

07,17

Высокотвердая керамика на основе карбида бора и производных фуллерита

© Д.А. Овсянников¹, М.Ю. Попов¹⁻³, С.А. Перфилов¹, В.М. Прохоров^{1,2},
Б.А. Кульницкий^{1,2}, И.А. Пережогин^{1,4}, В.Д. Бланк¹⁻³

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

² Московский физико-технический институт (Государственный университет),
Долгопрудный, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: dao@tisnum.ru

(Поступила в Редакцию 20 июля 2016 г.)

Получен новый тип керамики на основе производных фаз фуллерита и V_4C . Материал синтезирован при температуре 1500 К и относительно низком давлении 4 GPa, обладает высокой твердостью 45 GPa и трещиностойкостью $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, по Соглашению № 14.577.21.0090 от 22.07.2014 г. (Проект ID RFMEFI57714X0090).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44055.302

1. Введение

Карбид бора (V_4C) обладает высокими механическими характеристиками, прежде всего твердостью, износостойкостью, высокими модулями упругости [1,2]. Кроме того, относительно низкая плотность в сочетании с высокими механическими характеристиками обуславливают широкое использование этого материала. Керамика на основе V_4C применяется в качестве режущего инструмента, шлифовальных порошков, износостойких покрытий. Основным методом получения керамики на основе V_4C является горячее прессование при температуре около 2300 К [3,4]. Также широко используется для получения V_4C керамики метод спекания в искровой плазме [5]. Однако, несмотря на высокие твердость и износостойкость, V_4C обладает невысокой прочностью и трещиностойкостью. Для увеличения прочностных характеристик керамики на основе V_4C при спекании материала используются различные виды добавок, повышающих пластичность и трещиностойкость материала. Недавнее открытие каталитического синтеза 3D-полимеризованного фуллерита [6] предоставляет широкие возможности использования фуллерена для получения нового класса углеродных материалов. Керамика на основе углерода является одновременно легкой, прочной и температуростойкой [7,8]. Таким образом, актуальным является создание керамики на основе V_4C и углеродного материала в качестве связки. Примером может служить работа [9], где была получена высокотвердая керамика на основе зерен V_4C и углеродной фазы (производных фуллерита) в качестве

связующей композиции. Под производными фуллерита в работе [9] подразумевается материал, полученный из фуллерена в условиях высоких давлений и температур в присутствии катализатора CS_2 . В работе было показано, что при синтезе керамического материала V_4C с фуллереном в соотношении 50/50 vol.% синтезируемый материал обладает высокой степенью однородности и характеризуется отсутствием трещин или объемных дефектов [9]. В данной работе была повышена температура синтеза материала на основе V_4C-C_{60} в присутствии катализатора CS_2 , и, как следствие, были получены новые структуры производных фуллерита, отличные от представленных в [9], что привело к изменению механических характеристик керамики.

2. Методика проведения эксперимента

Изготовление керамического материала на основе V_4C и производных фаз фуллерита было осуществлено при помощи механического помола V_4C с фуллереном C_{60} в планетарной мельнице АГО 2У со стальными стаканами и шарами диаметром 10 mm. Концентрация C_{60} составляла 50 vol.% порошковой смеси. В процессе обработки был получен порошок с равномерным распределением углеродных кластеров. После размола порошок был спрессован в таблетки и спекался в ячейке высокого давления типа „наковальня с лункой“. Спекание проводилось при давлении 4 GPa и температуре 1500 К. В качестве вещества, обеспечивающего каталитический синтез углеродной матрицы из фуллерена,

