

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО СПЕКАНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

¹Урбанович В.С., ²Куис Д.В., ²Окатова Г.П., ²Свидунович Н.А., ³Ойченко В.М., ⁴Баран Л.В.

¹ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь, e-mail: urban@physics.by

²Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

⁴Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

Спекание композитов на основе нанодисперсных компонентов системы Fe-C при высоких давлениях представляет большой интерес в связи с возможностью получения повышенных физико-механических свойств, в частности твердости и износостойкости [1]. Ранее нами показано, что при спекании в условиях высоких давлений (4-5 ГПа) и температур (950-1200 °С) в нанокompозите на основе Fe с добавкой 3-10 масс. % наноуглерода образование сверхтвердой углеродной фазы происходит не только из фуллеренов, но и из других, более дешевых нанодисперсных углеродных материалов – фуллеренсодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни [2]. В результате было сделано предположение о ведущем влиянии на образование "сверхтвердой углеродной фазы" в композитах Fe-C дисперсности наноуглеродного компонента и технологии спекания материала [3]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать возможность получения твердого композита C-Fe с преобладанием сверхтвердой углеродной фазы и обратным соотношением компонентов железа и углерода.

В качестве исходных использовались нанопорошок экстрагированной фуллереновой сажи ($C_{эфс}$) и микропорошок карбонильного железа с размером частиц 5-100 мкм в соотношении 90 масс.% $C_{эфс}$: 10 масс.% Fe. Использовалась экстрагированная фуллереновая сажа ($C_{эфс}$) после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов из продукта электродугового испарения графита (ФТИ им.А.Ф.Иоффе РАН). Методика приготовления образцов композита описана в работе [3]. Спекание проводилось при давлении 4 ГПа. Дифрактограммы исходной экстрагированной и неэкстрагированной фуллереновой сажи, спеченного композита, а также режимы спекания и свойства полученных образцов представлены соответственно на рис. 1 и в табл. 1.

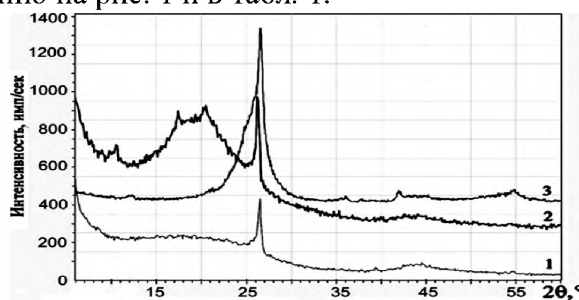


Рисунок 1 - Сравнительное изображение дифрактограмм исходного порошка экстрагированной фуллереновой сажи (1), фуллереновой сажи до экстракции фуллеренов (2) и образца композита $C_{эфс}$ -10 масс. % Fe (3), спеченного при температуре 1200 °С.

Методами световой и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и микрорентгеноспектрального анализа установлено, что полученный нами композиционный материал на ~90% представляет собой сплошную углеродную фазу с

аморфной составляющей и нанокристаллитами различной морфологии и степени дисперсности (1,5...14,5 нм), а также содержит не более 7...10% фазы из дисперсных частиц различного размера на основе карбидов железа, распределенных по объему достаточно равномерно. Установлено, что полученные образцы содержат различные модификации сверхтвердой углеродной фазы серого цвета, преобладающая из которых с микротвердостью до 78 ГПа играет роль связующей, находясь при спекании в квазижидком состоянии.

Таблица 1. Режимы спекания композита 90 масс. % $C_{эфс}$ -10 масс. % Fe

Номер образца	Температура спекания, °C	Время спекания, с	Плотность, г/см ³	Микротвердость (Нагрузка), ГПа Вид серой фазы
ЭФС-15	1200	120	2,14	31,5 (1 Н), «зигзаг»
ЭФС-16	1500	120	2,18	81,1 (0,5 Н), «зигзаг»
ЭФС-17	1500	43	2,18	107 (5 Н), «крапчатая»
ЭФС-18	1500	30	2,15	26,8 (0,25 Н) «зигзаг»

Микротвердость включений сверхтвердой фазы достигает 107 ГПа, фазы на основе Fe – 9,2...10,8 ГПа. Удельный вес высокотвердого углеродного композита 2,14...2,18 г/см³. Он имеет удельный вес 2,14...2,18 г/см³ и характерный стекловидный излом [3].

Поверхность излома связующей серой фазы "основа" по данным СЭМ почти гладкая, характерная для стеклообразного аморфного углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только "аморфное гало" [3].

Поверхность частиц сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом состоит из более мелких "глобул", спаянных между собой (рис. 2а). Микрорентгеноспектральный анализ показал, что сверхтвердая фаза с "глобулярным" рельефом состоит из углерода (рис. 2б).

