

**ОБРАЗОВАНИЕ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ ИЗ
НАНОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА В КОМПОЗИТЕ Fe-C
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

**В.С. Урбанович¹, Д.В. Куис², Г.П. Окатова²,
Н.А. Свидуневич², В.М. Ойченко³**

¹ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск,
Беларусь; e-mail: urban@ifttp.bas-net.by

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

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

Ранее нами было показано, что в условиях высоких давлений – 4–5 ГПа и температур – 950–1200 °С образование сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы серого цвета в Fe-C нанокомпозите происходит не только из фуллеренов [1, 2], но и из других, более дешевых нанодисперсных углеродных материалов – фуллереносодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни [3]. В основе идеи о возможности замены фуллеренов на другие наноуглеродные материалы появилось 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 конструкционных материалов этого класса.

При исследовании полученного нанокомпозита установлен ряд характерных структурных особенностей и отличительных свойств серой фазы:

– все образцы содержат четыре основных типа такой серой фазы с различной микроструктурой (рис.1):

- связующая серая фаза «основа», с микротвердостью по Виккерсу до 78 ГПа, которая хорошо шлифуется и полируется алмазной пастой;

- «камневидная» серая фаза с микротвердостью более 30 ГПа, без следов шлифования-полирования, со сглаженным рельефом, отпечатки после индентирования почти не видны;

- серая фаза с рельефом «зигзаг», без следов шлифования-полирования с волнистым рельефом и дисперсными включениями, с микротвердостью до 80–89 ГПа, отпечатки после индентирования почти не видны;

- «гладкая темно-серая фаза» с огранкой или округлая, с микротвердостью до 36–64 ГПа;

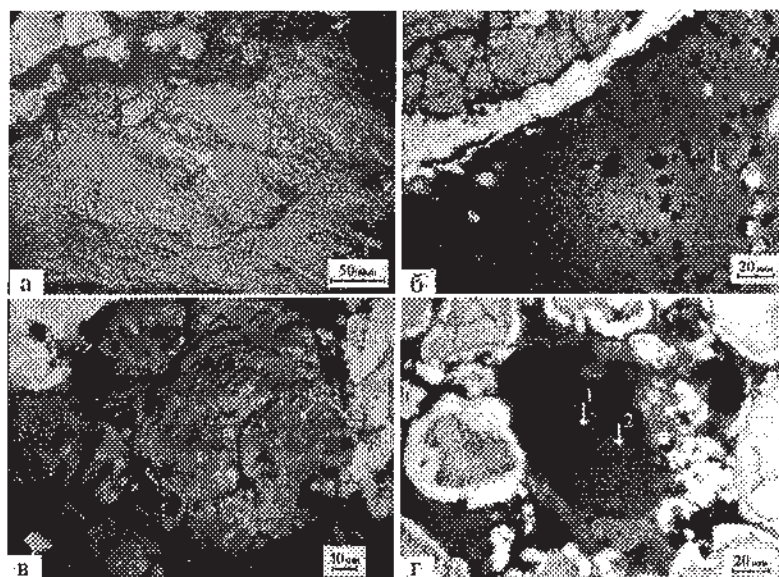


Рис. 1. Морфология серой фазы в образцах – 90 %
карбонильного Fe + 10 % наноуглерода:

а – серая фаза «камневидная» – многостенные нанотрубки, отпечатки вида $\diamond$ практически не видны, $H_v > 30$ ГПа;

б – серая фаза «основа» – фуллереновая сажа, отпечатки вида $\oplus$ $H_m = 78$ ГПа;

в – серая фаза с рельефом «зигзаг» – фуллереновая чернь, после нанесения отпечатков на участке по стрелке $\swarrow 1$, при нагрузках $P = 100$ г, $H_m = 28$ ГПа и $P = 200$ г, $H_m = 80$ и 89 ГПа, отпечатков микротвердости на изображении практически не видно, один отпечаток отскочил – съехал с частицы вправо по стрелке $\searrow 2$, изображение сфокусировано на светящийся оптический крест $\oplus$ (по стрелке $\swarrow 1$);

г – «темно-серая фаза, гладкая», – экстракт из фуллереновой сажи, отпечатки вида $\blacklozenge$, $H_m = 36$ и 64 ГПа (по стр. 1, 2)

– по упругим свойствам каждая из выделенных типов сверхтвердых фаз отличается своим особым сопротивлением вдавливанию алмазного индентора при измерении микротвердости: многие отпечатки после их нанесения индентором отсутствуют, в других случаях вместо обычных четырехугольных отпечатков индентора наблюдаются микроизображения либо «светящихся оптических крестов» (рис.1 в по стрелке $\swarrow 1$), либо тонко очерченных крестов $\oplus$ (рис.1 б по стрелке). По размерам диагоналей таких крестообразных отпечатков часто и определялась величина микротвердости;

– морфологически серая фаза «основа» в большинстве образцов играет роль связующей, как если бы она находилась при спекании в жидком состоянии. Это иллюстрируется рис. 2 для образца нанокompозита, полученного из шихты состава 90 мас. % Fe + 10 мас. % фуллереновой сажи.