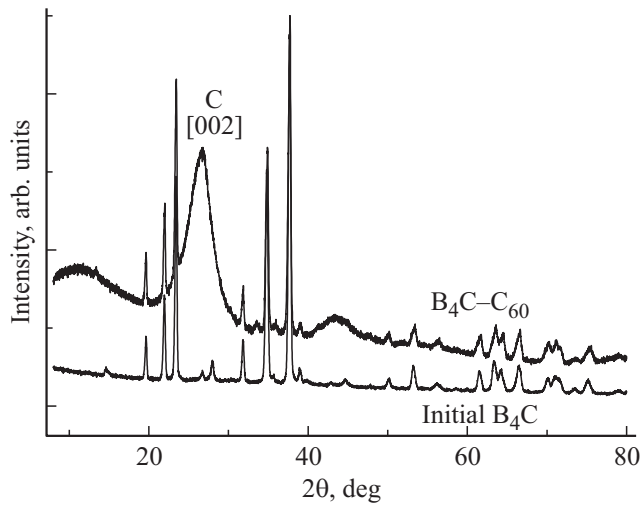


Рис. 1. Дифрактограмма образца $B_4C-50\%C_{60}$, спеченного при давлении 4 ГПа и температуре 1500 К. Для сравнения приведена дифрактограмма исходного порошка B_4C .

использовался CS_2 . Полученные образцы имели форму дисков с размерами 4×18 mm. Плотность полученных образцов составляла 2.2 ± 0.05 g/cm³. Чистота исходных материалов C_{60} и CS_2 , использованных в исследовании, составляла 99.9%.

Структура образцов исследовалась с помощью электронного микроскопа JEM 2010, в том числе с использованием метода спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ). Для рентгенофазового анализа использовался универсальный дифрактометр Empyrean. Исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) проводилось с помощью КРС микроскопа inVia с длиной возбуждения 532 nm.

Были измерены механические свойства образцов: микротвердость (измерялась методом индентирования пирамидой Виккерса на установке DuraScan), трещиностойкость (вычисление по длине трещин вокруг отпечатка); прочностные характеристики (изгиб, сжатие) — на испытательной машине INSTRON 5982.

