

СОЗДАНИЕ В ОБЪЁМЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ (ЖЕЛЕЗНОЙ) МАТРИЦЫ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДНЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Е.Г. Земцова*, Д.В. Юрчук, В.М. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет, С-Петербург, 198504, Россия

*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

Аннотация. Рассматривается процесс наноструктурирования металлической матрицы на основе частиц железа, включающий направленное конструирование карбидных наноструктур на поверхности частиц железа, затем получения методами порошковой металлургии компактного (беспористого) материала. Полученный материал можно представить, как материал типа “каркас в каркасе” и представляющих собой металлический каркас железа, армированный каркасом другого химического состава на основе карбидов (SiC , TiC). Такой подход позволит решить проблему создания нового поколения наноструктурированных металлических (на основе железа) материалов с улучшенными функциональными (механическими) свойствами для различных областей техники.

1. Введение

Известно, что в атомарной структуре твердых тел (материалов) упорядоченность достигается бесконечным периодическим повторением расположения атомов. Однако, с другой стороны, везде присутствует неупорядоченность (в природе упорядоченность больше исключение, чем правило), причем неупорядоченность наиболее часто встречается в сложных структурах (в ряде биологических систем, полимеров, наноматериалов, стекле и др.). Образование неупорядоченности вызвано действием различных механизмов: начиная от быстрого неравномерного охлаждения (неметаллические стекла, металлы и др. системы) и заканчивая эволюцией (биологические системы).

Следует отметить, что в наноструктурах, очевидно, существует критический размер, ниже которого организованная неупорядоченность более эффективна, чем упорядоченность, делая в этом случае более приемлемыми некристаллические структуры. Исходя из вышеизложенного изучение организованных, но неупорядоченных структур является одним из перспективных направлений развития химии и химического материаловедения [1].

В этой связи следует отметить, что в дополнение к процессам кристаллизации необходимо развернуть изучение других процессов структурообразования, особенно тех, которые позволяют синтезировать сложные вещества неперодического, но регулярного строения. На данном этапе исследований важной научной задачей является выяснение вопроса о том, как влияют одномерные (нанонити, 1 - 50 нм) и

Данный факт потребовал от нас более тщательного подхода к выбору исходной матрицы. Мы посчитали целесообразным использовать аморфный гидроксид железа ($\alpha\text{-FeOOH}$). В качестве исходных веществ использовали гидроксид железа ($\alpha\text{-FeOOH}$) и газообразный водород чистотой не менее 99.99 %. $\alpha\text{-FeOOH}$ получали осаждением соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (марки "ч"), осадителем служил NaOH марки "чда", растворителем – дистиллированная вода. Полученные осадки гидроксидов промывали дистиллированной водой и высушивались. При прогреве при 200 °С происходит пиролиз оксигидроксида железа (III) (FeOOH) с образованием Fe_2O_3 . Значение удельной поверхности (S уд) для гидроксидов железа, определенная по адсорбции азота (БЭТ) - 198 м²/г. Пересчет экспериментальных значений удельной поверхности S производился по формуле:

$$d_{cp} = 6/(\rho S), \quad (1)$$

где ρ - плотность вещества, S -удельная поверхность.

Формула позволяет оценить средний размер частиц порошков d_{cp} . Рассчитанный средний размер частиц FeOOH равен 7 нм. Согласно данным мессбауэровской микроскопии (Рис. 1) полученные образцы оксигидроксида железа (III) и прогретые при температуре 25 °С представляли собой высокодисперсные частицы, что следует из вида спектра (дублет) исследованного образца. Металлические нанопорошки получали восстановлением навески FeOOH (1 г) в кварцевой трубчатой печи с нихромовыми нагревателями в атмосфере водорода при температуре от 300 до 1000 °С. Восстановление проводили водородом чистотой не менее 99.99 %. Скорость подачи водорода составляла 2 - 5·10⁻⁶ м³/с. Было изучено влияние условий восстановления на фазовый состав, структуру и дисперсность порошка металлического железа. Изучались 2 вида гидроксидов железа: 1) гидроксид, высушенный при температуре 25 °С (образец 1); 2) гидроксид, высушенный при температуре 125 °С (образец 2).

