

Куйс Д.В., Окатова Г.П., Свидунович Н.А., Рудак П.В.
(БГТУ,) DmitryKuis@mail.ru

Урбанович В.С.

(ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, РБ)

Ойченко В.М.

(ФТИ им. А.Ф. Иоффе, РАН, г. Санкт-Петербург, РФ)

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ АМОРФНО-
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЫСОКОТВЕРДОГО КОМПОЗИТА
ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА,
ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**
*ON THE QUESTION OF STRUCTURE FORMATION OF AMORPHOUS-
NANOCRYSTALLINE COMPOSITE WITH HIGH HARDNESS BASED ON NANOCARBON
OBTAINED BY THERMOBARIC TREATMENT*

Из порошков углеродных материалов и карбонильного железа в соотношении С-90 мас. % методом высокотемпературной интенсивной пластической деформации изготовлены композиционные материалы, было изучено структурное состояние полученных материалов различными методами исследований.

Of powders carbon and carbonyl iron materials in the ratio C-90 weights of % a method of high-temperature intensive plastic deformation are made by composite materials. The structural conditions of the materials were studied with different research methods.

В настоящее время происходит бурное развитие исследований и разработок в области наноматериалов и нанотехнологий – стратегически важной области исследований в развитых странах, с которыми связывается новая научно-техническая революция. Эти исследования являются междисциплинарными, на стыке физики, химии, биологии, медицины и материаловедения и требуют нового приборного оснащения для диагностики, чистых помещений, новых организационных подходов.

Наряду с созданием новой техники и новых технологий, благодаря более полному изучению процессов, происходящих на атомно-молекулярном уровне, открываются новые перспективы развития для всех отраслей народного хозяйства, в том числе медицинской, пищевой, парфюмерной, автомобильной, электронной и др.

Композиционные материалы приобретают принципиально новые качества, если они построены на основе наноструктурированных «строительных блоков». У них значительно изменяются механические, магнитные и оптические свойства. Так, известно, что у таких композитов сильно увеличивается твердость и прочность, а с другой стороны, возможно увеличение их эластичности и суперпластичности.

В последнее десятилетие авторами проводились работы в направлении поиска путей создания композитного материала на основе Fe – С инструментального назначения с использованием нанокристаллических добавок и нанотехнологий. В работе изучалась возможность замены дорогостоящих фуллеренов, используемых рядом авторов, на более дешевые нанокристаллические материалы.

Ранее нами было показано, что в условиях высоких давлений – 4–5 ГПа и температур – 950–1200°C образование сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы серого цвета в Fe-С нанокompозите происходит не только из фуллеренов, но и из других, более дешевых нанодисперсных углеродных материалов – фуллеренсодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни [1]. В основе идеи о возможности замены фуллеренов на другие нанокристаллические материалы явилось предположение о ведущем влиянии на образование «сверхупругих и твердых углеродных частиц» дисперсности исходного углеродного наноматериала.

Изучение механизма структурообразования сверхтвердой фазы в композите с

нанодисперсным углеродом необходимо для научно обоснованного управления процессом создания новых материалов этого класса.

Спеканием под высоким давлением 4 ГПа фуллереновой сажи после исчерпывающей экстракции из нее фуллеренов с добавлением 10% Fe получены образцы углеродного нанокompозита с включениями сверхтвердой фазы (рис.1). Микротвердость включений сверхтвердой фазы (рис.1б) – до 107 ГПа, фазы-основы до 14.6 ГПа, частиц на основе Fe – 9,2..10,8 ГПа. Нанокompозит имеет удельный вес 2.14...2.18 г/см³ и характерный стекловидный излом [2].

