

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЫСОКОТВЕРДОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

В.С.Урбанович¹, Д.В. Куис², Г.П. Окатова²,
Н.А. Свидунович², В.М. Ойченко³

¹ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
г. Минск, Беларусь; urban@ifftp.bas-net.by

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

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

Методом спекания под высоким давлением из недорогой, не содержащей фуллеренов, экстрагированной фуллереновой сажи (ЭФС) с добавлением 10% Fe получены образцы высокотвердого аморфно-нанокристаллического композита. Материал на ~90% состоит из сплошной углеродной фазы с аморфной составляющей и кристаллитами сверхтвердой фазы различной степени дисперсности и морфологии и содержит не более 7–10% фазы на основе Fe. Микротвердость включений сверхтвердой фазы достигает 107 ГПа, фазы на основе Fe составляет 9,2–10,8 ГПа. Удельный вес высокотвердого углеродного композита равен 2,14–2,18 г/см³ [1].

Спеканием под высоким давлением 4 ГПа фуллереновой сажи после исчерпывающей экстракции из нее фуллеренов с добавлением 10% карбонильного железа получены образцы углеродного нанокompозита с включениями сверхтвердой фазы (рис. 1).

Впервые о получении высокотвердого композита состава C–10% Fe из вышеуказанных компонентов спеканием под высоким давлением нами сообщалось в [2]. Однако было

ошибочно указано, что в качестве исходной использовалась фуллереновая сажа, обогащенная фуллеренами.

Микротвердость включений сверхтвердой фазы (рис. 1,б) достигает 107 ГПа, фазы-основы – до 14.6 ГПа, частиц на основе Fe – 9,2–10,8 ГПа. Наноккомпозит имеет удельный вес 2,14–2,18 г/см³ и характерный стекловидный излом [1].

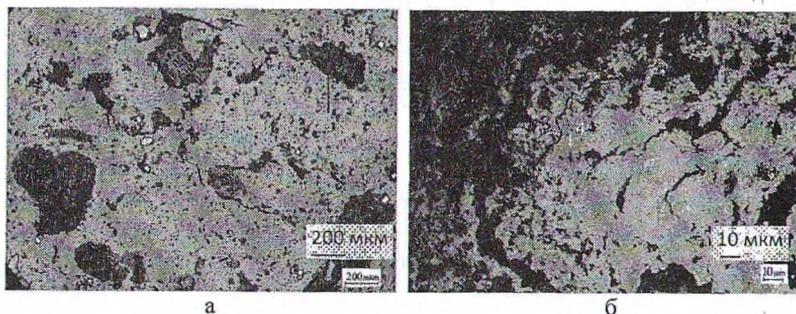


Рис. 1. Микроструктура наноккомпозита состава 90% С (ЭФС) – 10%Fe: а – общий вид, б – частица сверхтвердой фазы с рельефом "зигзаг крапчатый", $H_v \sim 107$ ГПа; а – $\times 50$, б – $\times 1000$

Методами световой и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгено-спектрального 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 включения дисперсных частиц карбидов железа.

Поверхность излома связующей серой фазы "основа" (СЭМ) (рис. 2, а) почти гладкая, имеет вид, характерный для стеклообразного аморфного углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только "аморфное гало".

Поверхность частиц сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом с повышением разрешения оказывается в свою очередь состоящей из более мелких "глобул", спаянных между собой (рис. 3, б). Микрорентгеноспектральный анализ показал,

что сверхтвердая фаза с "глобулярным" рельефом состоит из углерода – С (рис. 3, в).

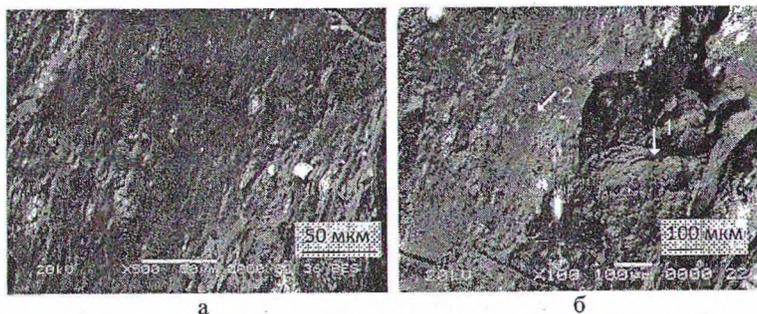


Рис. 2. Поверхность образца композита С–10% Fe в изломе (СЭМ): а, б (по стрелке 2) – серая фаза "основа", гладкая стеклообразная, б – сверхтвердая фаза с "глобулярным" рельефом (по стрелке 1)

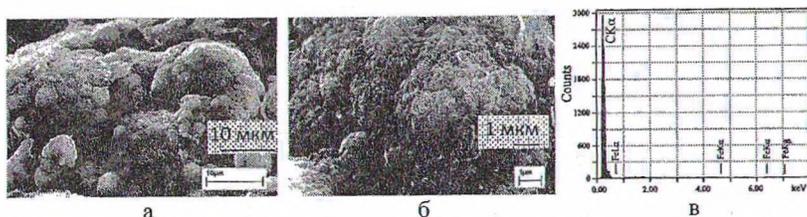


Рис. 3. Поверхность частицы сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом в изломе образца С–10% Fe, СЭМ (а, б), результаты EDX анализа (в) с площади изображения на (а)

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

Сложный дифракционный профиль нанокompозита С–10% Fe в интервале углов $2\theta \approx 19\text{--}31^\circ$ 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 C-10% Fe является рентгеноаморфно-нанокристаллической.