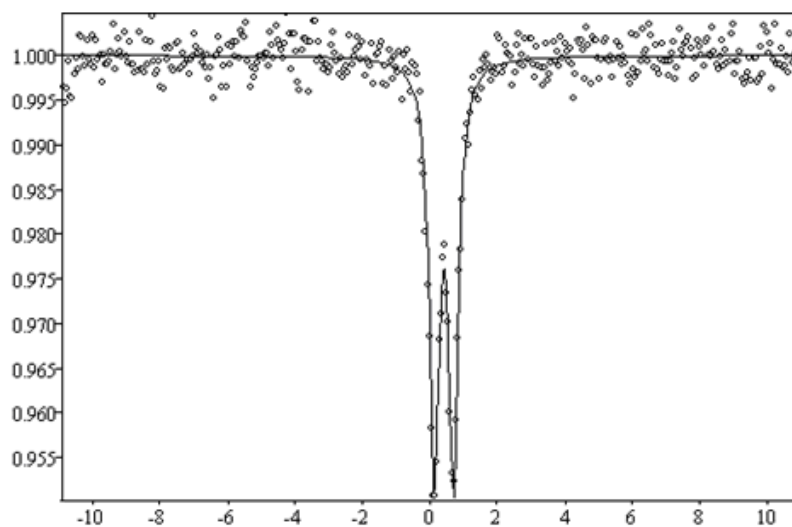


Рис. 1. ЯГР спектр образца FeOOH , прогретый при температуре 25 °С.

Идентификацию фаз порошков проводили методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Bruker "D2 Phaser" с кобальтовым анодом. Рентгенофазовый анализ металлических порошков железа после восстановления в течении 90 минут при температуре 450 °С (Рис. 2) и после восстановления в течении 60 минут в температурном диапазоне 500 – 1000 °С, показал, что образцы содержат только $\alpha\text{-Fe}$. Сравнение размера наночастиц железа для образцов FeOOH ,

В результате были установлены оптимальные условия прессования. Для нанопорошков железа, вес порошка – 9 г, размер полученного образца: высота h - 4.96 мм, диаметр 15 мм, $\rho = 4.60$ г/см, приложение давления 200 МПа за 60 сек, выдержка под давлением в течение 180 сек, разгрузка в течение 30 сек.

В результате были найдены условия регулирования остаточной пористости металлического образца в диапазоне от 1 до 35 %. Такая пористость необходима для проведения поверхностных химических реакций на поверхности частиц железа.

3.2. Изучение протекания поверхностных химических реакций между частицами металлического железа и низкомолекулярными реагентами. Синтез элементуглеродных групп и элементкарбидных наноструктур на поверхности железа осуществляли методом ML – ALD на гидроксидированной поверхности образцов.

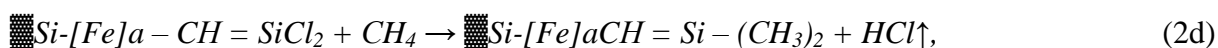
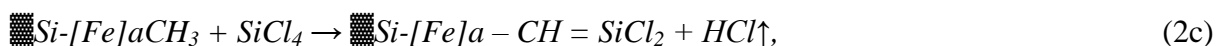
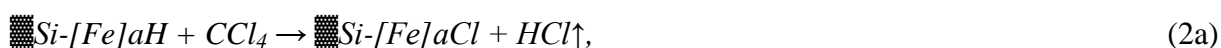
В работе в качестве объектов исследования на которых изучались поверхностные химические реакции были: 1) модельные образцы— пластины монокристаллического кремния (марки КДБ-7.5 с ориентацией (100)) с напыленным на него слоем αFe , размером 1.5 x 1.5 см, толщина пленки железа ~ 100 нм; 2) частицы дисперсного железа, полученного по методике описанной выше; частицы дисперсного железа наноразмера характеризовались следующими характеристиками: размер частиц 40 - 75 нм, удельная поверхность частиц $6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Поскольку поверхность частиц железа всегда окислена и не известна толщина этого оксидного слоя, то перед синтезом все объекты исследования обрабатывались (хлорировались) парами CCl_4 при температуре 350°C для удаления оксидного слоя. Для анализа хода химической реакции на пластинках кремния со слоем железа использовалась термогравиметрическая установка, в которой для регистрации изменений массы образца используются аналитические электронные весы марки ВР 221S. К весам при помощи кварцевой нити присоединена кварцевая чашечка с исследуемым веществом (пластина кремния со слоем железа или железный порошок). Взаимодействие реагентов с поверхностью дисперсного порошка железа методом ML - ALD проводили в реакторе проточного типа, в токе осушенного инертного газа (гелий), который одновременно обеспечивал удаление из реактора газообразных продуктов реакции.

