

PACS: 75.50.Tt

Б.Б. Боханов¹, Д.Г. Васьков², Р. Кмец³, Р. Крук³, Г.И. Маковецкий²,
Г.М. Северин², В.Б. Шипило², К.И. Янушкевич²

СИНТЕЗ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ~ 30%Fe70%С МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛМАЗНУЮ МОДИФИКАЦИЮ УГЛЕРОДА И КАРБИД ЖЕЛЕЗА

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
г. Новосибирск, РФ

²Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Республика Беларусь

³The H. Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics PAS
Krakow, Poland

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2004 года

При высоких давлениях и температурах синтезированы магнитные композиты на основе наноразмерных порошков системы Fe–C. Установлено, что композит, синтезированный под давлением 7.7 GPa при температуре ≈ 2373 K, содержит алмазную модификацию углерода. Изучена удельная намагниченность композитов. Определены фазовые состояния, в которых может находиться Fe как металл-растворитель углерода на разных этапах синтеза.

Введение

Синтез алмазов с использованием металлов-растворителей является наиболее распространенным. В качестве растворителя углерода, как правило, используются переходные металлы и их сплавы. До настоящего времени нет четкого представления о последовательности реакций растворителя в шихте под воздействием высоких давлений и температур в цепочке преобразований углерод–графит–алмаз. Предполагалось, что при синтезе искусственных алмазов с использованием наноразмерных порошков системы Fe–C, которые в значительной степени аморфизированы, на разных этапах спекания будет проще определить наиболее заметные структурные образования, содержащие Fe в качестве металла-растворителя углерода в шихте. С этой целью и были проведены настоящие исследования.

Образцы и методы эксперимента

В качестве реакционной шихты использованы наноразмерные порошки Fe с размером зерна 40–60 nm, капсулированные сажей. Порошки получены

методом механохимических реакций [1,2]. Содержание Fe и C в порошках соответствовало ~ 30 и 70%. Приготовление наноразмерных порошков методом механохимических реакций обеспечивало присутствие в них некоторой доли аморфной фазы в композите системы Fe–C. Спекание шихты осуществляли в твердосплавных камерах высокого давления типа «наковальня с лункой» [3]. В качестве среды, передающей давление от наковален на образец, использовали контейнеры из доломита Витебского месторождения. Реакционную шихту спекали под давлением 7.7 GPa поэтапно с ростом температуры от T_1 до T_5 . Значения температур каждого этапа следующие, К: $T_1 \approx 1573$; $T_2 \approx 1973$; $T_3 \approx 2173$; $T_4 \approx 2273$; $T_5 \approx 2373$. Продукты спекания подвергали рентгеноструктурным исследованиям, мессбауэровской спектроскопии, измерениям удельной намагниченности в интервале температур 77–1100 К и магнитном поле 0.86 Т.

Результаты эксперимента и обсуждение

Рентгенограммы шихты после каждого этапа спекания, полученные в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Изменение фона на рентгенограммах в диапазоне углов $2\theta = 10\text{--}100^\circ$ характерно для ультрадисперсных порошков, содержащих аморфную компоненту. В работах [1,2] показано, что аморфизация наноразмерных порошков при получении их методом механохимических реакций происходит за счет проникновения атомов C по границам нанокристаллических зерен в $\alpha\text{-Fe}$. Рентгенограмма композита после синтеза под давлением при самой низкой температуре T_1 содержит только рефлексы кубической фазы (110) и (211) $\alpha\text{-Fe}$. После спекания под давлением при температуре T_2 практически вдвое уменьшается интенсивность рефлекса (110) и исчезает рефлекс (211) $\alpha\text{-Fe}$. При этом начинают проявляться рефлексы слабой интенсивности (002), (020), (202) моноклинной структуры фазы Fe_5C_2 пространственной группы $C2/c$. Обработка реакционной шихты при температуре T_3

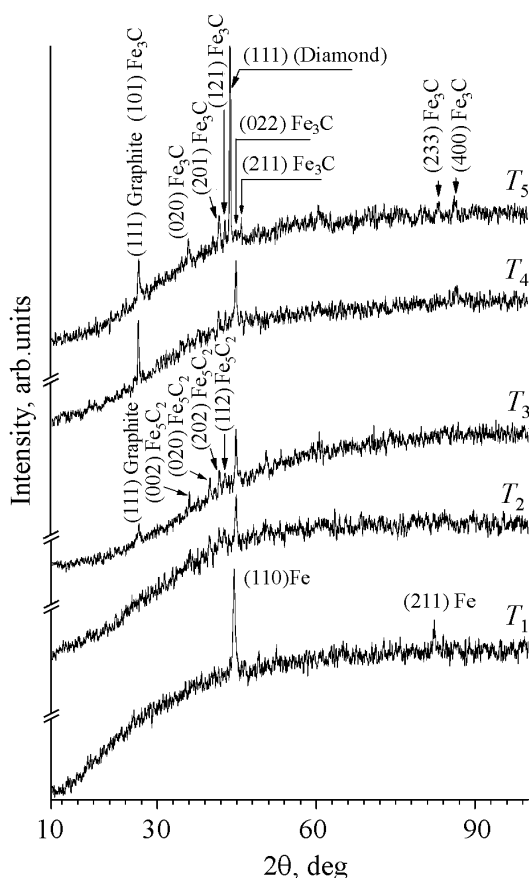


Рис. 1. Рентгенограммы образцов после спекания под давлением при различных температурах

