<sup>1</sup>Н.А: Свидунович, <sup>1</sup>Г.П. Окатова, <sup>1</sup>Д.В. Куис, <sup>2</sup>В.С. Урбанович, <sup>1</sup>П.В. Рудак, <sup>1</sup>Ю.А. Товстыко

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОУГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет <sup>2</sup>НПЦ по материаловедению НАН Беларуси г. Минск, Беларусь

Of powders carbonyl iron and carbon 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 studded with different research methods.

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 — С нанокомпозите 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 наноуглеродные 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.

При исследовании полученного нанокомпозита установлен ряд характерных структурных особенностей и отличительных свойств серой фазы [2]. При этом, на основе анализа морфологии серой фазы «основа» (рис. 1) 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.

Известно, что повышение дисперсности частиц, зерен, кристаллитов ведет к снижению температур фазовых превращений на диаграммах состояния [3–5]. 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.

Такое предположение о механизме структурообразования особотвердой алмазоподобной углеродной фазы является новым и может быть использовано для управления процессом создания новых материалов.

На основе вышеприведенных предположений были получены опытные образцы композитов из шихты состава 90 % С + 10 % Fe. В качестве исходных компонентов использовали экстрагированную нанодисперсную фуллереновую сажу и порошок карбонильного железа с размером частиц 5-100 мкм.

Использованная нами экстрагированная фуллереновая сажа практически не содержит фуллеренов (по данным фазового анализа  $\sim$  1,5 % C  $_{60}$  и  $\sim$  1,3 % C  $_{70}$ ), т.е. это наноуглерод после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов из продукта электродугового испарения графита. Дифракционная картина экстрагированной фуллереновой сажи с общим размытием и одним пиком графита — рефлекс при  $2\theta = 26,7^{\circ}$  (рис. 2) типична для аморфного углерода с содержанием графита и графитизированных частиц. Для сравнения на рис. 2 приведены дифрактограммы фуллерена (спектр 1) и фуллереновой сажи (спектр 3) с характерными линиями.

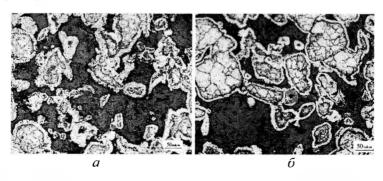


Рис. 1. Морфология серой фазы «основа» в образцах — 90 % Fe + 10 % масс. фуллереновой сажи

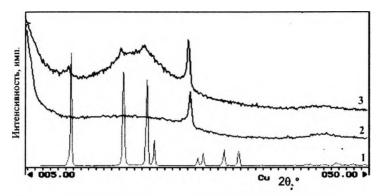


Рис. 2. Сравнительное изображение дифрактограмм порошков наноуглерода: фуллерена  ${}^{\bullet}C_{60}$  (1), экстрагированной фуллереновой сажи (2) и фуллереновой сажи (3)

Для получения наноструктурированного композита использовался высокоэнергетический метод консолидации порошковых материалов — спекание под высоким давлением, позволяющий избежать интенсивной рекристаллизации, приводящей к росту зерна и снижению физико-механических свойств, и сохранить наноструктуру исходных компонентов.

Прессованные заготовки в виде дисков диаметром 10–11 мм и высотой 4–5 мм спекали при давлениях 4–5 ГПа в устройствах высокого давления типа наковальни с углублениями со ступенчатой рабочей поверхностью. Задание и контроль параметров процесса спекания производились с помощью персонального компьютера.

Данные по составу и технологии подготовки образцов приведены в табл. На рис. 3 представлены дифрактограммы исходного порошка экстрагированной фуллереновой сажи и спеченного образца.

Табл. Составы, режимы спекания и плотность полученных образцов композита на основе наноуглеродных материалов с добавками железа

№ шихты	Состав	№ обр.	<i>P</i> , ГПа	T <sub>cn</sub> , °C	Время, с	р, г/см3
XXII	90 % экстраги- рованной фул- лереновой сажи +10 % Fe	Эфс-15	4,0	1200	120	2,14
		Эфс-16	4,0	1500	120	2,18
		Эфс-17	4,0	1500	43	2,18
		Эфс-18	4,0	1500	30	2,15

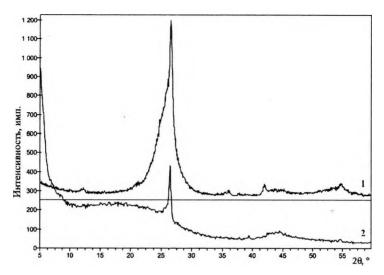


Рис. 3. Сравнительное изображение дифрактограмм и образца ЭФС-15 нанокомпозита из экстрагированной фуллереновой сажи и 10 масс. % Fe (1) и порошка экстрагированной фуллереновой сажи (2)

Полученные образцы нанокомпозитов исследовались методами световой и электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа и измерения микротвердости.

