

Н. А. Свидунович, д-р. техн. наук, профессор, Д. В. Куис, канд. техн. наук,
Г. П. Окатова, канд. техн. наук, О. Ю. Пискунова, инженер, БГТУ

СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИНТЕНСИВНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В СИСТЕМЕ Fe-C

Of powders carbonyl iron and carbon materials in the ratio C-5÷10 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.

Введение. Актуальной проблемой современного материаловедения является поиск составов с использованием наноматериалов, в том числе различных модификаций углерода – фуллеренов, нанотрубок, наноалмаза и т. п., и нанотехнологий для разработки новых материалов, обладающих физическими свойствами, обеспечивающими потребности современной техники.

Сегодня общепризнано, что переворот в истории человечества XXI в. произойдет в результате научно-технической революции, основанной на нанотехнологиях (НТ) и наноматериалах (НМ):

- технологиях с использованием наночастиц, к которым относятся сравнительно недавно открытые углеродные наноструктуры – фуллерены, нанотрубки и нановолокна – материальные частицы размером порядка 1×10^{-9} м [1];

- наноструктурных (нанофазных, нанокристаллических, наноразмерных и т. п.) материалах, которые характеризуются величиной зерна менее 100 нм и приводят к проявлению уникальных физико-механических, физико-химических и биологических свойств и эксплуатационных характеристик;

- специальных технологиях – нанотехнологиях высоких давлений и температур.

Развитие НМ и НТ выдвинуло много нетривиальных задач перед фундаментальной наукой, возникла междисциплинарная нанонаука, интегрирующая усилия физиков, материаловедов, химиков, биологов и других специалистов [2].

Начиная с 2000 г. кафедрой МиТМ проводятся работы в направлениях создания новых материалов с использованием НТ и НМ. Начиная с 2004 г. работы ведутся в направлении создания композитного материала (КМ) на основе Fe-C с использованием НТ и нанокристаллических добавок инструментального назначения.

Основная часть. Образцы КМ диаметром 10 мм и высотой 5–6 мм на основе железа, содержащие 10 мас. % фуллеренов C₆₀, C₇₀ или C₆₀+C₇₀, были изготовлены на гидравлическом прессе в стандартных камерах высокого квазигидростатического давления, используемых для синтеза сверхтвердых материалов под давлением порядка 5 ГПа при температурах 1200–1400°C (изотермическая выдержка 0,5–10 мин). В качестве исходных материалов использованы порошки карбонильного железа и 10 мас. % фуллере-

нов C₆₀, C₇₀ и «сажевого экстракта» СЭ – C₆₀ + 45% C₇₀ + высшие фуллерены.

Микроструктуру КМ исследовали на микроскопе Neophot. Идентификацию углеродных фаз, полученных из фуллеренов, проводили с помощью спектров комбинационного рассеяния света на спектрометре U-1000 Jobin-Yvon. Фазовый анализ вытравленных из КМ углеродных частиц проведен на рентгеновском дифрактометре КАРД-6 в CuK-alpha излучении. Твердость измеряли с помощью нанотвердомера Nanohardness Tester (CSM Instruments, Switzerland) и прибора Виккерса.

Исходные частицы фуллеритов C₆₀ и C₇₀ представляют собой геометрически правильные монокристаллы размером до 400 мкм (рис. 1, а) и агломераты кристаллов размером до 10 мкм (рис. 1, б) соответственно. Частицы СЭ, промежуточного продукта при получении чистых фуллеренов C₆₀ и C₇₀, являются гетерогенной смесью C₆₀+C₇₀+, т. е. механическими агрегатами размером до 400 мкм, которые состоят из кристаллитов размером 0,5–10 мкм (рис. 1, в). Округлая форма компонентов СЭ позволяет предположить, что они имеют строение сферолитов.

При компактировании смеси порошка металла и фуллеренов при 1200–1400°C под давлением 5 ГПа происходит синтез частиц твердой углеродной фазы из фуллеренов, который сопровождается диффузией атомов углерода в железную матрицу с образованием твердых растворов, карбидов или графита. При этом твердость матрицы в процессе синтеза повышается от 1,9 ГПа до 11–12 ГПа. Микроструктура КМ приведена на рис. 2.

Микроструктура полученных углеродных частиц при исследовании в поляризованном свете показала ее наследственную связь с морфологией частиц исходных фуллереновых кристаллов (фуллеритов).

Крупные монокристаллы C₆₀ в процессе предварительной холодной подпрессовки или непосредственно при высокотемпературной обработке под давлением претерпевают деформацию путем скольжения либо разрушаются на фрагменты. При исследовании частиц, полученных из фуллеренов C₆₀, в поляризованном свете наблюдаются параллельные и пересекающиеся линии скольжения, идущие через всю частицу (рис. 3, а). В процессе синтеза трещины между фрагментами «залечиваются», но разориентировка фрагментов зерен сохраняется.

