

05

Керамический нанокompозит с повышенной твердостью на основе корунда, модифицированного углеродом

© О.В. Пономарев^{1,2}, М.Ю. Попов^{1,2,3}, Е.В. Тюкалова^{1,2},
В.Д. Бланк^{1,2,3}

¹ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва, Троицк

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Московская область

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва

E-mail: oleg.ponomarev@phystech.edu

Поступило в Редакцию 26 ноября 2015 г.

Приводятся результаты исследования влияния модификации границ зерен наноструктурированного корунда углеродными нанокластерами на твердость нанокompозита. Обнаружен эффект увеличения твердости нанокompозита до 28 ГПа, что существенно превышает твердость монокристаллического корунда в любой из кристаллографических плоскостей (23 ГПа). Наличие углерода по границам зерен в полученном нанокompозите обусловлено тем, что он спекался из кластеров, состоящих из нанозерен корунда, покрытых единичными слоями C₆₀. Исследование структуры образцов проводилось методами просвечивающей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света, а измерение твердости — с помощью индентирования и склерометрии.

Размер зерна материала существенно влияет на его механические свойства. На сегодняшний день существует множество доказательств того, что большой размер зерна (более 2 μm) является причиной спонтанных микротрещин, плохих механических свойств, в частности низкой износостойкости [1–3]. В связи с этим ведутся работы по снижению размера зерна в керамических материалах на основе корунда до субмикронного или нанометрового уровня [4].

Переход к наноразмерному состоянию увеличивает удельную поверхность материала, при этом масса материала остается неизменной, а его объем уменьшается благодаря снижению пористости. С точки

зрения физико-химических процессов, которые могут происходить с материалом, возрастает удельная реакционная способность, называемая также активностью вещества. Наноструктурирование также позволяет получить, например, такие материалы, как сверхрешетки, твердость которых благодаря их структуре превышает 50 ГПа [5].

Для ограничения роста зерна также можно использовать другие вещества в качестве модифицирующей добавки. Данной проблеме посвящено большое число работ, в которых сообщается о попытках получения композитов на основе корунда, имеющих улучшенные механические (твердость, трещиностойкость, износостойкость) или функциональные свойства (прозрачность или теплопроводность) [6–8].

Одним из материалов, широко применяющимся в качестве модифицирующей добавки, является фуллерен C_{60} . Обнаружено, что использование фуллеренов в качестве добавки к некоторым материалам позволяет улучшать их прочностные характеристики, например микротвердость и предел текучести [9]. В другой работе [10] было исследовано влияние фуллерена C_{60} на нанокompозит на основе меди. Оказалось, что углеродные нанокластеры, покрывающие границы зерен меди, препятствуют рекристаллизации композита. Кроме того, твердость полученного материала в 10 раз превышает твердость чистой меди. Наблюдаемые тангенциальные моды C_{60} в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) композита $Cu-C_{60}$ свидетельствуют об отсутствии химических связей между медью и C_{60} . В работе [9], в которой исследовалось влияние C_{60} на алюминий, было обнаружено образование химических связей между Al и углеродом, а также показано, что твердость сплава возросла в 3–10 раз в зависимости от концентрации фуллерена.

Корунд ($\alpha-Al_2O_3$) является одним из самых известных и широко распространенных керамических материалов, но главной проблемой получения спеченного наноструктурированного образца является рекристаллизация материала в процессе спекания при температуре более $1300^\circ C$. В качестве возможных способов спекания образцов используются горячее прессование, в том числе изостатическое, и спекание с использованием импульсного электрического заряда [11]. Для подавления роста зерна ультрадисперсного порошка корунда и создания гомогенной микроструктуры использовалось микроволновое спекание [12].