В результате исследования микроструктуры было установлено, что образцы, спеченные на основе экстрагированной фуллереновой сажи (90 масс. %  $C_{\rm spc}$  + 10 масс. % Fe) представляют собой сплошную особотвердую углеродную серую фазу, содержащую ряд ее модификаций различных оттенков (рис. 4). Образцы композита C – Fe не имеют зеренной структуры — ни до, ни после травления она не выявлена, что характерно для аморфного состояния. Полученный высокотвердый углеродный нанокомпозит является суперлегким — его удельный вес находится в пределах 2,14—2,18 г/см<sup>3</sup>.

Эксперименты с использованием шихты на основе экстрагированной фуллереновой сажи с содержанием 10 % Fe в шихте, показали, что спеченные образцы состоят из серой фазы 4-х модификаций (рис. 4):

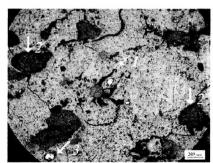
- в подавляющем количестве это связующая серая «фаза — основа» (по стрелке ', I), составляющая основу композита; микротвердость «фазы — основы» 7.3-14,64 ГПа.

- включения супертвердых частиц (по стрелке \$, 2), без следов шлифования, полирования, с различной морфологией поверхности рельефы «зигзаг» и «крапчатый» с микротвердостью Нµ до 107 ГПа;
- в очень малом количестве не более  $\sim 2-3$  % встречаются частицы белого цвета на основе Fe (по стр. ', 3), которые имеют очень высокую для Fe микротвердость 9,2-10,8 ГПа;
- «гладкая темно-серая фаза» с огранкой или округлая (немного частиц), с микротвердостью до 36 ГПа (по стрелке \*, 4).

При исследовании в сканирующем электронном микроскопе полученного нанокомпозита установлен ряд характерных и неожиданных структурных особенностей и отличительных свойств серой фазы.

Поверхность супертвердых частиц, названная «рельефом «зигзаг», «крапчатая», «зигзаг, крапчатая»» оказалась составленной из сросшихся в разной степени «шаровидных» частиц разной морфологии и размеров (рис. 5) в зависимости от температуры и времени спекания; при уменьшенном увеличении и низком разрешении светового микроскопа такой рельеф и создает характерные «зигзаги» и «крапчатость».

В публикации [6] «Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование» приведены модели стеклоуглерода, состоящего из графитоподобных  $sp^2$ -фрагментов и стеклоуглерода, состоящего из фуллереноподобных  $sp^2$ -фрагментов, очень похожи на вид поверхности с рельефом «зигзаг, крапчатая» частиц серой фазы, полученных в образцах нанокомпозита 90 % C-10 % Fe на основе наноуглеродного материала — экстрагированная фуллереновая сажа. Согласно одной из моделей, стеклоуглерод имеет глобулярную структуру.



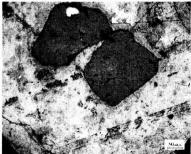


Рис. 4. Микроструктура образца Эфс-17 из шихты на основе экстрагированной фуллереновой сажи, P = 4  $\Gamma\Pi$ a,  $T_{\rm en}$  = 1200 °C, время спекания — 43 с

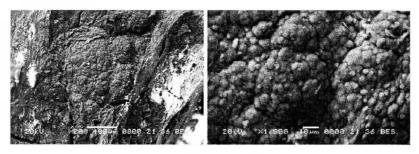


Рис. 5. Фрактограмма частицы серой фазы с рельефом «зигзаг, крапчатая» в сканирующем электронном микроскопе с излома образца Эфс-17 из шихты на основе экстрагированной фуллереновой сажи с добавкой 10 масс. % Fe P=4 ГПа,  $T_{\rm re}=1200$  °C, время спекания — 43 с

Таким образом, «шаровидное», теперь можно назвать глобулярное строение составляющих поверхность супертвердых частиц с «рельефом «зигзаг», «крапчатая», «зигзаг, крапчатая»» полученных нами образцов композита C — Fe находится в согласии с моделью глобулярной структуры стеклоуглерода [6].

