

Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный исследовательский
центр "Курчатовский институт"

На правах рукописи



Борисова Полина Алексеевна

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АМОРФНЫХ ФУЛЛЕРЕНАХ И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С
МЕТАЛЛАМИ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

научный руководитель:

д. ф.-м. н., профессор Соменков В.А.

Москва 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ | 9 |
| 1.1. Углеродные материалы. Фуллерены и их свойства..... | 9 |
| 1.2. Фазовые переходы в фуллеренах при различных термодинамических параметрах | 13 |
| 1.3. Аморфные фуллерены: получение и фазовые переходы | 18 |
| 1.4. Взаимодействие фуллеренов с металлами, металл-матричные композиты | 23 |
| ГЛАВА 2 ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 29 |
| 2.1. Дифракционные методы исследования..... | 29 |
| 2.2. Подготовка образцов..... | 35 |
| 2.3. Дополнительные методы исследования..... | 39 |
| ГЛАВА 3 ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ | 43 |
| 3.1. Продукты механического размола кристаллических фуллеренов | 43 |
| 3.2. Влияние на аморфные фуллерены вакуумного отжига..... | 45 |
| 3.3. Исследование высокотемпературной фазы aT-C ₆₀ | 49 |
| 3.4. Дифракционные исследования влияния давления на аморфные фуллерены в сапфировых наковальнях..... | 62 |
| 3.5. Дифракционные исследования влияния электроимпульсного спекания на аморфные фуллерены..... | 63 |
| 3.6. Дифракционные исследования влияния спекания при высоких температурах и высоком давлении на аморфные фуллерены..... | 64 |
| ГЛАВА 4 КОМПОЗИТЫ: ЖЕЛЕЗО И СПЛАВ НА ЕГО ОСНОВЕ С ФУЛЛЕРЕНОМ | 70 |
| 4.1. Металл-матричные композиты - железо с аморфными фуллеренами..... | 70 |
| 4.2. Металл-матричные композиты - аустенитный сплав с аморфными фуллеренами | 74 |
| ГЛАВА 5 КОМПОЗИТЫ: АЛЮМИНИЙ И СПЛАВ НА ЕГО ОСНОВЕ С ФУЛЛЕРЕНОМ..... | 83 |
| 5.1. Металл-матричные композиты - алюминий с аморфными фуллеренами | 83 |
| 5.2 Металл-матричные композиты - дюралюмин с аморфными фуллеренами | 87 |
| Заключение и выводы | 94 |

| | |
|--|-----|
| Благодарности..... | 97 |
| Список сокращений и условных обозначений | 102 |
| Список литературы | 103 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Открытие в последние десятилетия новых кристаллических форм углерода (в том числе полимерных и молекулярных) и развитие физики нанотехнологий делает вполне актуальной задачу изучения структурного поведения этих форм углерода в наноразмерном (в том числе и аморфном) состоянии в широком диапазоне термодинамических параметров (температур и давлений), которая в отличие от кристаллических форм, исследована совершенно недостаточно. Кроме того, хотя углерод часто является упрочняющей добавкой при взаимодействии с металлами, и соответствующие диаграммы состояний известны уже много лет, но данных о взаимодействии различных наноразмерных форм углерода с металлами очень мало и неясно, отличаются ли структура и свойства (физические, химические и др.), полученных таким образом материалов, от существующих.

Упрочнение углеродными структурами металл-матричных композитов (ММК), в последние годы, является привлекательным направлением исследований в материаловедении. Интерес к ММК объясняется их свойствами, отличными от традиционных монолитных сплавов. Они объединяют лучшие свойства двух своих составляющих, такие, как пластичность и вязкость матрицы, высокие модули упругости и прочность упрочняющих элементов. Такие композиты разрабатываются как конструкционные материалы для аэрокосмической, автомобильной, химической, транспортной и других областей промышленности. В связи с этим, представляется важным установить, какие фазовые и структурные изменения происходят в упрочненных углеродными наноструктурами металл-матричных композитах с железной и алюминиевой металлической матрицей и практически важными сплавами на их основе, которые принципиально по-разному взаимодействуют с углеродом.

