



The mechanism of structure formation in super-solid carbon phase in nanocomposite on the basis of iron and nano-disperse carbon, which can be used at development of technology and composition of creation of new materials using inexpensive nano-carbon materials is offered.

Д. В. КУИС, Н. А. СВИДУНОВИЧ, Г. П. ОКАТОВА, БГТУ,
В. С. УРБАНОВИЧ, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
В. М. ОЙЧЕНКО, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН

УДК 621.74

О МЕХАНИЗМЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ОСОБО ТВЕРДОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ В НАНОКОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И НАНОДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА

В последнее десятилетие авторами проводились работы в направлении поиска путей создания композитного материала на основе Fe-C инструментального назначения с использованием нанокремниевых добавок и нанотехнологий. В работе изучалась возможность замены дорогостоящих фуллеренов, используемых рядом авторов, на более дешевые нанокремниевые материалы.

В результате проведения комплекса работ были получены образцы нанокремниевых материалов на основе Fe-C с включениями частиц особо твердой (H_{μ} от 10 до >30 ГПа), с высокой упругостью алмазоподобной углеродной фазы и железо-углеродной матрицей высокой твердости (H_{μ} 5–11 ГПа). Макротвердость образцов нанокремниевых материалов находится в пределах 60–90 HRC. Основа композита всех образцов имеет наноструктурное состояние – размер кристаллитов ~ 10 –40 нм. Для получения наноструктурированного композита использовали высокоэнергетический метод консолидации порошковых материалов – спекание под высоким давлением и нанокремниевые добавки – фуллереносодержащую сажу, многостенные нанотрубки, экстракт фуллереносодержащей сажи, фуллереновую чернь и частицы ультрадисперсного алмаза (УДА). Для сравнения как эталонные в тех же условиях были изготовлены образцы с введением фуллеренов C_{60} , C_{70} , одностенных нанотрубок, углеродных микрочастиц размером 3, 4, 9 мкм и стандартного графита. В качестве железной основы использовали порошок карбонильного железа. Соотношение Fe: C составляло 97–90: 3–10 мас.%. Особо твердую фазу содержат все изготовленные с нанокремниевыми добавками образцы. Размеры, форма и количество сверхтвердой фазы различны и опре-

деляются, кроме состояния исходных компонентов, составом и технологией препарирования шихты, параметрами режимов компактирования [1].

Полученные результаты позволяют заключить, что в условиях применения высокоэнергетического метода консолидации нанопорошков образование «сверхупругих и твердых углеродных частиц» в Fe-C-нанокремниевых материалах происходит не только из фуллеренов, но и из других более дешевых, чем дорогостоящие фуллерены, нанокремниевых добавок: фуллереновой сажи, многостенных нанотрубок и др.

При анализе микроструктуры всех изготовленных в 2006–2009 гг. образцов оказалось, что можно выделить четыре основных типа серой фазы (рис. 1, 2):

- серая фаза «камневидная», без следов шлифования-полирования, со сглаженным рельефом;
- серая фаза «основа», шлифуется и полируется;
- серая фаза с рельефом «зигзаг», без следов шлифования-полирования с волнистым рельефом и дисперсными включениями;
- «темно-серая фаза, гладкая», с огранкой или округлая.

Каждая из морфологий фаз отличается своим особым сопротивлением вдавливанию алмазного индентора при измерении микротвердости (рис. 1): при замерах микротвердости многие отпечатки после их нанесения индентором отсутствуют (рис. 1, а), в других случаях вместо обычных четырехугольных отпечатков индентора (рис. 1, з) наблюдаются микроизображения либо «светящихся оптических крестов» (рис. 1, б, по стрелке), либо тонко очерченных крестов (см. рис. 1, в, по стрелке 1). По размерам этих крестов часто и определялись диагонали отпечатков.