В ряде опытов для получения карбида титана из газовой фазы использовали метод химического осаждения из газовой фазы (CVD).

3.3. Получение методом ML – ALD нанослоя карбида кремния на образце железа на кремнии. Для уточнения режимов нанесения нанослоя карбида кремния использовались модельные образцы, представляющие собой пластины монокристаллического кремния с напыленным на него слоем чистого железа.

При проведении поверхностных химических реакций протекание этих реакций зависит от температуры и времени пребывания в реакционной зоне. Отметим, что реакция протекает в интервале $300 - 700^\circ\text{C}$. Предложенный нами метод синтеза карбида кремния методом ML - ALD основан на реакциях химической конденсации по следующей схеме:



вступившего в реакцию титана и хлора на образце остается приблизительно постоянным, а отношение $Cl/Ti = 2.6 - 2.7$. Выше $450\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается значительный спад содержания титана и высокая концентрация хлора на поверхности.

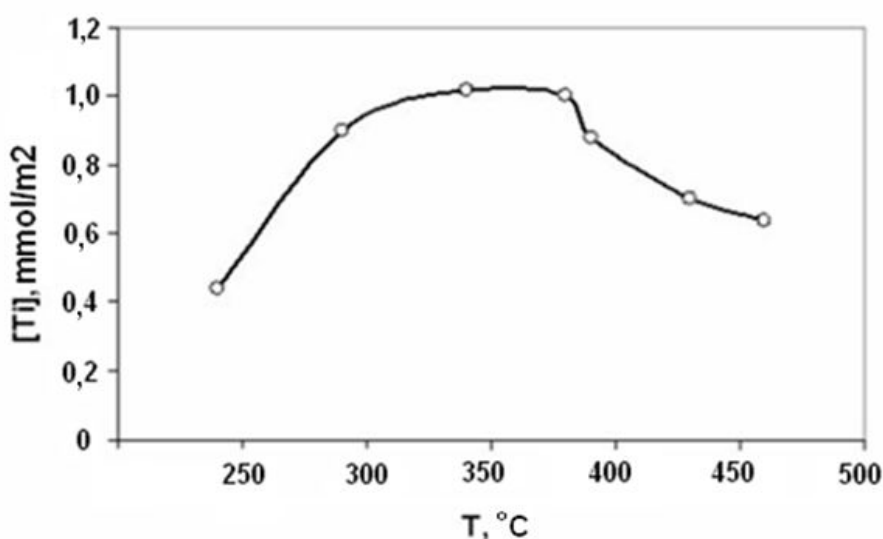
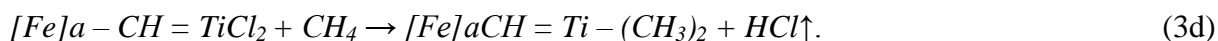
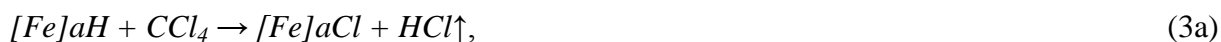


Рис. 4. Зависимость содержания $Ti(4+)$ на поверхности частиц металлического железа от температуры синтеза.

3.4. Получение нанослоя карбида титана на поверхности дисперсного железа.

Получение карбида титана на поверхности дисперсного железа осуществляли на частицах размером $40 - 75\text{ нм}$ с удельной поверхностью $— 6\text{ м}^2/\text{г}$ при протекании следующих реакций (Рис. 4):



Для того, чтобы сравнить механические свойства образцов было проведено исследование получения ультратонких пленок карбида различными методами: методом осаждения из газовой фазы (CVD) и методом молекулярного наслаивания (ML – ALD). Обработку порошка железа осуществляли в кварцевом реакторе в токе осушенного аргона.

При газофазном осаждении карбида титана образование непрерывного каркаса в порах металлической заготовки начинается с образования островковых структур на поверхности. Такой характер формирования связан с особенностью реакции химического осаждения карбида титана, т.к. поверхность энергетически неоднородна. Это приводит к различной скорости роста карбида титана на различных участках и к образованию островковых структур. Образование островковой структуры в ходе химического осаждения можно объяснить следующей физико-химической моделью формирования карбида титана. При обработке поверхности парами $TiCl_4$ происходит ее заполнение титан-хлоридными группами. Реакция метана с титан хлоридными группами протекает с образованием титан – углеродных групп, которые по механизму поверхностной диффузии мигрируют с образованием трехмерных зародышей карбида титана (Рис. 5) [7].