В случае алюминиевых сплавов, упрочняемых интерметаллидами при старении и обладающих низким удельным весом и высокой удельной прочностью, использование в ММК легких упрочняющих углеродных наноструктур (удельный вес фуллерена C_{60} составляет $1,7 \text{ г/см}^3$) представляет особый интерес. Данные по фазам и структурам, получающимся в результате взаимодействия фуллерена с алюминием в различных условиях, довольно противоречивы, а исследования взаимодействия таких сплавов с кристаллическим и аморфным фуллереном практически отсутствуют, и поэтому неясны возможности получения более прочных композитов. В случае железа и его сплавов, хорошо растворяющих углерод, важно выяснить являются ли равновесными структурные и фазовые характеристики композитов с добавлениями различных форм углерода.

Цель работы и основные задачи исследования

В связи с вышеизложенным, **основной целью работы** являлось получение аморфных фуллеренов C_{60} и C_{70} , изучение их структуры и фазовых превращений при термическом воздействии, для аморфного C_{60} при барическом и термобарическом воздействиях с помощью структурных и комплементарных методов и взаимодействия аморфного C_{60} с железом, алюминием и сплавами на их основе для получения металл-матричных композитов.

В работе решались следующие задачи:

1. Проведение комплексных исследований (дифракционных, спектроскопических и компьютерного моделирования) для изучения структуры аморфного фуллерена C_{60} .
2. Сравнение структуры и фазовых изменений в аморфных фуллеренах C_{60} и C_{70} после термического воздействия (температура до 1500°C) и исследование аморфных фуллеренов C_{60} после барического и термобарического (температура до 1450°C , давление до 8 ГПа) воздействия дифракционными и спектроскопическими методами для построения кинетической диаграммы превращений и сравнение ее с имеющимися диаграммами для кристаллических фуллеренов.
3. Исследование взаимодействия, после термобарического воздействия, аморфного фуллерена с металлами и сплавами, по-разному взаимодействующих с углеродом – на алюминиевой и железной основе.

Новизна и практическая значимость

1. Установлено, что при термическом (для аморфного C_{60} и аморфного C_{70}) и термобарическом (для аморфного C_{60}) воздействии аморфные фуллерены испытывают фазовое превращение из аморфной молекулярной в атомарную фазу через разные промежуточные структуры (без давления – через графеноподобную, с давлением – графитоподобную). Впервые построена кинетическая диаграмма превращений аморфных фуллеренов C_{60} в координатах температура - давление, показано ее отличие от кинетической диаграммы для кристаллического фуллерена C_{60} .
2. Дифракционными, микроскопическими, спектроскопическими методами и компьютерным моделированием исследована структура аморфных фуллеренов C_{60} и промежуточной (после вакуумного отжига аморфных фуллеренов C_{60} при 1000°C) углеродной фазы и показано, что аморфные фуллерены C_{60} содержат в себе индивидуальные молекулы C_{60} , а промежуточная углеродная фаза – графеноподобные хлопья.