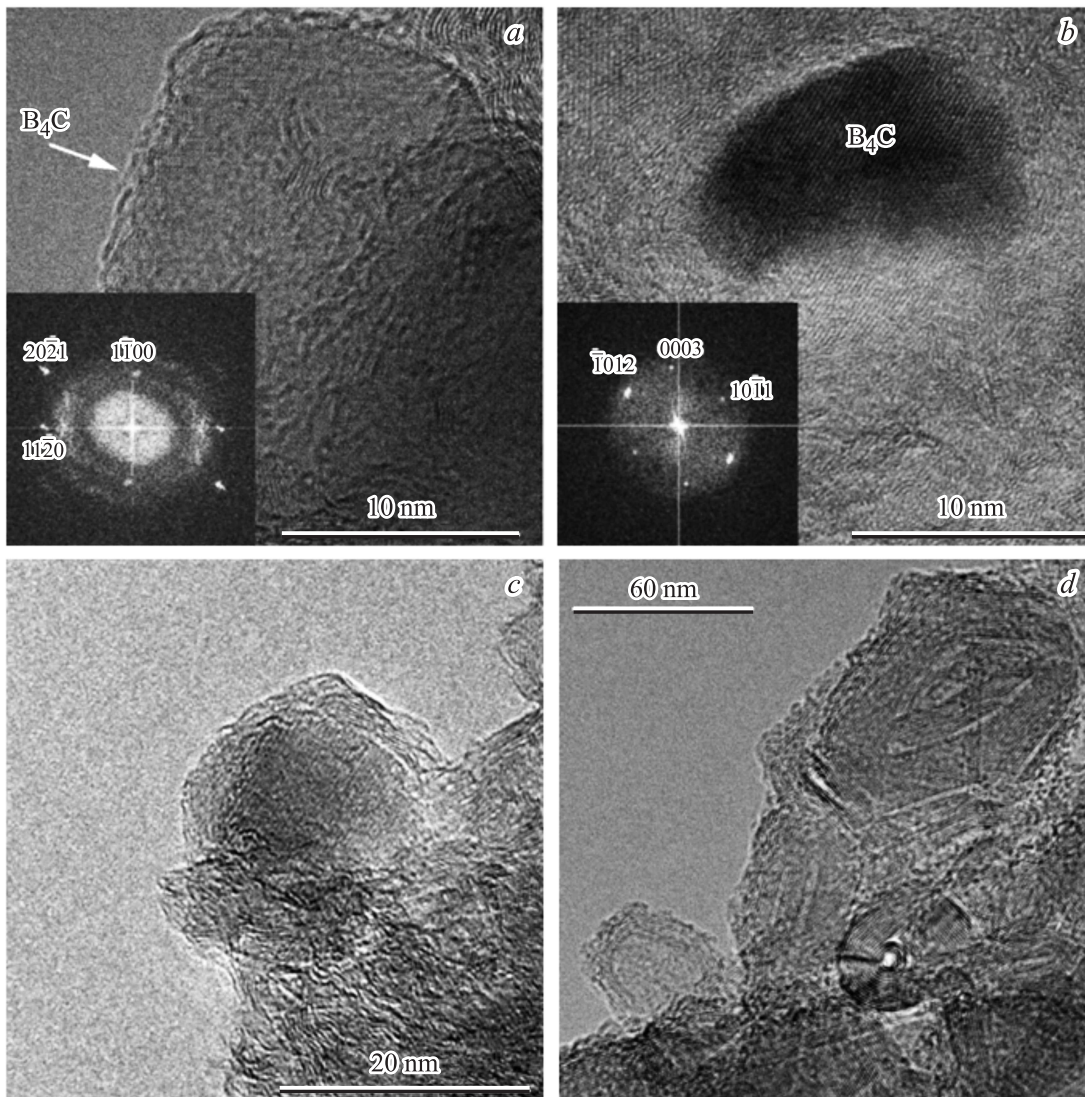


Рис. 2. ПЭМ-изображения образцов $B_4C-50\%C_{60}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Структура и фазовый состав образцов. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что дифракции исходного B_4C и полученных образцов (рис. 1) практически не отличаются, за исключением того, что в дифрактограммах $B_4C-50\%C_{60}$ присутствует широкий дифракционный пик (полуширина 5 deg), соответствующий графитоподобному аморфному углероду [002].

По данным исследования, проведенного с помощью ПЭМ, в образце встречаются как одиночные частицы B_4C , так и агломераты, состоящие из нескольких частиц B_4C . Кроме того, были обнаружены углеродные структуры, отличные от наблюдавшихся в работе [9].

На рис. 2, *a* показана частица карбида бора, на поверхности которой видны слои углерода. На вставке показана дифракционная картина, проиндцированная в гексагональных координатах (ось зоны [0001]). На рис. 2, *b* показан агломерат, состоящий из нескольких частиц B_4C (одна из них промаркирована). На вставке показана дифракционная картина (ось зоны $[\bar{1}2\bar{1}0]$). На рис. 2, *c* показана частица B_4C , покрытая несколькими графитоподобными слоями.

В образцах, полученных при температуре 1300 К в работе [9], на дифракционных снимках ПЭМ производных фуллерита были обнаружены дифракционные плоскости, расположенные под углом 70° . В образцах, полученных при более высокой температуре 1500 К в данной работе, таких плоскостей не было обнаружено. Вместо 70° -ных плоскостей наблюдаются разнообразные луковичные структуры, а также полосы, состоящие из графитоподобных слоев (рис. 2, *d*).

На рис. 3 приведены СПЭЭ-спектры, измеренные в исследуемом образце (спектры 1 и 2), а также, для сравнения, спектры графита (3) и фуллерена C_{60} (4), измеренные на том же самом оборудовании. Спектры 1 и 2 близки к спектру графита, отличаясь от него меньшим контрастом пиков на 285 и 292 eV, характерных для графита, а также небольшими пиками в области минимума вблизи 288 eV. Присутствие этих небольших пиков в спектре может свидетельствовать о наличии молекул фуллерена (или их фрагментов), однако они не всегда могут быть точно определены в данном эксперименте, с учетом фона и энергетического разрешения. Еще одно отличие спектров 1 и 2 от графита заключается в следующем: в графите максимальная интенсивность наблюдается на 292 eV, а в спектрах 1 и 2 она соответствует примерно 300 eV, что более характерно для C_{60} . В спектре 2, как и в спектрах фуллерита и графита, отдельно заметен пик на 292 eV, при этом он значительно ниже, чем в спектре графита. Материал, с которого снят спектр, отличается и от графита, и от фуллерита, однако, по всей видимости, наследует определенные особенности структуры фуллерита. Данные особенности СПЭЭ спектры, в частности, обуславливают общее название углеродных