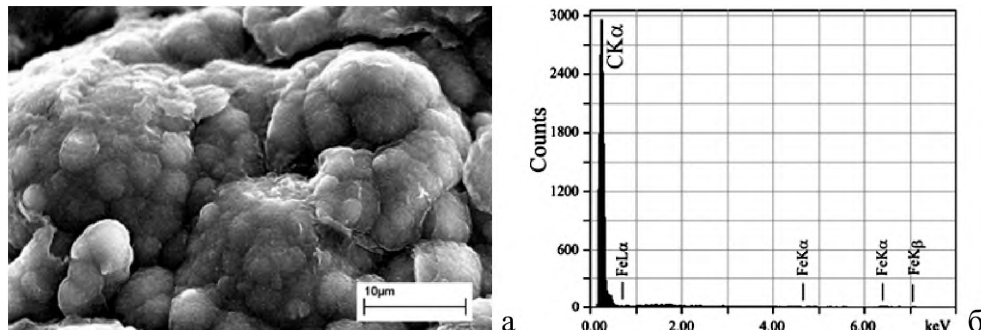


Рисунок 2 - Поверхность частицы сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом в изломе образца С-10%Fe, СЭМ (а), результаты EDX анализа (б) с площади изображения (а).

Для исследования тонкой структуры нанокompозита, уточнения фазового состава и степени разупорядочения кристаллической структуры были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии и 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.

В тонкой структуре нанокompозита в ПЭМ наблюдаются области нанокристаллического строения и бесструктурные участки (рис.3а); на картине дифракции с бесструктурного участка (рис. 3б) наблюдаются два размытых кольца Лауэ, соответствующих первой и второй сферам углерода, свидетельствующих о полном разупорядочении, аморфном состоянии.

Результаты Рамановской спектроскопии (рис. 4) подтверждают данные ПЭМ о разупорядочении – аморфизации структуры нанокompозита.

Положение D-линии $\nu_D=1350\text{ см}^{-1}$ и высокое отношение интенсивностей I_D/I_G типично для аморфного углерода [4].

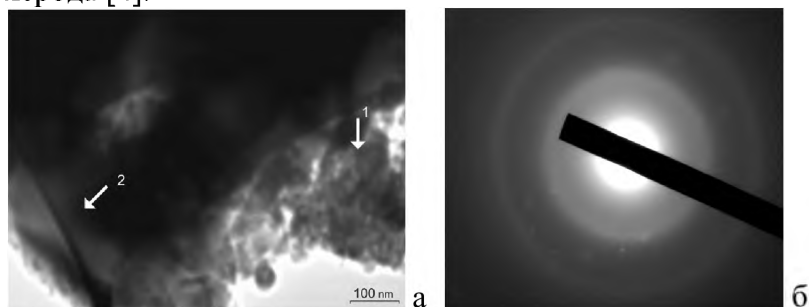


Рисунок 3. Результаты исследования нанокompозита в ПЭМ: а – тонкая структура, по стрелке 1 – нанокристаллический участок, по стрелке 2 – аморфный; б – картина дифракции с аморфного участка (а) по стрелке 2

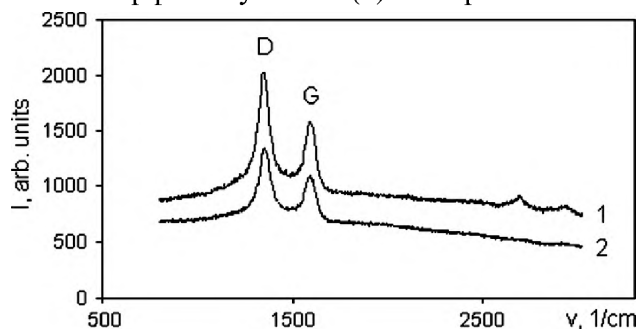


Рисунок 4 - Спектры Рамана нанокompозита $C_{99.5}-10\text{ масс.}\% \text{ Fe}$, типичные для аморфного углерода: 1 – высокотвердая фаза с "глобулярным рельефом"; 2 – серая фаза "основа"

Таким образом, полученный углеродный нанокompозит на основе $C_{99.5}-10\%\text{Fe}$, является аморфным, подобным стекловидному углероду, содержащим сверхтвердые частицы. При этом его твердость является изотропной, то есть одинаково высокой во всех направлениях.

Полученные результаты представляют интерес в связи с сообщением ученых из Геофизической Лаборатории Карнеги (США) о новой аллотропной форме супертвердого углерода – аморфном алмазе [5], имеющем потенциальное преимущество перед обычным алмазом – его твердость также является изотропной, то есть одинаковой во всех направлениях, в отличие от обычного алмаза, для которого ее величина зависит от направления в кристаллической решетке.

- [1] О.П. Черногорова, Е.И. Дроздова, В.М.Блинов, Н.А. Бульенков. Российские нанотехнологии **3** (5–6) 150 (2008).
- [2] Г.П.Окатова, Н.А.Свидуневич, Д.В.Куис, В.С.Урбанович, В.М.Ойченко, Ф.П.Корженевский. Известия высших учебных заведений, сер. «Химия и химическая технология» **53** (10) 90 (2010).
- [3] 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.
- [4] М.Е.Компан, Д.С.Крылов, В.В.Соколов. Физика и техника полупроводников **45** (3) 316 (2011).
- [5] Carnegie Institution for Science. News. New form of superhard carbon observed. [Электронный ресурс]. USA, Washington. 11.10.2011 (<http://www.carnegiescience.edu>).