3. Установлено, что взаимодействие аморфных фуллеренов с железом, после спекания под давлением 0,07 ГПа в интервале температур 800-1150°C и последующего охлаждения, приводит к насыщению железа углеродом с образованием неравновесных структур: малоуглеродистого мартенсита (или феррита) с высокоуглеродистым аустенитом, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали.
4. Показано, что между аморфными C_{60} и аустенитным сплавом Fe-33,2 масс.% Ni при высоких температурах и давлениях возникает сильное взаимодействие, что приводит к насыщению сплава углеродом и образованию карбидов $(Fe, Ni)_3C$ при сохранении ГЦК кристаллической структуры сплава. Взаимодействие ослабляется при повышении давления от 2 до 8 ГПа, при этом также снижается устойчивость аморфных фуллеренов к трансформации в стабильную модификацию – кристаллический графит.
5. Показано, что при взаимодействии аморфного и кристаллического фуллерена C_{60} с алюминием и алюминиевым сплавом Д16 возникает достаточно прочное сцепление частиц алюминия и углеродной фазы, происходит существенное упрочнение, а в фуллерене – такие же фазовые превращения, как и без металлической матрицы.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты сравнения структурных и фазовых изменений в аморфных фуллеренах C_{60} и C_{70} под влиянием высокой температуры (до 1500°C). Обнаружен, в аморфных фуллеренах C_{70} , как и в аморфных фуллеренах C_{60} , фазовый переход из молекулярной (аморфных фуллеренов) в атомарную (разупорядоченный графит) фазу через промежуточную фазу, которая отличается от аморфного фуллерена и разупорядоченного графита.
2. Впервые построена кинетическая диаграмма превращений аморфного фуллерена C_{60} в области температур до 1500°C и давлений до 8 ГПа, представлены результаты сравнения с превращениями в кристаллическом фуллерене C_{60} . Показано, что в отличие от кристаллического фуллерена в аморфном фуллерене C_{60} не образуются полимерные фазы.
3. Взаимодействие аморфного фуллерена C_{60} с железом после спекания под давлением 0,07 ГПа в интервале температур 800-1150°C приводит к насыщению железа углеродом с образованием неравновесных структур: малоуглеродистого мартенсита (феррит) с высокоуглеродистым аустенитом, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали.
4. Взаимодействие аморфного фуллерена C_{60} с аустенитным сплавом Fe-33,2 масс.% Ni под давлениями 2, 4,5 и 8 ГПа в интервале температур 600-1100°C приводит к насыщению сплава углеродом и образованию карбидов $(Fe, Ni)_3C$ при сохранении ГЦК кристаллической

структуры сплава. Обнаружен барический эффект - ослабление взаимодействия при повышении давления от 2 до 8 ГПа.

5. Взаимодействие аморфного фуллерена C_{60} с алюминием и сплавом Д16 приводит к достаточно прочному сцеплению частиц алюминия и углеродной фазы, но в фуллерене происходят такие же фазовые превращения, как и без металлической матрицы.

Личный вклад автора

Получение образцов аморфных фуллеренов, металл-углеродных порошков, проведение термических и барических исследований, исследование микроструктуры и микротвердости, а также нейтронные эксперименты осуществлены автором лично. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках выполнения данной диссертации, в обработке и интерпретации результатов экспериментов, написании всех статей и подготовке докладов.

Достоверность полученных результатов исследования

Достоверность полученных в данной работе результатов обеспечена:

- использованием апробированных методик исследования и аттестованного оборудования;
- проведением комплексного исследования разными, в том числе комплементарными, методами: нейтронной и рентгеновской дифракции, термогравиметрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рамановской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных школах и конференциях: VI Международный симпозиум "Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах" (Минск, 2011), Вторые московские чтения по проблемам прочности материалов (Черноголовка, 2011), Международная научная школа для молодежи: Современная нейтронография (Дубна, 2011, 2012), VIII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов, Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 2011), Школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2012, 2013, 2015), 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Moscow, 2012), International Baltic School on solid state and magnetism phenomena (Svetlogorsk, Kaliningrad,

2012), Международное совещание и Международная молодежная конференция «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния» (Гатчина, 2012), VII Международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов» (Черноголовка, 2012), Научной сессии НИЯУ МИФИ (Москва, 2013), Международная балтийская школа по физике твердого тела (Калининград, 2013), 13th Surface X-Ray and Neutron Scattering Conference (Hamburg (Germany), 2014), Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (Санкт-Петербург, 2014), International Conference Advanced Carbon Nanostructures (St.Peterburg, 2015), 6th European Conference on Neutron Scattering (Zaragoza (Spain), 2015), 10-ая Международная конференция Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология (Троицк (Москва) 2016).