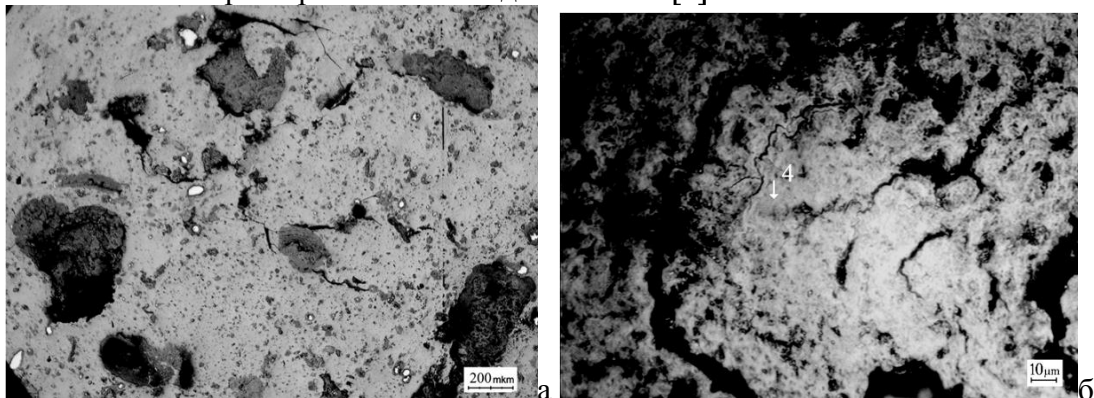


Рис. 1 Микроструктура нанокompозита состава 90% С – экстрагированной фуллереновой сажи + 10% Fe: а – общий вид, б – сверхтвердая частица фазы с рельефом "зигзаг крапчатый", Н_μ~107 ГПа; а – х50, б – х1000

Методами световой и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и микрорентгеноспектрального анализа установлено, что полученный композиционный материал на ~90% представляет собой сплошную углеродную фазу с аморфной составляющей и нанокристаллитами различной морфологии и степени дисперсности (1.5...14.5 nm), а также содержит включения дисперсных частиц карбидов Fe.

Вид связующей серой фазы "основа" в изломе (СЭМ) (рис. 2 а) почти гладкий, характерный для стеклообразного полностью аморфного, не кристаллического углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только "аморфное гало".

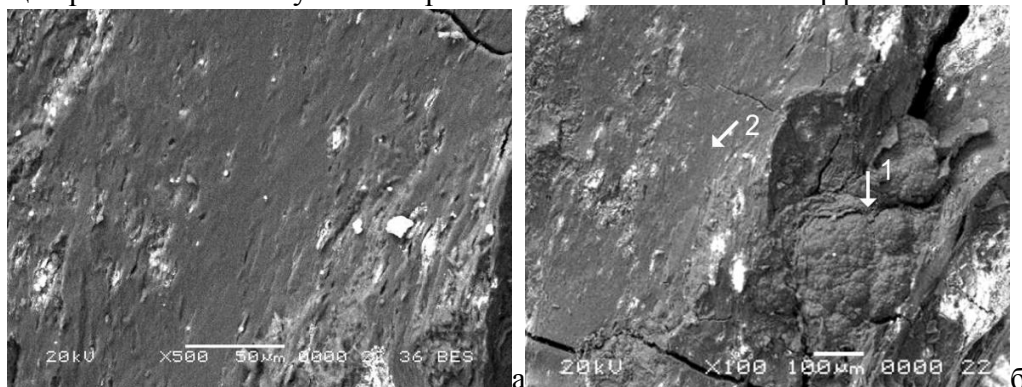


Рис. 2 Поверхность образца композита С-10%Fe в изломе (СЭМ): а, б (по стр.2) – серая фаза "основа", гладкая стеклообразная, б – сверхтвердая частица фазы с "глобулярным" рельефом (по стр.1)

Поверхность частиц серой фазы с "глобулярным" рельефом с повышением разрешения оказывается в свою очередь состоящей из более мелких "глобул", спаянных между собой (рис. 3 б); элементный микрорентгеноспектральный анализ показал, что сверхтвердые частицы с "глобулярным" рельефом состоят из углерода – С (рис. 3в).