Вид серой фазы-основы в сканирующем электронном микроскопе почти гладкий, характерный для застывшей аморфной жидкости (рис. 4, a); это согласуется с [7], что поверхность разрушения аморфных материалов при растяжении становится гладкой.

Исследованием изломов образцов композита C — Fe в световом микроскопе (рис. 6,  $\delta$ ) выявлен изменяющийся рельеф с характерными особенностями в виде речных и ручьистых узоров, ступенек, гребней, шероховатостей на разных участках и др. проявлений, присущих поверхностям разрушения аморфных материалов при растяжении [7–9].

Таким образом, в дополнение к отсутствию зеренной структуры вид поверхности излома серой фазы-основы является еще одним из аргументов в пользу подтверждения ее аморфного состояния. Однако для окончательного вывода изучение необходимо дополнить проведением исследования методом просвечивающей электронной микроскопии и электронографии.

Элементный микрорентгеноспектральный анализ показал, что супертвердые частицы полученного композита С – Fe состоят из С, фазаоснова состоит из С с включениями Fe от 1,8 до 7–10 масс. % при анализе по площади. Расположено Fe в серой фазе-основа достаточно рав-

номерно в виде дисперсно распределенных частиц различного размера (микрорентгеноспектральный анализ при сканировании по линии — рис. 7, б). Следовательно, содержание Fe (порядка 7–10 %) в изломе серой фазы-основа близко к положенному в шихту — 10 % и расположено оно достаточно равномерно в виде дисперсно распределенных частиц в серой фазе-основа.

При этом определено, что в центре больших супертвердых частиц располагаются частицы Fe, т.е. возможно добавка 10 % Fe явилась катализатором этого процесса.

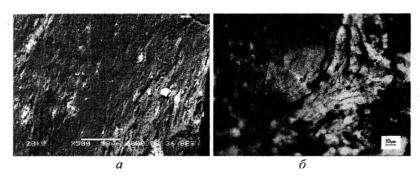


Рис. 6. Фрактограммы поверхности серой фазы-основы в изломе a — в сканирующем микроскопе,  $\theta$  — в световом микроскопе

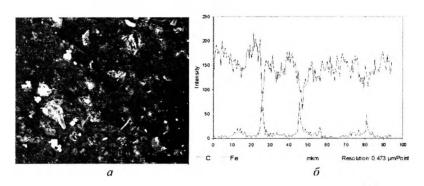


Рис. 7. Фрактограмма поверхности супертвердой частицы — серой фазы с «глобулярным» рельефом в изломе образца Эфс-16 в сканирующем электронном микроскопе (a), результаты EDX анализа ( $\delta$ ) сканировании по линии изображения (a)

Анализ результатов рентгенодифрактометрического исследования композита с преобладанием С (90 %) показал, что:

- как было нами ранее установлено характерное «гало» в интервале углов  $2\theta = 22-32^{\circ}$  на дифрактограмме нанодисперсного композита 90 % Fe 10% С является признаком наличия супертвердой фазы, однако «гало» в этом композите было небольшой интенсивности;
- в образцах нанодисперсного композита 90% C 10% Fe состоящего на  $\sim 90\%$  из особотвердой углеродной серой фазы на дифрактограммах в интервале углов  $20 \approx 20 32^\circ$  находятся самые интенсивные линии спектров сложного профиля; различие в профиле и интенсивности линий определяется параметрами технологии спекания (рис. 8);
- совмещение изображений дифрактограмм нанодисперсных композитов 90 % Fe 10 % C и 90 % C 10 % Fe показало, что характерное «гало» нанокомпозита Fe C с супертвердой фазой совпадает по положению с самыми интенсивными линиями сложного профиля с пиком (002) практически углеродного нанокомпозита C Fe;
- разложение сложного дифракционного профиля с пиком (002) на отдельные линии-синглеты показало, что этот профиль содержит несколько наложенных рентгеновских линий с широкими «гало», типичными для аморфных (нанокристалличских) фаз;
- проведенный по линиям-синглетам расчет параметров тонкой структуры показал, что размер кристаллитов образцов практически углеродного нанокомпозита находится в пределах 1,4–16,3 нм;
- по данным авторов [10, 11] получается, что группа с размером кристаллитов 2,5–14,5 нм является нанокристаллической и представ-