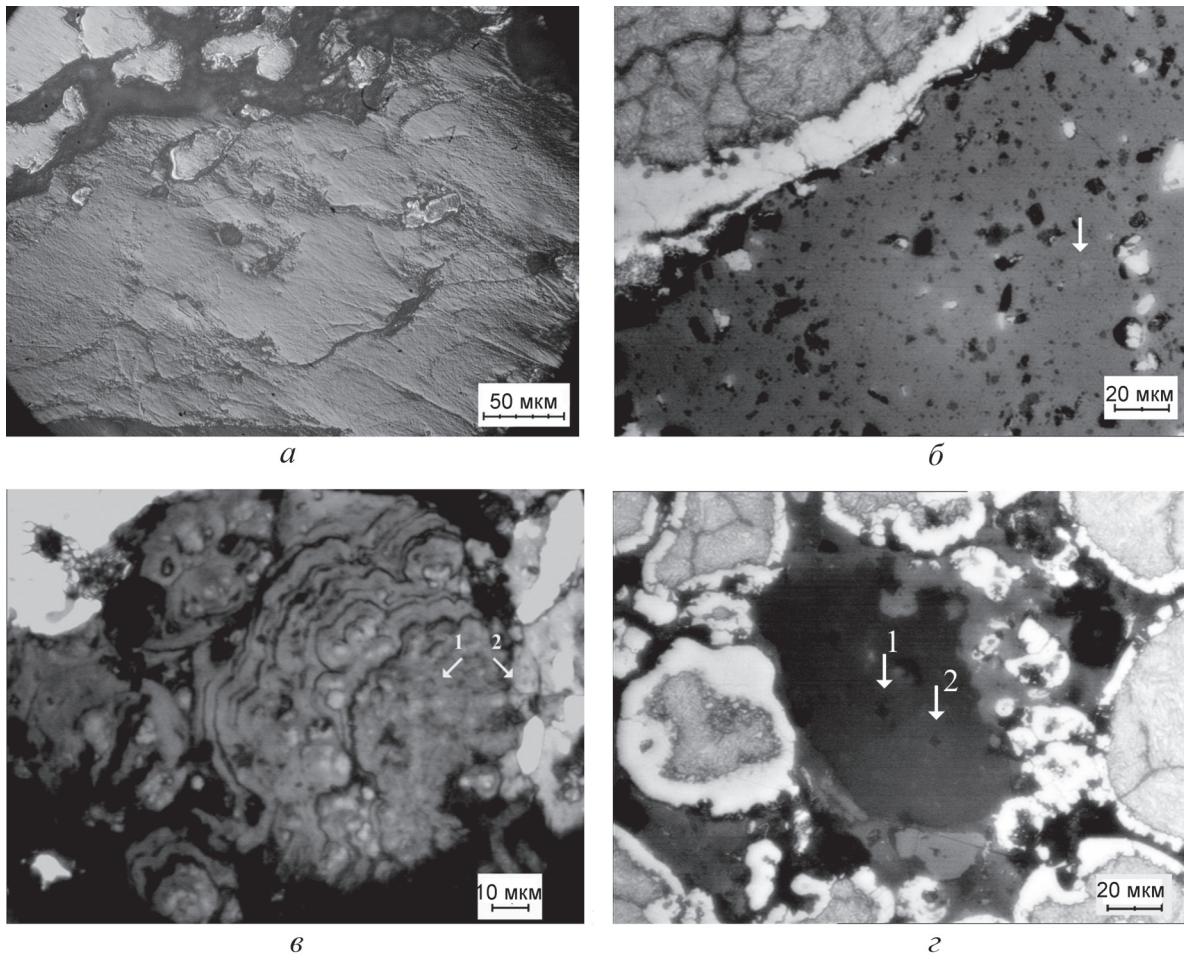


Рис. 1. Морфология серой фазы в образцах – 90% карбонильного Fe: *а* – серая фаза «камневидная» – 10% многостенных нанотрубок, отпечатки \blacklozenge , на изображении практически не видны, $H_{\mu} > 30$ ГПа; *б* – серая фаза «основа» 10% фуллереновой сажи, отпечатки \blacklozenge , $H_{\mu} = 77,91$ ГПа; *в* – серая фаза с рельефом «зигзаг» – 10% фуллереновой сажи, после нанесения отпечатков на участке по стрелке 1, при нагрузках $P = 100$ г, $H_{\mu} = 28,28$ ГПа и $P = 200$ г, $H_{\mu} = 80,85$ и $89,21$ ГПа, отпечатков микротвердости на изображении практически не видно, один отпечаток отскочил – съехал с частицы вправо по стрелке 2, изображение сфокусировано на светящийся оптический крест (по стрелке 1); *г* – «темно-серая фаза, гладкая», отпечатки \blacklozenge , $H_{\mu} = 35,81$, $64,33$ ГПа (по стрелкам 1, 2)

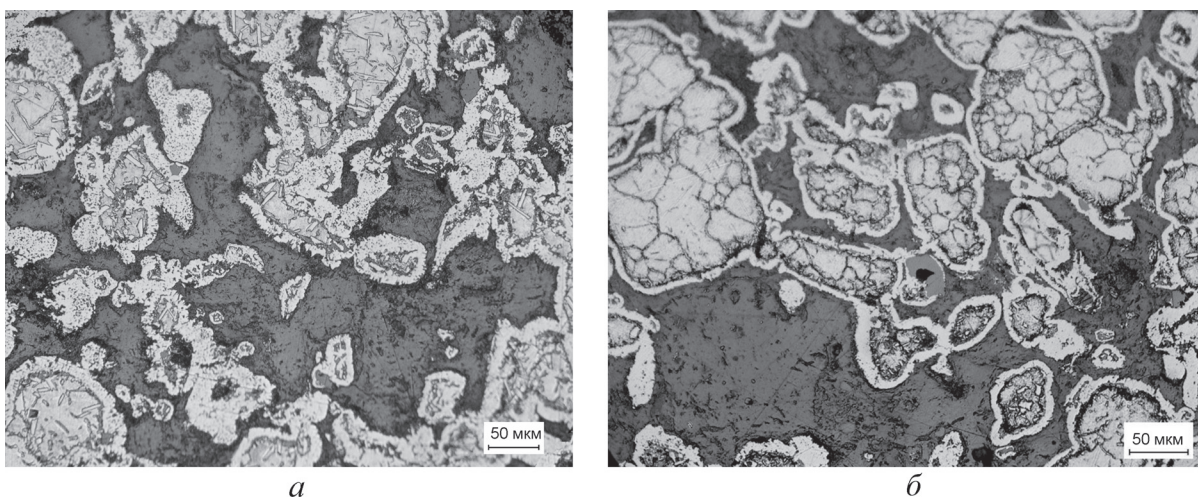


Рис. 2. Морфология серой фазы «основа» в образцах – 90 % Fe + 10% фуллереновой сажи