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Углеродные материалы. Фуллерены и их свойства

Углерод – один из самых уникальных элементов периодической таблицы Менделеева, имеет различные конденсированные состояния, отличающиеся пространственным расположением атомов, и различными уникальными физическими и химическими свойствами [1–3]. Атомы углерода можно классифицировать по трем основным состояниям, соответствующих sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизации их валентных орбиталей. Каждое валентное состояние характеризует определенную аллотропную форму углерода: sp – одномерную, карбин; sp^2 – двумерную, графит; sp^3 – трехмерную, алмаз [4]. Схематически формы углерода укладываются в тройную диаграмму (рис.1), основанную на типе гибридизации валентных орбиталей [5, 6]. Эта диаграмма представлена в виде треугольника, в вершинах которого располагаются алмаз, графит и карбин, а по сторонам и внутри – переходные формы, объединяя, основные углеродные (существующие и предполагаемые) и переходные формы углерода.



Рисунок 1 – Тройная диаграмма аллотропных форм углерода, где П/Г - соотношение пяти- и шестиугольников; А/Г – алмазо-графитные гибриды [4,6]

На сторону sp^2 - sp^3 , графит-алмаз ложатся фуллерены, алмазо-графитные гибриды, углеродные нанотрубки и графен. Если разместить фуллерены по соотношению П/Г (пятиугольников/шестиугольников) в каркасе молекулы, то в отсутствие шестиугольников структура может представлять собой “алмазоподобный” углерод с почти чистой sp^3 -

гибридизацией, в противном случае, присутствие только шестиугольников – sp^2 -гибридизации, что соответствует “графитоподобному” углероду. Из-за неоднозначности определения степени гибридизации (одинакова или различна она для всех атомов углерода) возникает некоторая неоднозначность в расположении структур на диаграмме. Поэтому было предложено [6, 7] разделить схему на две: для описания состояния самой углеродной структуры; для описания возможного состояния гибридизации атома углерода (рис.2).

В вершинах тройной диаграммы (рис.2 а) вместо степени гибридизации отображено количество «соседей» (ближайших атомов) к атому углерода, с которыми он образует ковалентные связи (2,3,4), и соответственно, любое положение углеродной структуры в этом треугольнике дает информацию о соотношении атомов углерода с ковалентными связями.

Вторая диаграмма (рис.2 б) классифицирует состояния, в которых может находиться отдельный атом углерода. Эти состояния определяются разным пространственным расположением четырех орбиталей и их размером.