при температуре T_3 практически вдвое уменьшается интенсивность рефлекса (110) и исчезает рефлекс (211) $\alpha\text{-Fe}$. При этом начинают проявляться рефлексы слабой интенсивности (002), (020), (202) моноклинной структуры фазы Fe_5C_2 пространственной группы $C2/c$. Обработка реакционной шихты при температуре T_3

приводит к повышению интенсивности рефлексов моноклинной фазы, а также к появлению рефлекса (111) ромбоэдрической ячейки графита и слабого рефлекса (111) орторомбической фазы Fe_3C . Рентгенограмма порошка шихты после спекания при температуре T_4 показывает, что количество фазы графита возрастает. Это видно по увеличению интенсивности рефлекса (111) и по проявлению рефлекса (010) графита, который по угловому положению практически совпадает с рефлексом (110) $\alpha\text{-Fe}$. Интенсивность рефлексов фазы Fe_5C_2 уменьшается. Становятся более заметными рефлексы фазы Fe_3C . Синтез при температуре T_5 приводит к уменьшению содержания графита в спеке, заметному возрастанию интенсивности всех рефлексов фазы Fe_3C и появлению узкого рефлекса большой интенсивности (111) алмаза.

Изменение состава композита с ростом температуры спекания от T_1 до T_5 соответственным образом отображается и на мессбауэровских спектрах (рис. 2). Анализ спектров ядерного γ -резонанса ^{57}Fe в матрице композитов, полученных при T_2 и T_3 , свидетельствует о наличии в них, как минимум, четырех зеемановских спектров с разными эффективными магнитными полями. Спектр с $H_1 \approx 200$ кОе и изомерным сдвигом ≈ 0.3 мм/с характерен для цементита Fe_3C . Спектры с эффективными магнитными полями $H_2 \approx 220$ кОе, $H_3 \approx 180$ кОе и $H_4 \approx 110$ кОе можно отнести к ^{57}Fe в карбиде Fe_5C_2 , когда железо находится соответственно в одно-, двух- и трехвалентном состоянии [4].

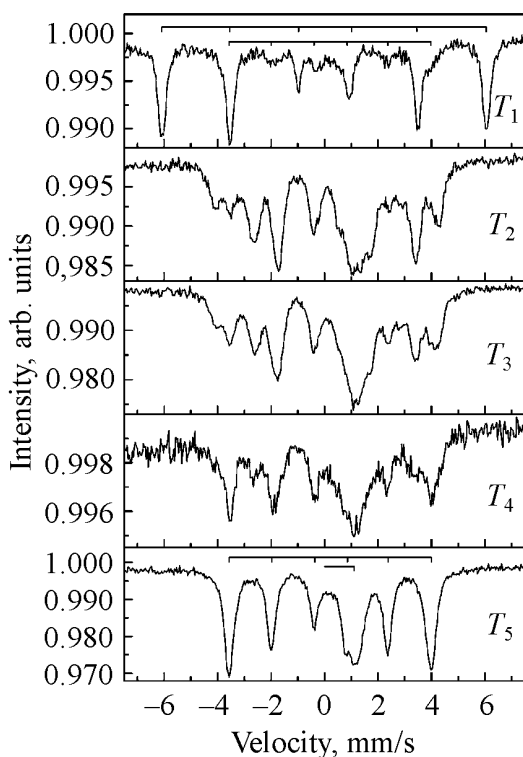


Рис. 2. Спектры ядерного γ -резонанса ^{57}Fe в порошках композитов Fe–C после воздействия высоких давлений и температур

Мессбауэровский спектр композита, полученного при температуре T_5 , описывается преимущественно только зеемановской шестеркой с $H_{\text{eff}} \approx 200$ кОе, а также синглетом, указывающим на наличие фазы с октаэдрическим окружением ядер ^{57}Fe и изомерным сдвигом около 1.2 мм/с.