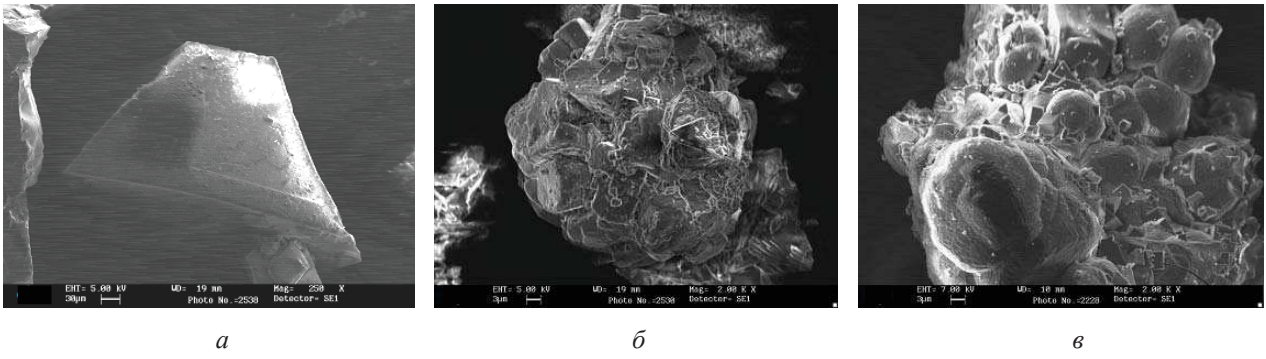


Рис. 1. Исходные кристаллы и агрегаты кристаллов фуллеренов:
a – C60; *б* – C70; *в* – частицы СЭ (C60+C70+высшие фуллерены), РЭМ

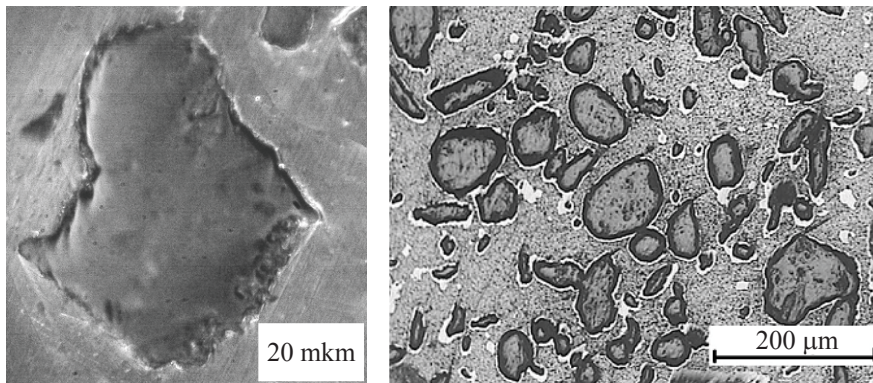


Рис. 2. Микроструктура КМ, полученных из смеси порошков железа и фуллеренов (СЭ)