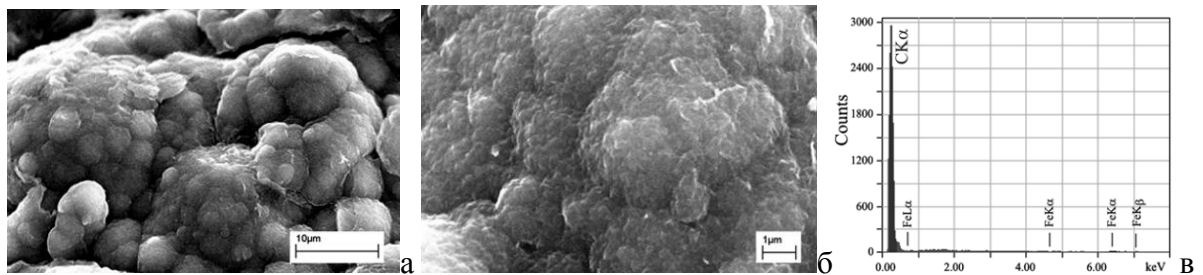


Рис. 3 Поверхность супертвердой частицы с "глобулярным" рельефом в изломе образца С-10%Fe, СЭМ (а, б), результаты EDX анализа (в) с площади изображения на рис. а.

Серая фаза "основа" – состоит из углерода с включениями Fe от 1,8 до 7-10 масс.% (рис. 4 а), что близко к заложенному в шихту количеству – 10% Fe, распределено Fe достаточно равномерно в виде дисперсных частиц различного размера (рис. 4 б).

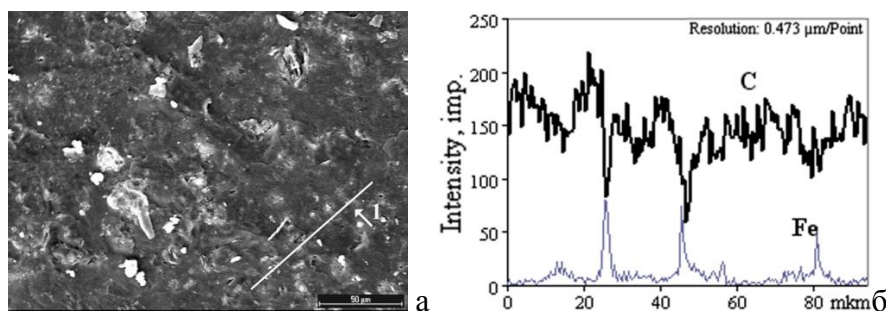


Рис. 4 Поверхность серой фазы "основа" в изломе образца С-10%Fe (а), результаты EDX анализа (б) при сканировании по линии изображения (на рис. а, по стрелке 1).

Сложный дифракционный профиль нанокompозита С+10%Fe в интервале углов $2\theta \approx 19...31^\circ$ содержит несколько наложенных рентгеновских линий с широкими, размытыми пиками – "аморфные гало" (рис. 5 линии 2, 3); пик линии 1 соответствует нанокристаллическому состоянию; таким образом, структура углеродного нанокompозита С+10%Fe является рентгеноаморфнонанокристаллической.

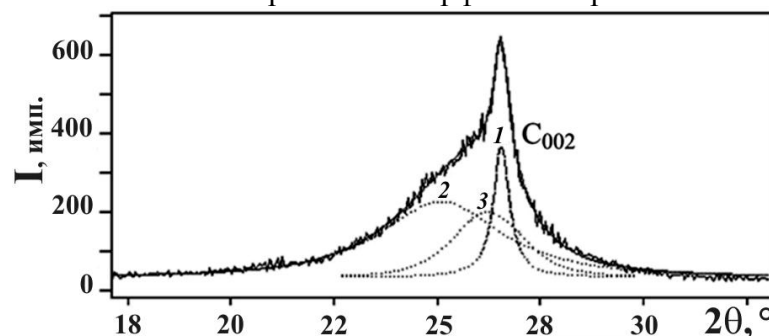


Рис. 5 Дифрактограмма нанокompозита С-10%Fe с разложением профиля на синглеты 1, 2, 3.

Для исследования тонкой структуры нанокompозита, уточнения фазового состава и степени разупорядочения кристаллической структуры были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронографии в ПЭМ высокого разрешения JEM2100, фирмы JEOL, Япония и Рамановской спектроскопии на спектрометре комбинационного рассеяния RAMANOR U-1000, фирмы Jobyn Yvon Instruments S. A. Inc., Франция.

При сквозном просвечивании в ПЭМ в нанокompозите наблюдаются области нанокристаллического строения и бесструктурные участки (рис. 6а); картина дифракции

с бесструктурного участка (рис. 6 б) представляет собой два размытых кольца Лауэ, соответствующих первой и второй сферам углерода, свидетельствующих о полном разупорядочении, т.е. аморфном состоянии.