В работе [13] было показано, что снижение размера зерна в корунде позволяет добиться увеличения твердости до 22 ГПа. При этом

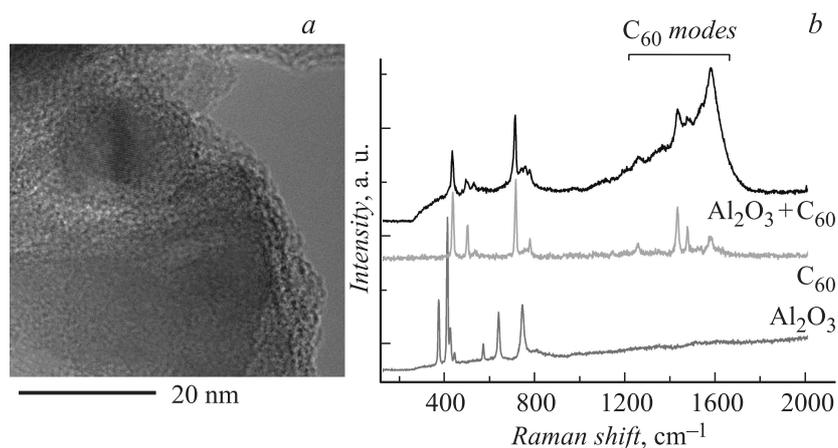


Рис. 1. Зерна корунда, покрытые слоями C₆₀: *a* — ПЭМ-изображение; *b* — спектры КРС (длина волны возбуждающего излучения 257 nm).

наблюдаются увеличение относительной плотности и снижение числа трещин. Модификация корунда оксидом магния также приводит к увеличению твердости материала до 25 ГПа. Одновременно исследовалось влияние размера зерна модифицирующей добавки на механические свойства композита [14]. Задача данной работы — добиться повышения твердости Al₂O₃ с помощью наноструктурирования и модификатора.

В настоящей работе проводилось спекание образца после обработки смеси корунда и фуллерена C₆₀ (3 wt.%) в планетарной мельнице типа АГО-2У. Для предотвращения намола железа применялась футеровка барабанов исходным микроструктурированным порошком корунда. Обработка смеси осуществлялась при рабочей частоте 550 rpm в течение 30 min. После обработки в планетарной мельнице был получен образец, состоящий из частиц корунда со средним размером 30 nm, покрытых единичными слоями C₆₀. На рис. 1, *a* представлено полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2010 изображение зерна корунда, покрытого фуллереном. То, что наблюдаемые сферические углеродные образования на поверхности корунда являются молекулами C₆₀, подтверждается спектрами КРС, представленными на рис. 1, *b*: на спектрах Al₂O₃ + C₆₀ присутствуют основные линии фуллерена. Существенно, что в образце не наблюдается

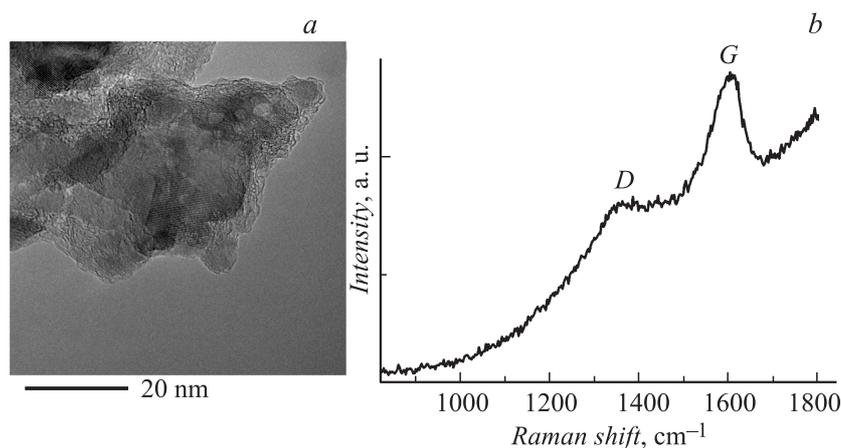


Рис. 2. Спеченный образец: *a* — ПЭМ-изображение фрагмента; *b* — спектр КРС (длина волны возбуждающего излучения 532 nm).

дифракции от каких-либо фуллеритовых фаз, что свидетельствует о том, что спектры КРС соответствуют только слоям C_{60} , не образующим кристаллической решетки на поверхности зерен корунда. Ранее подобные слои C_{60} на поверхности зерен Bi–Sb–Te наблюдались в работе [15]. Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов также показывает наличие молекул C_{60} во фрагментах образца.