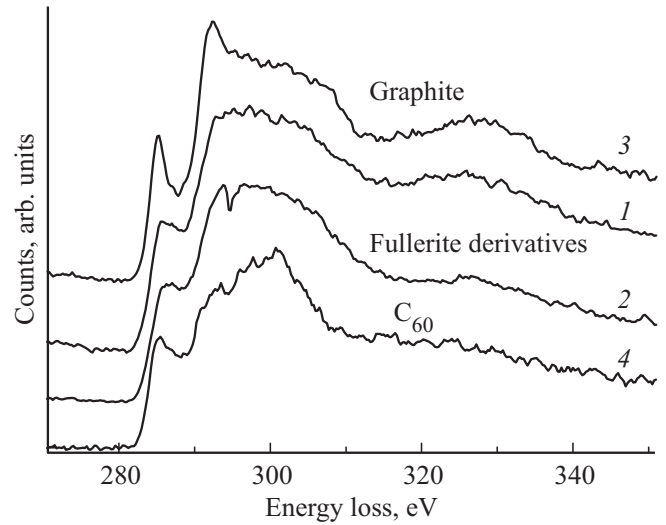


Рис. 3. СПЭЭ-спектры, полученные в исследуемом образце (спектры 1 и 2). Для сравнения приведены спектры графита (3) и фуллерита C_{60} (4).

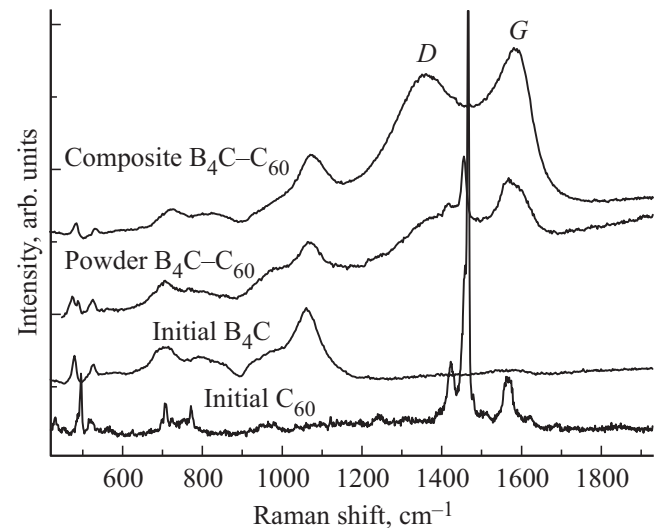


Рис. 4. КРС-спектры спекеченного образца керамики B_4C-C_{60} , образца порошка композитного материала, полученного после механоактивации смеси B_4C и фуллерена C_{60} при возбуждении лазером с длиной волны 532 nm. Спектры исходных B_4C и фуллерена приведены для сравнения.

структур (производные фаз фуллерита), наблюдаемых как в данной работе, так и в работе [9].

КРС-спектры (возбуждение лазером с длиной волны 532 nm) исходного B_4C и образца порошка наноматериала, полученного после механоактивации смеси B_4C и фуллерена C_{60} , а также спекеченной керамики представлены на рис. 4. В КРС-спектрах порошка, полученного в результате механоактивации B_4C и фуллерена C_{60} , наблюдаются полосы исходного B_4C , а также тангенциальные моды C_{60} . В КРС-спектрах спекеченного образца

B_4C-C_{60} наблюдаются полосы исходного B_4C , а также широкие G и D пики углерода.