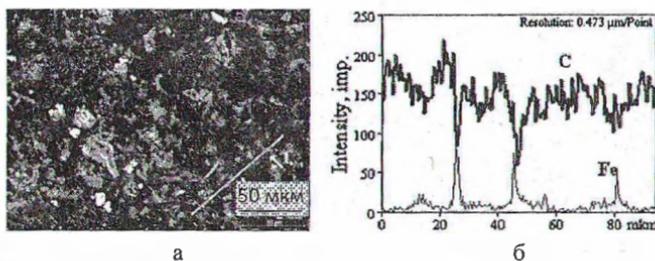


Рис. 4. Поверхность серой фазы "основа" в изломе образца C-10% Fe (а), результаты EDX анализа (б) при сканировании по линии изображения (на рис. а, по стрелке 1)

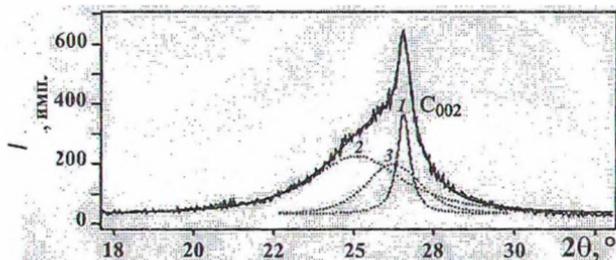


Рис. 5. Дифрактограмма нанокompозита C-10% Fe с разложением профиля на синглеты 1, 2, 3

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. 6, а); 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.

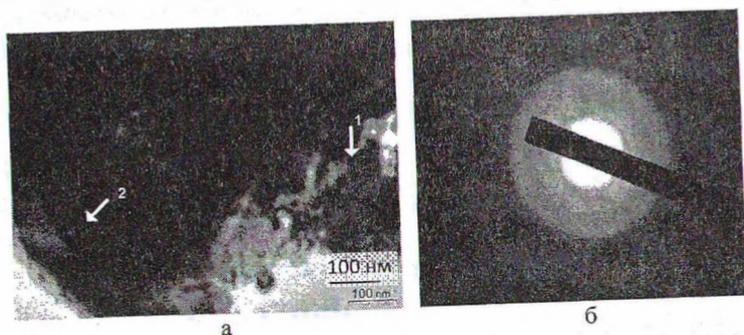


Рис. 6. Результаты исследования в ПЭМ нанокompозита $C_{3fc}-10 \text{ мас. \% Fe}$: а – тонкая структура, по стрелке 1 – нанокристаллический участок, по стрелке 2 – аморфный; б – картина дифракции с аморфного участка (рис. а, по стрелке 2)

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

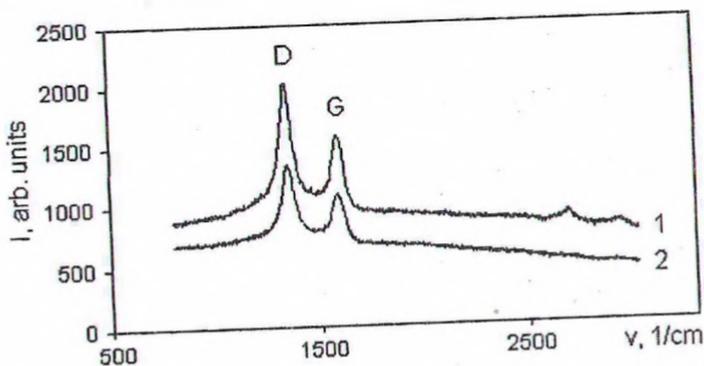


Рис. 7. Спектры Рамана нанокompозита $C_{3fc}-10 \text{ мас. \% Fe}$, типичные для аморфного углерода: 1 – высокотвердая фаза с "глобулярным рельефом"; 2 – серая фаза "основа"

Таким образом, полученный углеродный нанокompозит на основе С-10% Fe, является аморфным, подобным стекловидному углероду, содержит сверхтвердые частицы. Его твердость является изотропной — т. е. одинаково высокой во всех направлениях.

Литература

24. В.С.Урбанович, В.Д. Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович, В.М. Ойченко, Л.В. Баран. Тез. 8-ой Междунар. конф. "Углерод: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, Технология". Моск. обл., Троицк. 25–28 сент., 2012 (Троицк: Трoвант, 2012). С. 500.

25. Образование сверхтвердой фазы из нанодисперсного углерода в композите Fe-C при высоких давлениях и температурах / В.С. Урбанович, Д.В. Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович, В.М. Ойченко // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. Минск: Изд. центр БГУ, 2011. С.122-127.

26. Компан М.Е., Крылов Д.С., Соколов В.В. Комбинационное рассеяние света в самоформирующемся нанопористом углероде на основе карбида кремния // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, вып. 3. С. 316–321.

**PECULIARITIES OF STRUCTURE FORMATION
OF AMORPHOUS-NANOCRYSTALLINE COMPOSITE
WITH HIGH HARDNESS BASED ON NANOCARBON
AT HIGH PRESSURE**

¹Urbanovich V.S., ²Kuis D.V., ²Okatova G.P., ²Svidunovich N.A.,
³Oichenko V.M.

¹SSPA Scientific-Practical Materials Research Centre,
Minsk, Belarus

²BSTU, Minsk, Belarus

³Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

The samples of amorphously-nanocrystalline composite are obtained by high pressure sintering at 4 GPa from fullerene soot, after exhaustive extraction of it fullerenes, with additive of 10% Fe. The obtained composite on ~90 % is one continuous carbon phase with an amorphous basis and crystallites of superhard phase with various degree of dispersion and morphology and consist of 7–10% particles on the basis of Fe. Microhardness of superhard phase is up to 107 GPa, and basis phase up to 14.6 GPa. The composite has specific gravity of 2.14–2.18 g/cm³ and characteristic glassy fracture.