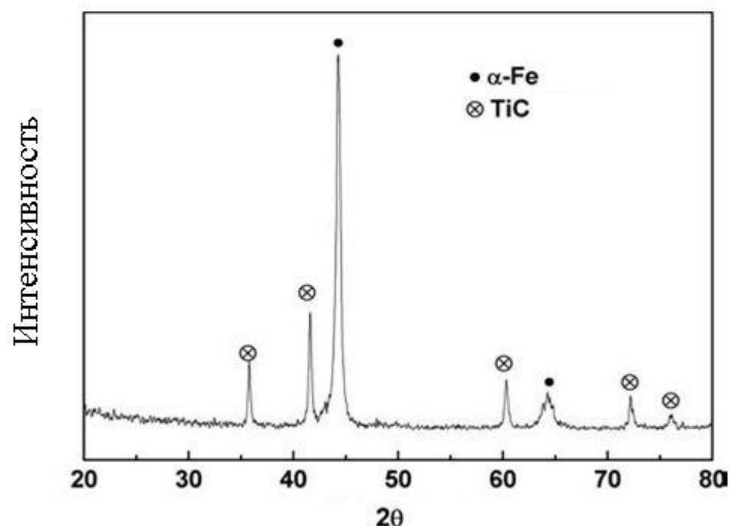


Рис. 6. Рентгенограмма образца дисперсного железа с титанкарбидными наноструктурами после обработки железных частиц 10 циклами реакций МН и прокаленным при 1100 °С.

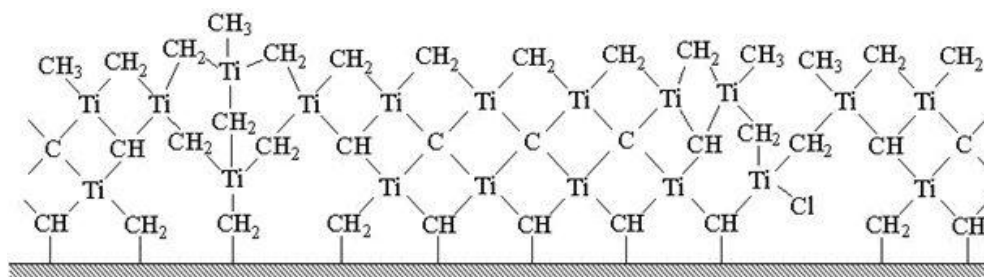


Рис. 7. Схема строения образцов нанослоя титануглеродных групп после проведения процесса молекулярного наслаивания при последовательной циклической подаче тетрахлорида титана и метана (реакции (3a)–(3d)).

С уменьшением размера зерна повышается прочность с сохранением пластичности, проявляется эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности, наблюдается изменение физических свойств.

3.6. Изучение механических свойств массивного наноструктурированного металлического (на основе железа) композиционного материала со структурными нанонеоднородностями на основе TiC. Механические свойства наноматериалов существенно зависят от размера зерен. При больших размерах зерен рост прочности и твердости с уменьшением размера зерен обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые являются препятствиями для движения дислокаций, а при малых наноразмерных зернах рост прочности обусловлен низкой плотностью существующих дислокаций и трудностью образования новых дислокаций [8].

Данные исследований механические свойства представлены в Таблице 2.

Для исследования механической прочности полученных образцов металлического (на основе железа) композиционного материала, структурированного наноструктурами карбида титана определяли предел прочности – временное сопротивление (σ_b) на настольной испытательной машине AG-50kNXD (Shimadzu) в ресурсном центре инновационных технологий композиционных материалов СПбГУ. Для сравнения в таблице также приведены механические свойства лучших сортов стали по [9].

Таблица 2. Исследование механических свойств, синтезированных композиционных материалов на основе железа с дисперсной фазой *TiC*.

№ образца	Состав композита	Предел прочности (временное сопротивление) σ_B , МПа
Приготовленные образцы		
1	100 % <i>Fe</i>	183
2	95.5 % <i>Fe</i> + 1.5 % <i>TiC</i>	800
3	97 % <i>Fe</i> + 3 % <i>TiC</i>	1130
4	90.5 % <i>Fe</i> + 9.5 % <i>TiC</i>	1370
5	84.5 % <i>Fe</i> + 15.5 % <i>TiC</i>	1460
6	74.5 % <i>Fe</i> + 25.5 % <i>TiC</i>	1390
Литературные данные [8]		
7	Сталь АС 14ХГН	1120
8	Сталь 50ХГ	1300
9	Сталь 12Х2Н4А	1130
10	Высокопрочная сталь	1500

Из таблицы следует, что механические свойства полученных композиционных материалов на основе железа с дисперсной фазой *TiC* сравнимы со свойствами лучших сортов стали, которые содержат много легирующих добавок. Таким образом, можно считать, что создание металлического (на основе железа) композиционного материала, структурированного наноструктурами карбида титана с использованием процесса поверхностного структурирования является перспективным направлением получения композиционных материалов нового поколения.