3.2. Механические свойства образцов. Твердость образцов была измерена пирамидой Виккерса с помощью твердомера DuraScan при нагрузках на индентор от 5 до 100 Н. Значение твердости, полученное данным методом, оказалось равным 45 ± 5 ГПа для образцов B_4C-C_{60} . Результат измерений не зависел от нагрузки на индентор. Для сравнения, твердость образцов, спеченных при температуре 1300 К [9], составляла 60 ГПа. Данное отличие обусловлено тем, что при повышении температуры в настоящих экспериментах наблюдается несколько другая структура продуктов трансформации фуллерита, чем в работе [9].

Следует обратить внимание, что полученное значение твердости для B_4C-C_{60} превышает твердость B_4C 35–40 ГПа [1]. Этот эффект обусловлен тем, что механические свойства композитной керамики на основе продуктов трансформации фуллерита и B_4C определяются как механическими свойствами B_4C , так и производными фазами фуллерита, а также наличием химических связей между этими компонентами. Твердость производных фаз фуллерита, по данным работы [9], составляет около 100 ГПа, что объясняет достаточно высокую твердость композита B_4C-C_{60} .

Трещиностойкость K_{1C} вычислялась методом, изложенным в работе [10], по нагрузке на индентор и отношению длин трещин, образовавшихся при индентировании, к длине диагонали отпечатка. Первые трещины, являющиеся продолжением диагоналей отпечатка, появлялись при нагрузке на индентор 100 Н. Трещиностойкость образцов B_4C-C_{60} составила $K_{1C} = 15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Для образцов B_4C-C_{60} были проведены испытания на прочность на изгиб (3 точечный изгиб) и на сжатие. Прочность на изгиб образцов $C_{60}-B_4C$ составила 550 ± 5 МПа, прочность на сжатие составила 2250 ± 20 МПа.

4. Заключение

Получен и исследован новый углерод-композитный керамический материал на основе B_4C . Композит синтезирован при относительно низком давлении 4 ГПа в результате каталитического синтеза продуктов трансформации фуллерита и карбида бора. Структура композита, полученного в данной работе спеканием при 1500 К, отличается наличием луковичных структур вместо дифракционных плоскостей, расположенных под углом 70° , формирующихся при более низкой температуре 1300 К [9]. Кроме изменения структуры углеродной составляющей, повышение температуры спекания снижает твердость образцов с 60 до 45 ГПа. При этом образцы обладают высокой трещиностойкостью ($15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), прочностью и низкой плотностью 2.2 г/см^3 .

Список литературы

- [1] F. Th'evenot. J. Eur. Ceram. Soc. **6**, 205 (1990).
- [2] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla. J. Am. Ceram. Soc. **94**, 3605 (2011).
- [3] H.W. Kim, Y.H. Koh, H.E. Kim. J. Mater. Res. **15**, 2431 (2000).
- [4] J. Deng, J. Zhou, Y. Feng, Z. Ding. Ceram. Int. **28**, 425 (2002).
- [5] K.H. Kim, J.H. Chae, J.S. Park, J.P. Ahn, K.B. Shim. J. Ceram. Proc. Res. **10**, 716 (2009).
- [6] M. Popov, V. Mordkovich, S. Perfilov, A. Kirichenko, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, V. Blank. Carbon **76**, 250 (2014).
- [7] V.D. Blank, S.G. Buga, N.R. Serebryanaya, G.A. Dubitsky, B. Mavrin, M.Y. Popov, R.H. Bagramov, V.M. Prokhorov, S.A. Sulynov, B.A. Kulnitskiy, Y.V. Tatyatin. Carbon **36**, 665 (1998).
- [8] M. Popov, R. Gayazov, F. Khadziyskiy, V. Medvedev, V. Krivtsun, A. Kirichenko, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, E. Tyukalova, V. Blank. J. Appl. Phys. **115**, 153 506 (2014).
- [9] M. Popov, S. Perfilov, D. Ovsyannikov, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, E. Tyukalova, V. Prokhorov, I. Maslenikov, E. Skryleva, Yu. Parkhomenko, V. Blank. MRS Commun. **5**, 71 (2015).
- [10] Е.М. Морозов, М.В. Зернин. Контактные задачи механики разрушения. Машиностроение, М. (1999). 544 с.