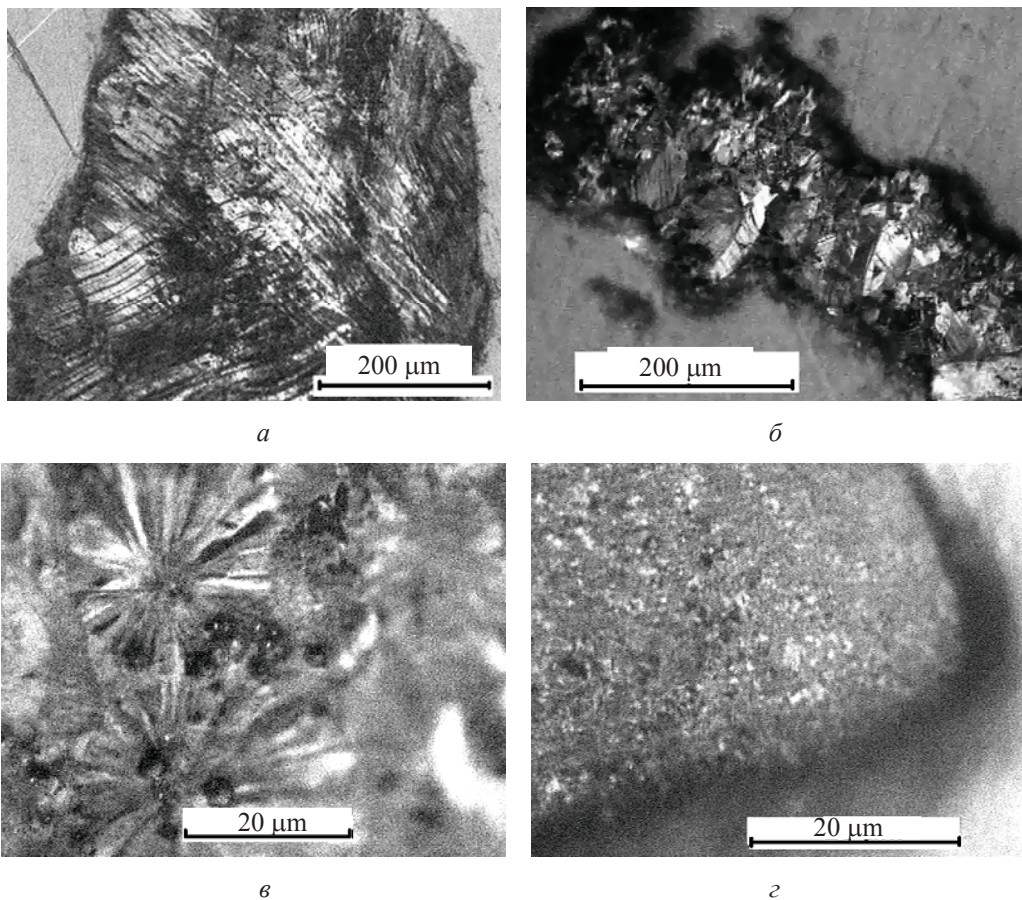


Рис. 3. Частицы твердой фазы, полученные из фуллеренов:
a – C60; *б* – C70; *в*, *г* – СЭ (оптический микроскоп, поляризованный свет)

Частицы, полученные из фуллеритов C70, в поляризованном свете обнаруживают мелкокристаллическую структуру, в которой размер кристаллитов (до 10 мкм) коррелирует с размером кристаллов в исходных скоплениях (рис. 3, б). В структуре углеродных частиц, полученных из СЭ, наряду с участками радиально расходящихся длинных тонких кристаллов (рис. 3, в), представляющих собой сечения сферолитов, наблюдаются участки ультрамелкозернистой (менее 1 мкм) структуры, в которой отдельные кристаллы с трудом выявляются при увеличении оптического микроскопа (рис. 3, з).

Углеродные частицы, полученные из фуллеренов после компактирования КМ, являются рентгеноаморфными: их типичный рентгеновский профиль представляет собой широкий максимум с центром тяжести, соответствующим межплоскостному расстоянию $d = 3,44 \text{ \AA}$ (рис. 4).

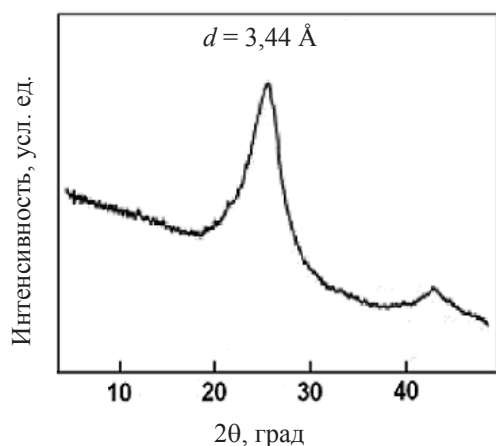


Рис. 4. Типичный рентгеновский дифракционный спектр рентгеноаморфной структуры углеродных частиц, полученных из фуллеренов после компактирования КМ

Анализ рамановских спектров частиц, синтезированных из фуллеренов разного состава в указанном диапазоне температур и давлений (рис. 5), показывает наличие sp^2 и sp^3 углеродных связей.

Измеренная пикнометрическим методом плотность углеродных частиц, экстрагированных из КМ путем растворения матрицы, в зависимости от условий синтеза равна $1,8\text{--}2,0 \text{ г/см}^3$.

С помощью электронной микроскопии высокого разрешения наблюдали регулярно расположенные локальные области с псевдогексагональным квазикристаллическим строением и области, состоящие из изогнутых слоев (расстояние между слоями $3,3\text{--}4,0 \text{ \AA}$).