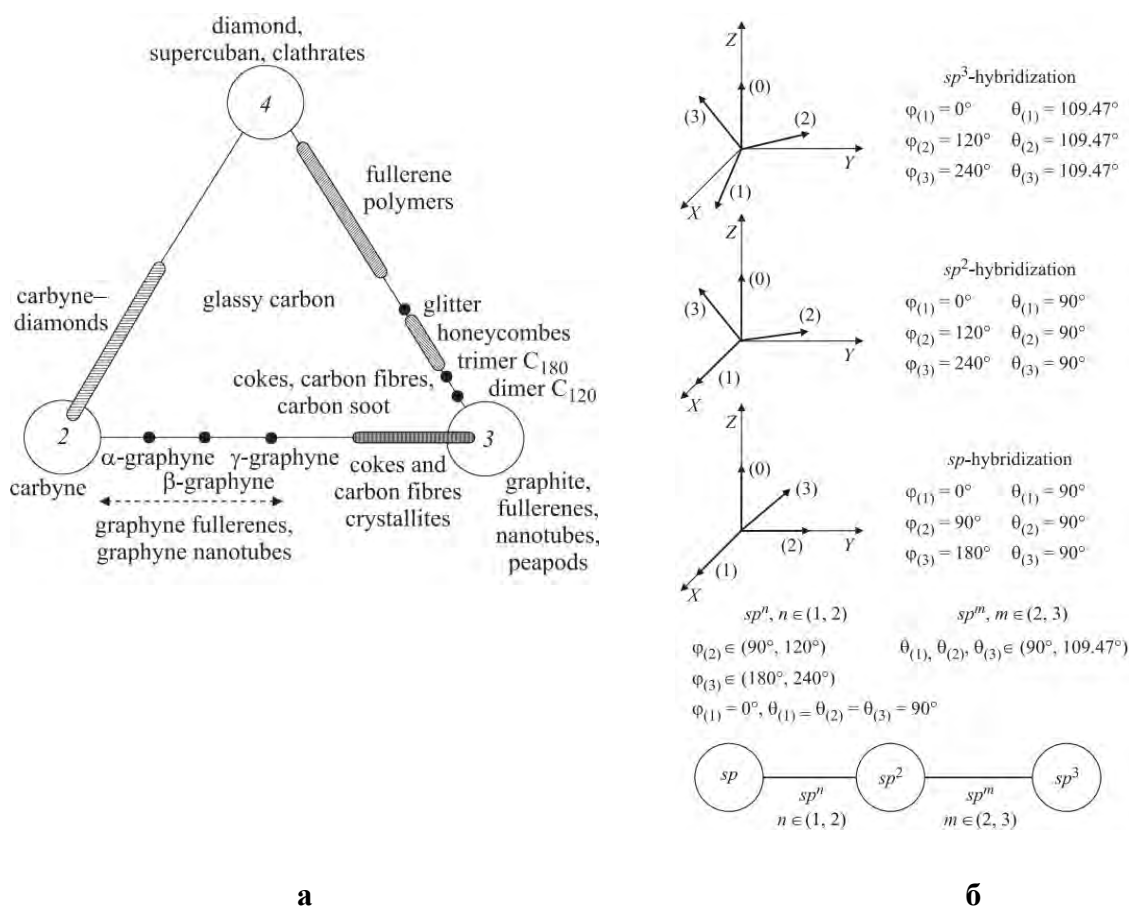


Рисунок 2 – Схемы структурной классификации углеродных материалов по количеству ближайших атомов (2,3,4), с которыми каждый атом образует ковалентные связи (курсив - гипотетические структуры) (а) [7] и классификации гибридизованных состояний углеродных атомов в различных соединениях (б) [6–8]

Таким образом, углеродные структуры можно классифицировать, что позволяет объединять их в ряд структур с одним и тем же типом связи. Особое место в современной науке занимают наноразмерные модификации, которые в силу своих размеров, формы и физико-химических особенностей представляют интерес в разных областях науки и техники. Наноразмерные углеродные материалы (рис.3) такие, как фуллерены [9–12] (молекулярная форма), нанотрубки [13–17] (цилиндрическая форма) и графен [18–22] (двумерная форма), обладают уникальным комплексом механических и физических свойств. С увеличением производства углеродных наноматериалов и снижением их стоимости интерес к таким исследованиям возрастает. Кроме этого увеличивается количество работ по металл-матричным композитам с фуллереном [23–27], нанотрубками [28] и графеном [28]. Хотя определенными преимуществами обладают композиты с углеродными нанотрубками [28], имеется довольно много работ, где упрочняющей составляющей является фуллерен C_{60} или смесь фуллеренов [23–27].

