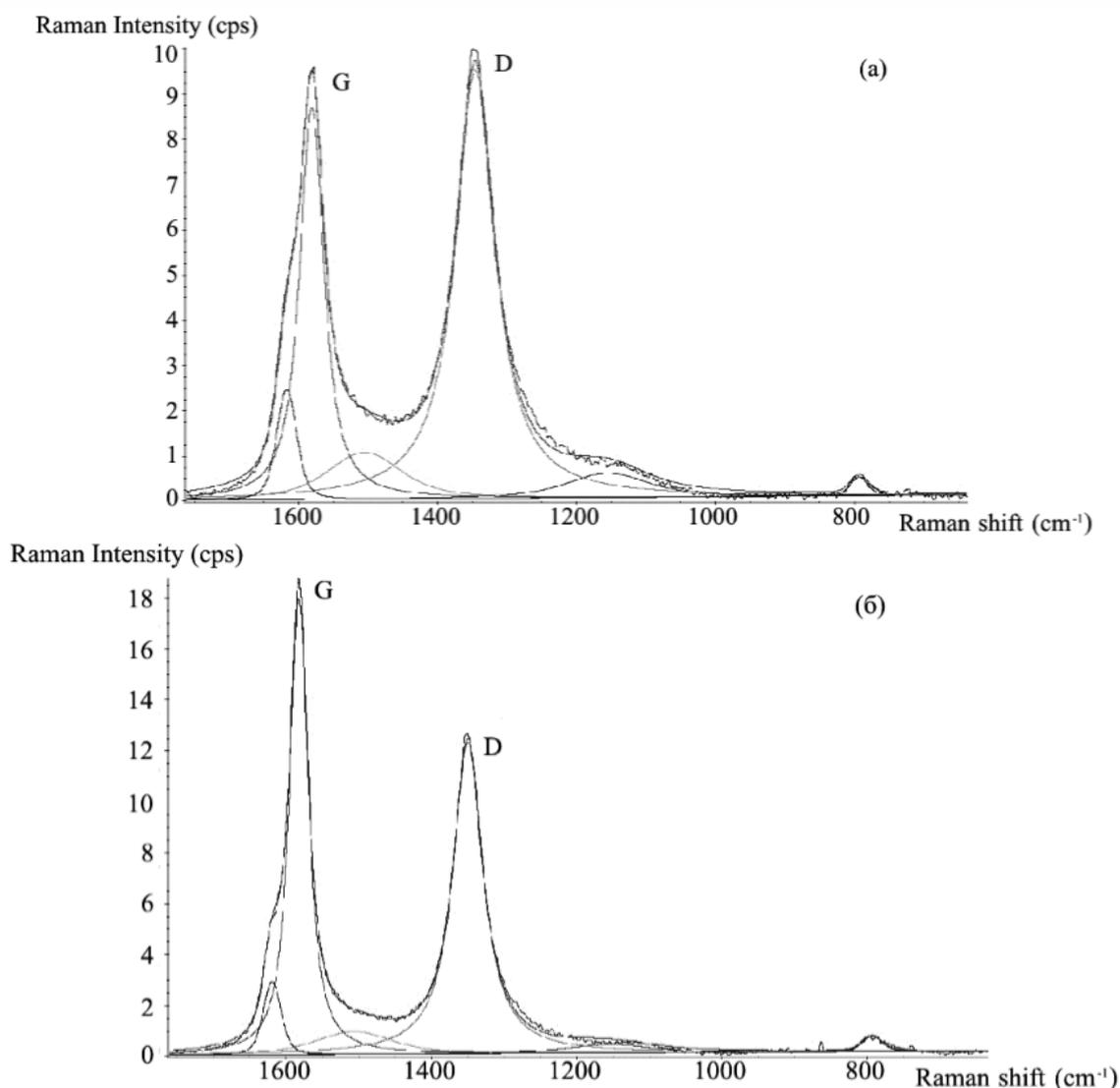


Рис. 3. Рамановские спектры углерода, преобладающего в тяжелой (а) и легкой (б) фракциях, разделенных при диспергировании наноструктурированной шунгитовой породы в тяжелой жидкости.

Использование дериватографического анализа (см. рис. 2) позволило получить весьма интересные результаты. Оказалось, что присутствующий в образце углерод является структурно неоднородным и при диспергировании в тяжелой жидкости разделяется на две основные фазы. Рамановская спектроскопия подтвердила различие углерода в тяжелой и легкой фракциях (см. рис. 3). Более того, по соотношению G (graphite) и D (disorder) пиков были оценены размеры графеновых слоев, которые составили 4,0 и 6,4 нм для углерода соответственно в тяжелой и легкой фракциях, свидетельствующие о существенно большей упорядоченности последнего.