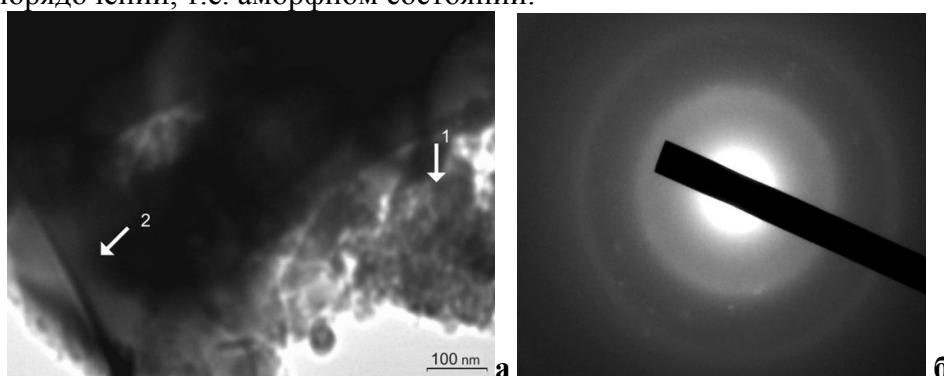


Рис. 6 Результаты исследования в ПЭМ нанокompозита $C_{99}Fe-10$ масс.% Fe: а – тонкая структура, по стрелке 1 – нанокристаллический участок, по стрелке 2 – аморфный; б – картина дифракции с аморфного участка (рис. а, по стрелке 2)

Результаты Рамановской спектроскопии (рис. 7) подтверждают данные ПЭМ о разупорядочении – аморфизации структуры нанокompозита. Положение D-линии $\nu_D=1350\text{cm}^{-1}$ и высокое отношение интенсивностей I_D/I_G типично для аморфного углерода [3].

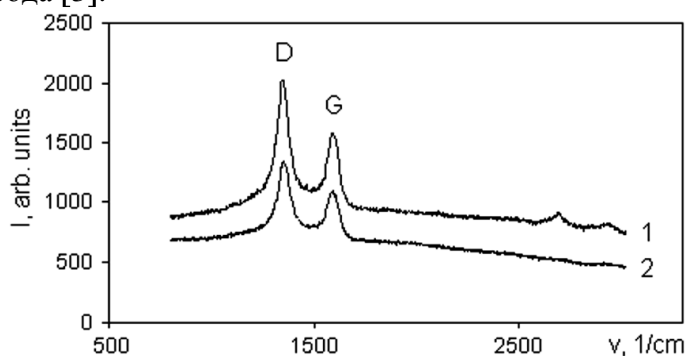


Рис. 7 Спектры Рамана нанокompозита $C_{99}Fe-10$ масс.% Fe, типичные для аморфного углерода: 1 – высокотвердая фаза с "глобулярным рельефом"; 2 – серая фаза "основа"

Таким образом, полученный углеродный нанокompозит на основе C-10%Fe, является аморфным, подобным стекловидному углероду, содержащим сверхтвердые частицы. Его твердость является изотропной — то есть одинаково высокой во всех направлениях с супертвердостью на сверхтвердых частицах.

Литература

1. Структура и свойства нанокompозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г. П. Окатова [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: сб. тез. докл. 6-й Междунар. конф., Троицк, 28–30 окт. 2009 г. / ФГУ технол. ин-т сверхтвердых и новых углеродных мат-лов. – Троицк: Тровант, 2009. – С. 183.
2. В.С.Урбанович, В.Д.Куис, Г.П.Окатова, Н.А.Свидуневич, В.М.Ойченко, Л.В.Баран. Тез. 8-ой Междунар. конф. "Углерод: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, Технология". Моск. обл., Троицк. 25-28 сент., 2012 (Тровант, Троицк, 2012). С. 500.
3. М.Е.Компан, Д.С.Крылов, В.В.Соколов. Комбинационное рассеяние света в самоформирующемся нанопористом углероде на основе карбида кремния. Физика и техника полупроводников, 2011, том 45, вып. 3. С. 316-321.