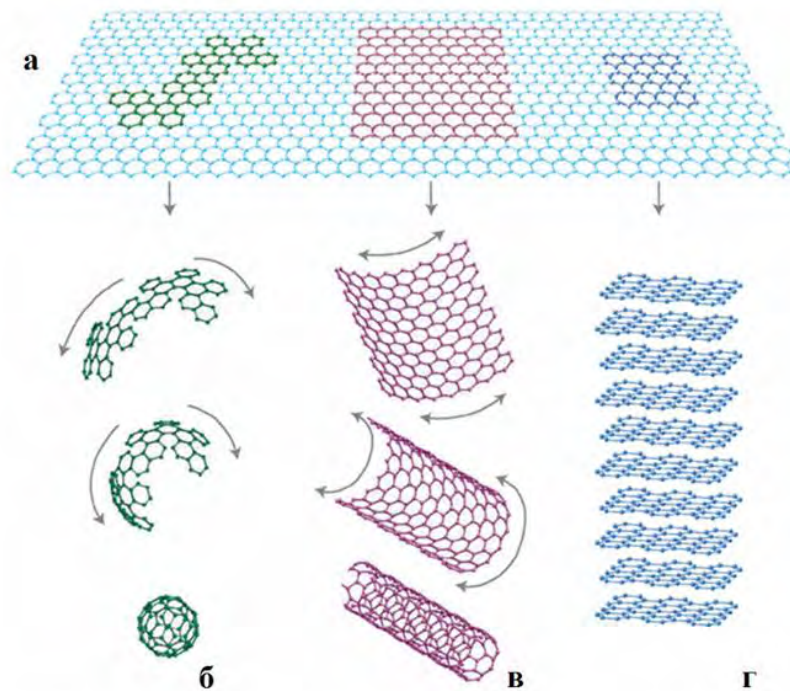


Рисунок 3 – Графен (а) – двумерный материал и схема образования из него: фуллерена (б), нанотрубок (в) и графита (z) [18]

Фуллерены

Молекулярная форма углерода – фуллерены, открыта более четверти века назад, но интерес к изучению свойств и созданию новых материалов на их основе не угасает до сих пор.

Развитие современной аппаратуры, новых методик исследований и возможность получения фуллеренов в макроскопических масштабах дало толчок к получению новых перспективных материалов на их основе, и, как следствие, рост публикаций в этом направлении. Особое место, среди семейства фуллеренов, занимают – C_{60} , C_{70} [4–7, 26–36]. Структура и свойства этих молекул обсуждались в работах [10–12, 35, 37, 38]. Так, C_{60} представляет собой усеченный икосаэдр, в вершинах которого находятся атомы углерода, связанные между собой ковалентными связями. Высота молекулы C_{60} составляет $(7,11 \pm 0,02)$ Å [10–12, 38]. В отличие от C_{60} , C_{70} обладает более низкой симметрией (рис.4) и представляет собой эллипсоид вращения, на поверхности которого, расположены атомы углерода. Высота молекулы C_{70} , то есть расстояние между Π гранями, расположенными в двух взаимно противоположных полярных областях, составляет $(7,80 \pm 0,02)$ Å, а ширина экваториальной части – $6,940$ Å [10, 11].