Согласно электронномикроскопическому исследованию (см. рис. 4) более упорядоченный углерод в легкой фракции, в отличие от углерода на рис 4 а, обогащен полыми сферами. При этом значительно уменьшено количество волокон и неуглеродных частиц в образце легкой фракции.

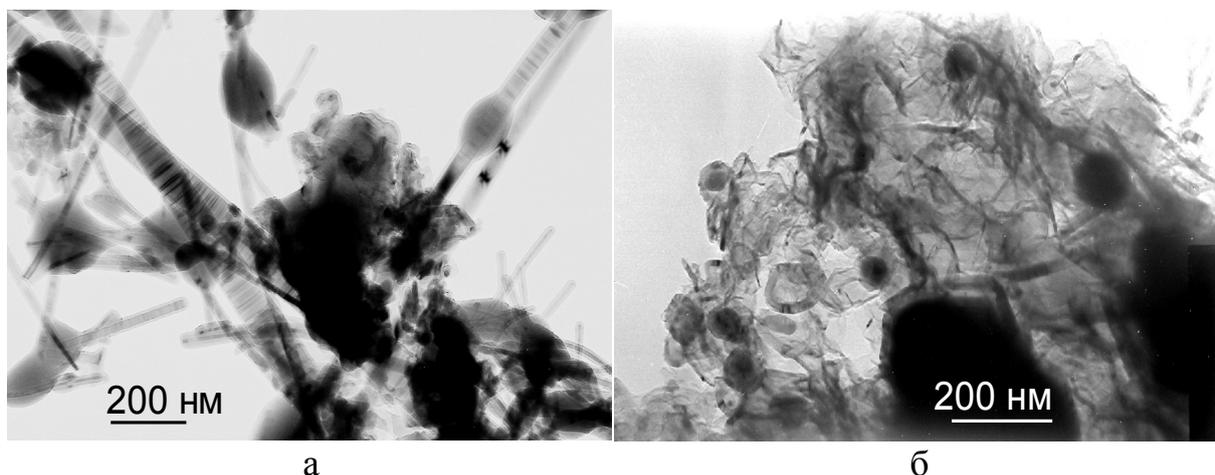


Рис. 4. Электронномикроскопические изображения тяжелой (а) и легкой (б) фракций, разделенных при диспергировании наноструктурированной шунгитовой породы в тяжелой жидкости.

Вместе с тем следует отметить, что, несмотря на проведенное диспергирование, оказалось невозможным получить узкие фракции присутствующих в наноструктурированной шунгитовой породе компонент. Данное обстоятельство вызвано как сложным составом образцов, так и критичностью процессов диспергирования, что, в целом, требует дальнейшего исследования по подбору режимов и схем обработки.

## Выводы

Диспергирование позволяет существенно уменьшить размеры конгломератов наноразмерных частиц, входящих в состав

наноструктурированных шунгитовых пород, а также способность компонент образовывать вторичные скопления.

Диспергирование в жидкостях различной плотности (спирте, воде, трибромметане) приводит к фазовому расслоению углеродной и минеральной составляющих и может быть использовано для обогащения наноструктурированных шунгитовых пород заданными компонентами для применения в качестве наполнителя и модификатора металломатричных композитов.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-33-50338 мол\_нр).*

### **Библиографический список:**

1. **Чернышова, Т.А.** Влияние тугоплавких наночастиц на модификацию структуры металломатричных композитов / Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова, И.Е. Калашников, Л.И. Кобелева, П.А. Быков // *Металлы*. – 2007. – № 3. – С. 79-84.
2. **Калашников, И.Е.** Алюмоматричные композиционные материалы с наполнителями из шунгитовых пород / И.Е. Калашников, В.В. Ковалевский, Т.А. Чернышова, Л.К. Болотова // *Металлы*. – 2010. – № 6. – С. 85-95.
3. **Зырянов, В.В.** Наноразмерные материалы из шунгитовых пород / В.В. Зырянов, В.В. Ковалевский, С.А. Петров, А.А. Матвиенко // *Неорганические материалы*. – 2012. – Т. 48. – № 11. – С. 1234-1242.
4. **Патент 2328444 Российская Федерация, МПК С01В 31/36.** Способ получения нановолокнистого карбида кремния / Ковалевский В.В., Сафронов А.Н.; заявитель и патентообладатель: ООО «Шунгитон». – № 2006117961/15; опубл. 10.07.2008, Бюл. № 16. – 5 с.