4. Заключение

С помощью разработанного авторами процесса наноструктурирования матрицы осуществлен синтез образцов наноструктурированного металлического композиционного материала со структурными неоднородностями на основе наноструктур *TiC* (10 - 50 нм), аморфной или кристаллической структуры в объеме металлической (железной) матрицы.

В работе на основе изучения механической прочности исследованы основные пути регулирования механических характеристик металлических материалов на основе железа с помощью процессов наноструктурирования металлической (железной) матрицы структурными неоднородностями на основе *TiC*, разного размера.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8575 от 13.09.2012 г.

Литература

- [1] V.M. Smirnov // *Russian Journal of General Chemistry* **72** (2002) 590.
- [2] V.B. Aleckovskii // *Macromolecular Symposia* **136** (1998) 1.
- [3] V.M. Smirnov, E.G. Zemtsova, P.E. Morozov, A.Y. Arbenin, A.S. Vinogradov // *Russian Journal of General Chemistry* **78** (2008) 2299.
- [4] V.M. Smirnov, E.G. Zemtsova, E.B. Ivanov, M.G. Osmolowsky, V.G. Semenov, I.V. Murin // *Applied Surface Science* **195** (2002) 89.

- [5] Ville Miikkulainen, Markku Leskela, Mikko Ritala, Riikka L. Puurunen // *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 021301.
- [6] Е.Г. Земцова, П.Е. Морозов, М.В. Власова, В.М. Смирнов // *Вестник СПбГУ, Сер. 4* **4** (2013) 68.
- [7] В.Г. Сыркин, *CVD-метод. Химическое парофазное осаждение* (Наука, Москва, 2000).
- [8] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [9] Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин, *Материаловедение* (Химиздат, СПб, 2007).

**CREATION OF HETEROGENEITY
ON THE BASIS OF CARBIDE NANOSTRUCTURES
IN THE VOLUME OF METAL (IRON) MATRIX
FOR REGULATION OF MECHANICAL PROPERTIES**

E.G. Zemtsova^{*}, D.V. Yurchuk, V.M. Smirnov

Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, 198504, Russia

*e-mail: ezimtsova@yandex.ru

Abstract. The process of nanostructuring of metal (iron) matrix including the directional design of carbide nanostructures on the surface of iron particles and obtaining of the compact (nonporous) material by the methods of powder metallurgy are considered. The obtained material can be thought of as the material type “frame in the frame” and represents the metal frame iron, reinforced carcass of the different chemical composition on the basis of carbide (*SiC*, *TiC*). This approach will solve the problem of creation of new generation of nanostructured metal (iron-based) materials with improved functional (mechanical) properties for various technical fields.

References

- [1] V.M. Smirnov // *Russian Journal of General Chemistry* **72** (2002) 590.
- [2] V.B. Aleckovskii // *Macromolecular Symposia* **136** (1998) 1.
- [3] V.M. Smirnov, E.G. Zemtsova, P.E. Morozov, A.Y. Arbenin, A.S. Vinogradov // *Russian Journal of General Chemistry* **78** (2008) 2299.
- [4] V.M. Smirnov, E.G. Zemtsova, E.B. Ivanov, M.G. Osmolowsky, V.G. Semenov, I.V. Murin // *Applied Surface Science* **195** (2002) 89.
- [5] Ville Miikkulainen, Markku Leskela, Mikko Ritala, Riikka L. Puurunen // *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 021301.
- [6] E.G. Zemtsova, P.E. Morozov, M.V. Vlasova, V.M. Smirnov // *Vestnik SPbU, Ser. 4* **4** (2013) 68.
- [7] V.G. Syrkin, *CVD Method. Chemical Vapor Deposition* (Nauka, Moscow, 2000).
- [8] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007.)
- [9] Yu.P. Solntsev, E.I. Pryakhin, *Materials Science* (Chemistry Publishing House, Saint-Petersburg, 2007).