Полученный образец композита $Al_2O_3 + C_{60}$ компактировался в камере высокого давления типа „наковальня с лункой“ при давлении 2.5 ГПа, затем спекался в высокотемпературной муфельной печи при температуре 1700°C в воздушной атмосфере. При спекании фуллерен трансформировался в аморфный углерод: на спектрах КРС видны только т.н. *D*- и *G*-пики (рис. 2, *b*). Благодаря наличию углерода по границам зерен корунда рекристаллизации материала не происходит. Исследование полученного образца проводилось также с помощью ПЭМ. Средний размер зерна после спекания не изменился и составляет 30 nm (рис. 2, *a*).

Были проведены измерения твердости полученного материала с помощью методов индентирования и склерометрии при нагрузках от 5 до 40 мН. Измерение царапанием производилось с помощью сканирующего зондового микроскопа-нанотвердомера „НаноСкан-3D“.

Измеренное значение твердости $H = 29.4 \pm 2.7$ ГПа. Кроме того, твердость образца была измерена индентированием пирамидой Виккерса (Vickers) с помощью твердомера DuraScan при нагрузках на индентор от 2 до 5 N. Значение твердости, полученное данным методом, оказалось равным 28 ± 2.8 ГПа. Это означает, что результат измерений не зависит от нагрузки на индентор и от способа измерения твердости. Необходимо отметить, что твердость полученного образца значительно превышает твердость корунда, полученного из субмикронного порошка, которая равна 22 ГПа [16]. Более того, твердость полученного нанокompозита превышает твердость монокристаллического корунда [17]. Для сравнения: теоретическая прочность на сдвиг (определяемая, как $G/(10-15)$, где G — сдвиговый модуль) корунда лежит в интервале от 9.5 до 14.5 ГПа, что позволяет говорить о том, что его максимальная твердость (исходя из оценки $H \sim 3\tau$, где τ — предел текучести, для оценки которого в данном случае используем теоретическую прочность на сдвиг) лежит в интервале от 28.5 до 43.5 ГПа [18].

Таким образом, были получены образцы, состоящие из зерен корунда, покрытых несколькими слоями C_{60} . После спекания размер зерна не меняется, материал остается наноструктурированным благодаря наличию углерода по границам зерен корунда. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии подтверждает, что средний размер зерна спеченного образца, найденный с помощью рентгеновской дифракции, составляет 30 nm. Твердость измерена методами индентирования и склерометрии. Оба метода показали значение H не менее 28 ГПа, что значительно превышает величины, известные для монокристаллических и поликристаллических образцов на основе корунда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК № 14.577.21.0090 (уникальный идентификатор RFMEFI57714X0090).

Список литературы

- [1] Todd R.I., Derby B. // Acta Mater. 2004. V. 52. 1621–1629.
- [2] Kouna Njiwa A.B., Galal Yousef S., Fett T., Rödel J. // Eng. Fract. Mech. 2005. V. 72. P. 1011–1019.
- [3] Nohut S. // Comput. Mater Sci. 2011. V. 50. P. 1509–1519.
- [4] Krell A., Blank P., Ma H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86 (4). P. 546–553.

- [5] *Veprek S.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. V. 17 (5). P. 2401.
- [6] *Díaz L.A., Valdés A.F., DÍaz C.* et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 2829–2834.
- [7] *Rodriguez-Suarez T.* et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19 (21). P. 5605–5609.
- [8] *Rodriguez-Suarez T.* et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31 (13). P. 89–95.
- [9] *Popov M.* et al. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 94.
- [10] *Medvedev V.V.* et al. // Appl. Phys. A. 2011. V. 105. P. 45–48.
- [11] *Viswanathan V., Laha T., Balani K.* et al. // Mat. Sci. Eng. R. 2006. V. 54. P. 121–285.
- [12] *Golestani-fard F., Mazaheri M., Aminzare M., Ebadzadeh T.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31 (14). P. 2593–2599.
- [13] *Krell A.* // Mat. Sci. Eng. A. 1996. V. 209. P. 156–163.
- [14] *Dibyendu Chakravarty* et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91 (1). P. 203–208.
- [15] *Popov M.* et al. // Phys. Stat. Solidi. A. 2011. V. 208. P. 2783–2789.
- [16] *Andreas Krell* // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78 (5). P. 1417–1419.
- [17] *Sinani A.B.* et al. // Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya. 2009. V. 73 (10). P. 1463–1465.
- [18] *Gilman J.J.* Chemistry and physics of mechanical hardness. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. Ch. 2. P. 11–12.