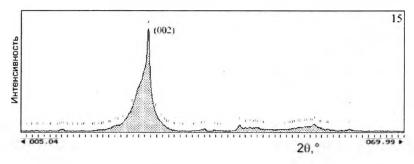


Рис. 8. Дифрактограмма образца нанокомпозита (90 %) С — экстрагированной фуллереновой сажи — 10 масс. % Fe, образец Эфс-15 в интервале углов  $2\theta = 5-70^{\circ}$ 

лена сверхтвердыми частицами с рельефом, имеющим глобулярную структуру; группа с размером кристаллитов 1,3–2,0 нм является аморфной, такое микростроение имеет сверхтвердая серая «фаза – основа».

Полученные результаты по состоянию нанокомпозиционного материала на основе C – Fe из недорогой, несодержащей фуллеренов экстрагированной фуллереновой сажи согласуются с данными авторов [12], которые установили, что структура углеродных частиц, полученных из фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  после компактирования КМ при 1200–1400 °C под давлением 5 ГПа, является рентгеноаморфной: ее типичный рентгеновский профиль представляет собой широкий максимум с центром тяжести, соответствующим межплоскостному расстоянию d=3,44 Å и находится в интервале углов  $2\theta\approx 20$ –30°. Межслоевые интервалы в таких фазах, которые были определены согласно положениям центров тяжести размытых пиков Брэгга в X-гау дифракции, были 3,4–3,6 Å.

Анализ дифрактограмм образцов нанодисперсного композита 90% C - 10% Fe показал, что в профиле их дифракционных спектров содержатся линии с таким же положением центров тяжести, как приведено в [12], и приходятся они как раз на выделенные широкие «гало» линий-синглетов.

Таким образом, полученный нами нанокомпозиционный материал на основе С — Fe из недорогой, несодержащей фуллеренов, нанодисперсной экстрагированной фуллереновой сажи с добавлением 10 % Fe, на ~ 90 % является одной сплошной углеродной фазой с нанокристаллитами различной степени дисперсности и морфологии и аморфной составляющей. Микротвердость включений супертвердых частиц — до 107 ГПа.

## Список использованных источников

- 1. Окатова, Г.П. Структура и свойства нанокомпозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович, Д.В. Куис, В.С. Урбанович, В.И. Ойченко, А.П. Корженевский // Российский журнал Химия и химическая технология. Раздел Химическая технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90–100.
- 2. Урбанович, В.С. Образование сверхтвердой фазы из нанодисперсного углерода в композите Fe С при высоких давлениях и температурах / В.С. Урбанович, Д.В. Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович, В.И. Ойченко // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. Минск: Изд. центр БГУ, 2011. С. 122–127.

- 3. Морохов, И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петинов, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин // УФН, 1981. Т. 133. № 4. С. 653–692.
- 4. Морохов, И. Д. Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
- 5. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик М.: Атомиздат, 1977. 264 с.
- 6. Беленков, Е.А. Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование / Е.А. Беленков, В.В. Ивановская, А.Л. Ивановский // Научное издание УрО РАН, 2008. 165 с.
- 7. Разрушение. Т. 7 Разрушение неметаллов и композитных материалов. Ч. I Неорганические материалы (стекла, горные породы, композиты, керамики, лед) / пер. с анг. / под ред. Ю.Н. Работнова. М.: МИР, 1976. 634 с.
- 8. Гордеева, Т.А. Анализ изломов при оценке надежности материалов / Т.А. Гордеева, И.П. Жегина. М.: Машиностроение, 1978. 200 с.
- 9. Макклинток, Ф. Деформация и разрушение материалов / Ф. Макклинток, А. Аргон. М.: Изд. Мир, 1970. 443 с.
- 10. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 416 с.
- 11. Григорянц, А.И., Методы поверхностной лазерной обработки / А.И. Григорянц, А.Н. Сафонов. М.: Высшая школа, 1987. 191 с.
- 12. 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, Е.И. Дроздова, В.М. Блинов, Н.А. Бульенков // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5-6. С. 150–157.