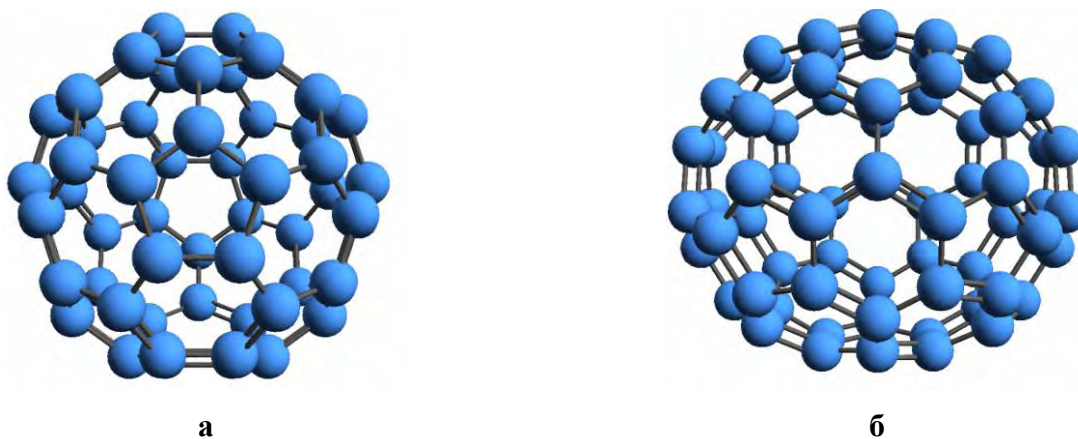


Рисунок 4 – Изображение молекул фуллерена: а – C_{60} ; б – C_{70}

Молекулы C_{60} представляют собой комбинацию из 12 Π и 20 Γ , которые образуют каркас и соединены между собой двумя типами связей С-С [10, 11, 38, 39]: 1) двойные короткие связи длиной $1,390 \pm 0,001$ Å (общая сторона двух Γ); 2) одинарные связи более длинные, порядка $1,445 \pm 0,005$ Å (общая сторона Π и Γ).

Молекулы C_{70} представляют собой комбинацию из 15 Π и 25 Γ , которые соединены между собой восемью различными связями углерод-углерод, как показано на рис. 5, длина этих связей варьируется от $1,370$ до $1,470$ Å [10, 11].

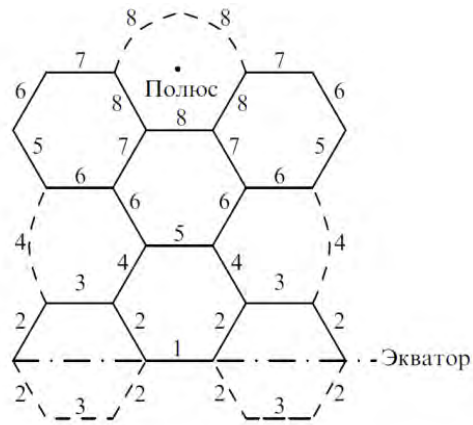


Рисунок 5 – Структура и связи молекулы C_{70} [10]

При комнатной температуре молекулы C_{60} кристаллизуются в гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку с параметрами $a = b = c = (14,150 \pm 0,050) \text{ \AA}$ и гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку с параметрами $a = 10,120 \text{ \AA}$ и $c = 16,090 \text{ \AA}$ [40, 41]. Молекулы C_{70} , также как и C_{60} при комнатной температуре кристаллизуются в ГЦК ($a=14,96 \text{ \AA}$) и ГПУ ($a=10,660 \pm 0,030 \text{ \AA}$ и $c=17,360 \pm 0,030 \text{ \AA}$) [36, 41, 42] структуры.

Между молекулами фуллерена в кристалле существует слабая ван-дер-ваальсовая связь. Так как фуллерены имеют достаточно большой размер, то конденсируясь в кристалл, имеют междуузлия большого диаметра. В ГЦК кристалле C_{60} на одну молекулу приходится два тетраэдрических и одно октаэдрическое междуузлие, средний размер которых, составляет $2,08 \text{ \AA}$ и $1,13 \text{ \AA}$ соответственно [43]. Поэтому кристалл C_{60} может абсорбировать из окружающей среды примесные атомы и молекулы, заполняя эти пустоты, изменяя физические и химические свойства фуллеренов.

Таким образом, углеродные материалы широко используются в разных областях науки и техники не только сами по себе (графит, алмаз, фуллерены и т.д.), но и как составляющие (например, упрочняющая фаза) в композитах. Получают такие композиты различными способами [44–46], но одним из самых универсальных методов получения компактных образцов является сочетание механического воздействия с последующим спеканием.

1.2. Фазовые переходы в фуллеренах при различных термодинамических параметрах

Большое многообразие упорядоченных и неупорядоченных углеродных структур синтезировано из кристаллического фуллерена C_{60} при различных р-Т условиях и описано в ряде работ [37, 47–52]. Воздействие высоких температур приводит к разрушению молекулярного каркаса C_{60} . Воздействие низких температур приводит к ориентационному

фазовую переходу. Образование молекулярного кристалла, фуллерена C_{60} , обусловлено действием сил парного ван-дер-ваальсового взаимодействия, которые имеют значительную по величине нецентральную (зависящую от взаимной ориентации молекул) компоненту, обусловленную неоднородностью электронной плотности на поверхности молекул [53]. Так при 260 К ГЦК решетка переходит в простую кубическую (ПК). В структуре ПК существует возможность заторможенных поворотов молекул вокруг упорядоченных осей между двумя энергетически неэквивалентными ориентационными конфигурациями: пентагоны (P) и гексагоны (H).