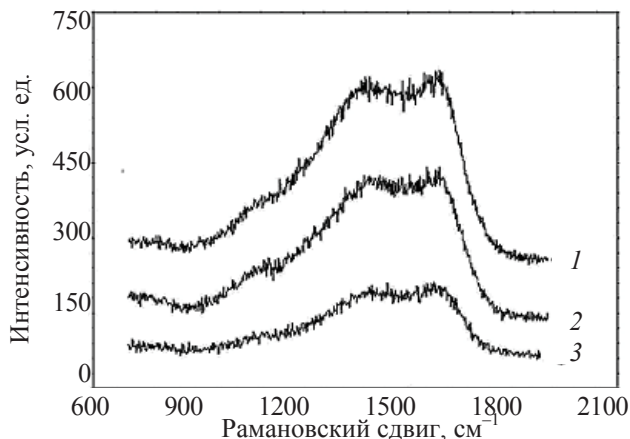


Рис. 5. Рамановские спектры углеродных частиц, полученных под давлением из фуллеренов: 1 – C60; 2 – C70; 3 – сажевого экстракта

С учетом этих данных структуру можно моделировать в виде не изначально аperiодических структур, а нанокристаллов их аппроксимантов.

Для моделирования твердых и упругих фаз, полученных из фуллеренов под давлением, был выбран метод модульного дизайна, предполагающий трехмерную полимеризацию фуллеренов C60 из их унитарных блоков. На рис. 6 показаны модели: а – димера, б – тетрамера, в – двух тетраэдров $\{[C60]4\}_2$, соединенных по общей вершине, и з – четырех слоев фуллеренов в структуре кристаллического аппроксиманта твердой фазы высокого давления.

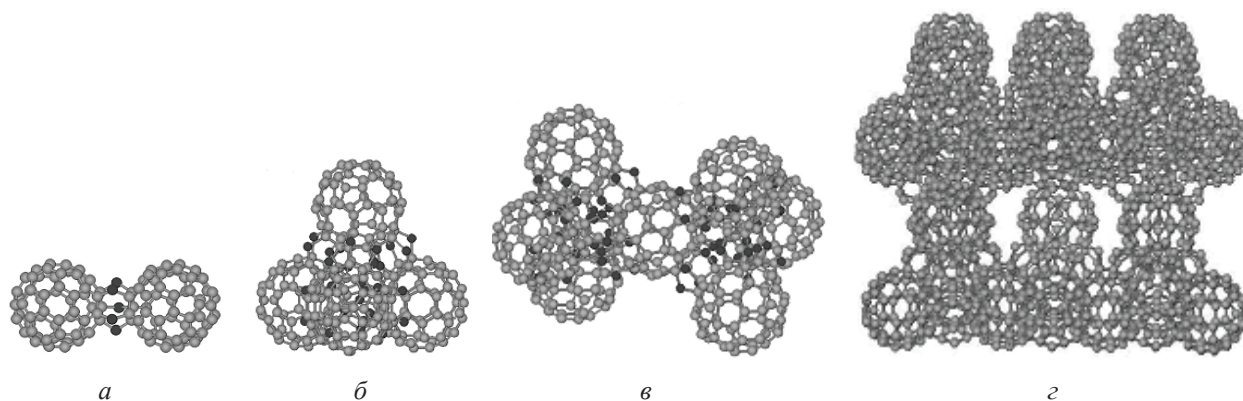


Рис. 6. Последовательные этапы полимеризации фуллеренов: C60: а – димер; б – тетрамер; в – комплекс (C60)₇, состоящий из двух тетраэдров, соединенных по общей вершине; з – 4 слоя фуллеренов

Вышеприведенная модель структуры кристаллических аппроксимантов перспективна для дальнейшего изучения кооперативного механизма твердофазной трехмерной полимеризации фуллеренов C₆₀ в кристаллической матрице частиц исходного фуллерита C₆₀ с ГЦК структурой. В случае реализации этого механизма аперIODическую структуру углеродных частиц, полученных из фуллеренов под давлением, можно рассматривать как нанокомпозит, в структуре которого аппроксиманты когерентно соединены менее упорядоченными областями, состоящими из тех же самых структурных инвариантов.

Выводы. Таким образом, имеем образцы композиционных материалов на основе железа, содержащие 10 мас. % фуллеренов C₆₀, C₇₀ или C₆₀+C₇₀, методом интенсивной высоко-

температурной пластической деформации, в которых получено необычное для Fe-C материалов структурное состояние с выделением сверхтвердой фазы и высоким уровнем твердости основы, находящейся в нанокристаллическом деформационном состоянии.

Литература

1. Фуллерены – основа материалов будущего / В. И. Трефилов [и др.]. – Киев. – 2001. – 148 с.
2. Андриевский, Р. А. Наноматериалы и нанотехнология – история, состояние разработок и перспективы / Р. А. Андриевский // Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов: Труды IX Междунар. семинара, Екатеринбург, Россия, 18–22 марта 2002 г. – Екатеринбург, 2002. – 420 с.