На основе анализа морфологии серой фазы «основа» нами было сделано предположение, что в процессе консолидации при нагреве под высоким давлением частицы сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы формируются через стадию перехода наноуглеродной составляющей шихты в жидкое состояние.

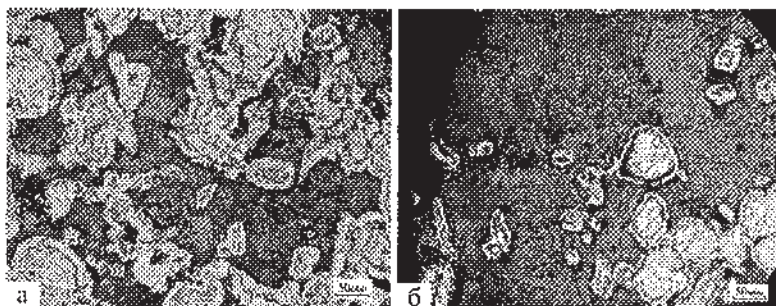


Рис. 2. Морфология серой фазы «основа» в образцах –
90 % Fe +10 % мас. фуллереновой сажи
а – центральная часть образца, б – край образца, царапает стекло

Известно, что повышение дисперсности частиц, зерен, кристаллитов ведет к снижению температур фазовых превращений на диаграммах состояния [4, 5, 6]. Поэтому можно полагать, что в наших условиях высокоэнергетической консолидации нанокристаллического углерода под высоким давлением появление жидкой фазы может происходить за счет смещения границ раздела графит-жидкость-пар-алмаз в область более низких давлений и температур.

Для проверки сделанного предположения были проведены эксперименты с преобладанием наноуглеродной составляющей, с использованием шихты на основе обогащенной фуллереновой сажи с добавкой 10 мас. % Fe. Они показали, что образцы содержат три типа сверхтвердой серой фазы (рис. 3):

1. серая фаза «основа», $H_m \leq 53$ ГПа,
2. с рельефом «зигзаг», $H_m = 30\text{--}80$ ГПа,
3. «гладкая темно-серая фаза» с огранкой.

При этом именно серая фаза «основа» является доминирующей, составляя основу композита.

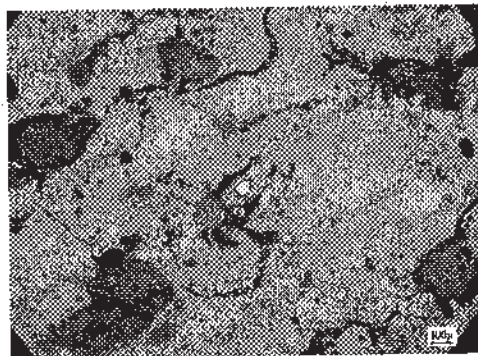


Рис.3. Морфология серой фазы из шихты на основе обогащенной фуллереновой сажи с добавкой 10 мас. % Fe

Полученные результаты могут свидетельствовать в пользу нашего предположения о том, что формирование сверхтвердой алмазоподобной углеродной фазы может происходить в процессе перехода нанодисперсной углеродной составляющей шихты в жидкое состояние. Указанное обстоятельство может быть принято во внимание для управления процессом формирования структуры новых сверхтвердых материалов с использованием недорогих наноуглеродных компонентов – фуллеренсодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни. Последняя фактически является неиспользуемым отходом производства фуллеренов.

Литература

1. Пат. Рос. Федерации. – № 2096321 / В.Г. Бланк, С.Г. Буга, М.Ю. Попов. – 1997.
2. Черногорова, О.П. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением / О.П. Черногорова [и др.] // Рос. нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 5 – 6. – С. 150–157.

3. Окатова, Г.П. Структура и свойства нанокомпозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г.П. Окатова [и др.] // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53, вып. 10. – С. 90–100.
4. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
5. Морохов, И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов [и др.] // УФН. – 1981. – Т. 133, № 4. – С. 653–692.
6. Морохов, И.Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.