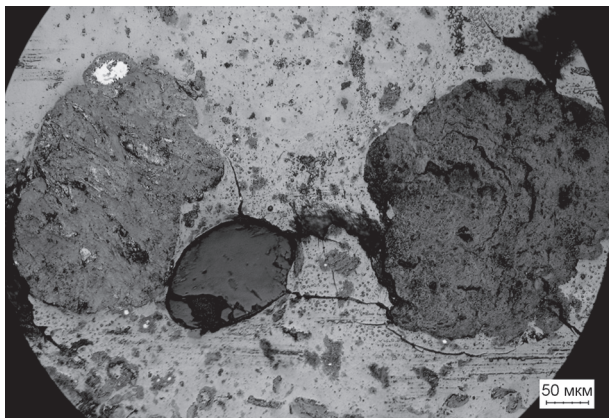


Рис. 3. Морфология частиц и «основы» серой фазы в образце – 90% фуллереновой сажи + 10% карбонильного Fe

При анализе микроструктуры всех образцов оказалось, что в большинстве из них главная особенность морфологии серой фазы «основа» заключается в том, что частицы железной основы как бы вставлены в эту серую фазу, как если бы серая фаза находилась при спекании в жидком состоянии. Это иллюстрируется морфологией серой фазы «основа» в микроструктуре образцов на рис. 2.

По результатам анализа микроструктуры всех изготовленных в 2006–2009 гг. образцов высказана гипотеза, что частицы особо твердой алмазоподобной углеродной фазы формируются через стадию перехода наноуглеродной составляющей шихты в жидкое состояние при спекании методом высокоэнергетической консолидации.

Почему стало возможным это жидкое состояние углерода при спекании наших образцов? Спекание наших образцов по отработанной технологии высокоэнергетической консолидации порошковых материалов проводилось при высоких давлениях – 4 и 5 ГПа, что находится на пределе для области существования жидкой фазы по фазовой диаграмме углерода, а температуры спекания – от 950 до 1200 °С ниже, чем по диаграмме в интервале 4000–5000 К.

Однако известно, что повышение дисперсности частиц, зерен, кристаллитов ведет к снижению температур фазовых превращений [2, 3]. В результате можно предположить, что в условиях высокоэнергетической консолидации нанокристаллического углерода возможен сдвиг границ раздела графит-жидкость-пар-алмаз в направлении снижения температур и давлений.

Следовательно, примененные в наших условиях высокоэнергетической консолидации нанокристаллического углерода под высоким давлением – 4, 5 ГПа и нанодисперсность частиц углерода возможно и обеспечивают условия образования жидкой углеродной фазы в процессе высокоэнергетической консолидации при температурах от 950 до 1200 °С, т. е. соответственно от 1223 до 1473 К.

Такое предположение о механизме структурообразования особо твердой алмазоподобной углеродной фазы является новым и может быть использовано для управления процессом создания новых материалов. На основе этих выводов и было проведено первое опытное изготовление образцов с обратным соотношением исходных компонентов – 90% фуллереновой сажи + 10% Fe. В результате получены образцы композита с тремя основными типами серой фазы: с рельефом «зигзаг», «темно-серая фаза, гладкая» с огранкой и серая фаза «основа», причем именно последняя фаза является основой композита и ее в композите больше всего (рис.3).

Первые полученные результаты эксперимента, исходя из предположения о механизме структурообразования особотвердой алмазоподобной углеродной фазы, позволяют использовать его при разработке технологии и составов создания новых материалов с использованием недорогих наноуглеродных материалов – фуллереносодержащей сажи, многостенных нанотрубок, фуллереновой черни (последняя фактически неиспользуемый отход производства фуллеренов).

Литература

1. Окатова Г. П., Свидинович Н. А., Куис Д. В. и др. Структура и свойства нанокompозита на основе железа и нанодисперсного углерода // Сб. тез. докл. 6-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: г. Троицк Московской области, ФГУ ТИСНУМ. 28–30 октября 2009 г. г. Троицк Московской области: Изд-во «Трoвант», 2009. С. 183.
2. Морохов И. Д., Трусoв Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
3. Морохов И. Д., Петинoв В. И., Трусoв Л. И., Петрунин В. Ф. Структура и свойства малых металлических частиц // УФН. 1981. Т. 133. № 4. С. 653–692.