Благодаря наличию у синтезированных композитов Fe–C компонентов с нескомпенсированным магнитным моментом, пондеромоторным методом изучены температурные зависимости их удельной намагниченности (рис. 3). Данная характеристика вещества очень чувствительна к изменению количества магнитной компоненты в составе и изменениям в структурном окружении. Как следует из рис. 3, характер зависимостей $\sigma = f(T)$ композитов после спекания под давлением с увеличением темпера-

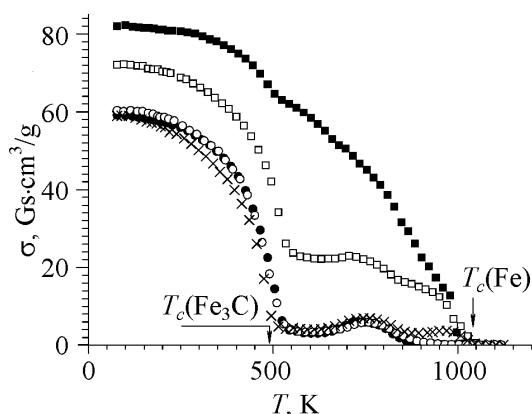


Рис. 3. Зависимости $\sigma = f(T)$ композитов Fe–C после синтеза под давлением по мере возрастания температуры спекания: ■ – T_1 , □ – T_2 , ○ – T_3 , × – T_4 , ◇ – T_5

от T_1 до T_5 при компактировании порошков Fe–C под давлением σ уменьшается от ~ 80 до $\sim 60 \text{ Gs}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Температура Кюри уменьшается от величины 1060 К, свойственной Fe, до 490–500 К – для Fe_3C [5]. Анализ зависимостей $\sigma = f(T)$ показывает, что компоненты карбидов железа разного состава образуются уже после спекания при температуре $T_1 = 1573 \text{ K}$. Наиболее заметные аномалии в ходе зависимостей удельной намагниченности наблюдаются при температурах 480–500; 750; 850–900 К. Увеличение содержания цемента в композитах с ростом температуры спекания очевидно. Чувствительность пондеромоторного метода измерения удельной намагниченности столь высока, что позволяет зафиксировать в образце, спеченном при температуре T_5 , присутствие малых количеств свободного железа и карбида Fe_5C_2 .

Следует отметить корреляцию результатов магнитных измерений с данными предыдущих исследований. Магнитные измерения также подтверждают присутствие значительного количества аморфной фазы в исходных образцах и композитах, полученных при различных температурах. Так, например, удельная намагниченность композита, спеченного при T_1 , практически в 2.5 раза меньше, чем у чистого железа, несмотря на то, что температура перехода в парамагнитное состояние соответствует температуре Кюри чистого железа.

Заключение

Синтезированы магнитные композиты, содержащие алмазную модификацию углерода. Определены фазовые состояния, в которых может находиться растворитель углерода в шихте на разных этапах синтеза алмаза из наноразмерных порошков системы Fe–C. Определены температуры, при которых в спекаемой шихте атомы железа обладают различной валентностью. Возможно, что именно карбиды в таком состоянии либо продукты их распада приводят к зарождению алмазов в реакционной шихте.

туры спекания от T_1 до T_5 заметным образом изменяется. По температурам перехода в парамагнитное состояние можно видеть, как трансформируется состав, содержащий катализатор от воздействия температуры при постоянном квазигидростатическом давлении. Температурная зависимость удельной намагниченности композита, спеченного под давлением при T_1 , показывает, что основной магнитоупорядоченной компонентой спека является железо с температурой Кюри $\approx 1060 \text{ K}$. С ростом температуры

1. *В. Вокханов, М. Корчагин*, J. Alloys Compounds **333**, 308 (2002).
2. *Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, В.М. Фомин, Г.Н. Коньгин, А.В. Загайнов*, в сб.: Проблемы нанокристаллических материалов, В.В. Устинов (ред.), Екатеринбург (2002), с. 44–54.
3. *В.Б. Шипило*, Патент Республики Беларусь № 1302 (1994).
4. *В.И. Гольданский*, Химические применения мессбауэровской спектроскопии, Мир, Москва (1970).
5. *С. Тикадзуми*, Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества, Мир, Москва (1983).

В.В. Вокханов, D.G. Vas'kov, R. Kmets, R. Kruck, G.I. Makovetsky, G.M. Severin, V.B. Shipilo, K.I. Yanushkevich

MAGNETIC COMPOSITES CONTAINING THE DIAMOND MODIFICATION OF CARBON AND THE FERRIC CARBIDE SYNTHESIZED FROM NANODIMENSIONAL POWDERS ~ 30%Fe70%C UNDER PRESSURE

On the basis of nanodimensional Fe–C powders at high pressures and temperatures magnetic composites are synthesized. It is determined that synthesized under pressure of 7.7 GPa and temperature of ≈ 2373 K composite contains carbon of diamond modification. Specific magnetization of composites is investigated. Phase conditions in which Fe can be carbon solvent at different steps of synthesis are determined.

Fig. 1. Roentgenograms of samples after sintering under pressure at various temperatures

Fig. 2. Configurations of ^{57}Fe γ -resonance spectra in powders of Fe–C composites after influence of high pressures and temperatures

Fig. 3. Dependences $\sigma = f(T)$ for Fe–C composites after synthesis under pressure with gradual increase of sintering temperature: ■ – T_1 , □ – T_2 , ○ – T_3 , × – T_4 , ◇ – T_5