Дифракционные картины изменения кристаллического C_{60} при температурах 154,5 К и 291 К представлены на рис. 6 а. Авторами сообщается [54], что рентгенограммы не поддаются интерпретации в структурных терминах, однако, можно зафиксировать относительные изменения интенсивностей и изменение формы линий (200), (311) и (222) (рис.6 а, вставка).

Из обработки нейтронографических спектров [55] получено изменение параметра решетки (рис.6 б). Обе фазы, ГЦК ориентационно неупорядоченная и ПК ориентационно упорядоченная – сосуществуют при 260 К. При температурах ниже 260 К параметр решетки монотонно убывает вплоть до 90 К. При этой температуре на кривой зависимости параметра решетки от температуры наблюдается острый выступ, таким образом, фиксируется фазовый переход второго рода в кристаллическом фуллерене C_{60} .

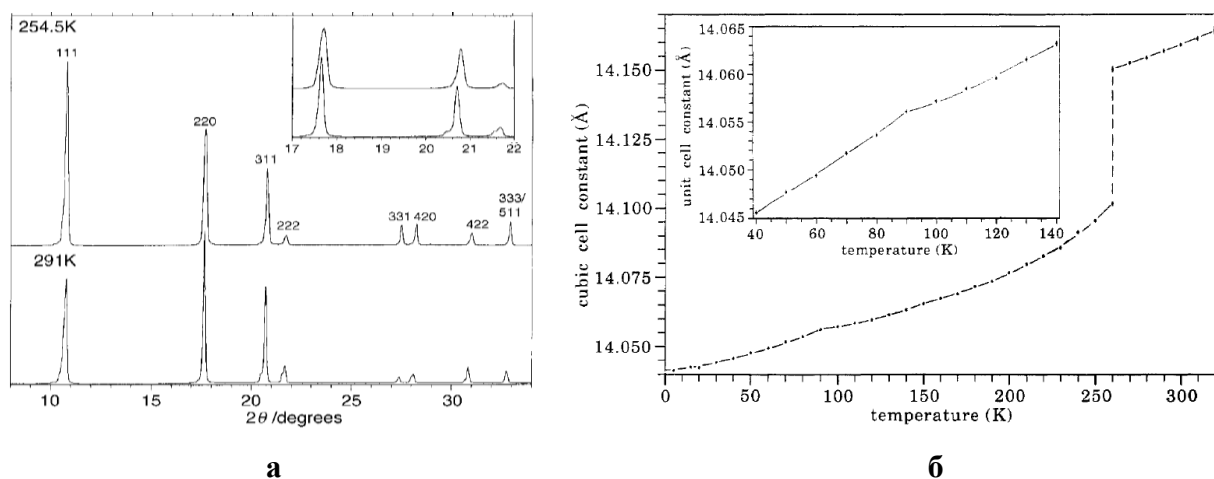


Рисунок 6 – Рентгенограммы C_{60} при температурах 291 и 254,5 К (а) [54] и изменение параметра решетки фуллерена C_{60} (б) [55]

Высокие давления способствуют сближению молекул, с образованием полимерных структур. Получают такие структуры в широком диапазоне температур и давлений [47-49, 51, 56–58], при этом могут образовываться: димерная (D), орторомбическая (O), тетрагональная

(Т), ромбоэдрическая (R) фазы. Различие в строении этих структур хорошо видно на дифракционных картинах (рис.7 а), а рамановская спектроскопия фиксирует соответствующие этим фазам изменения (рис.7 б).

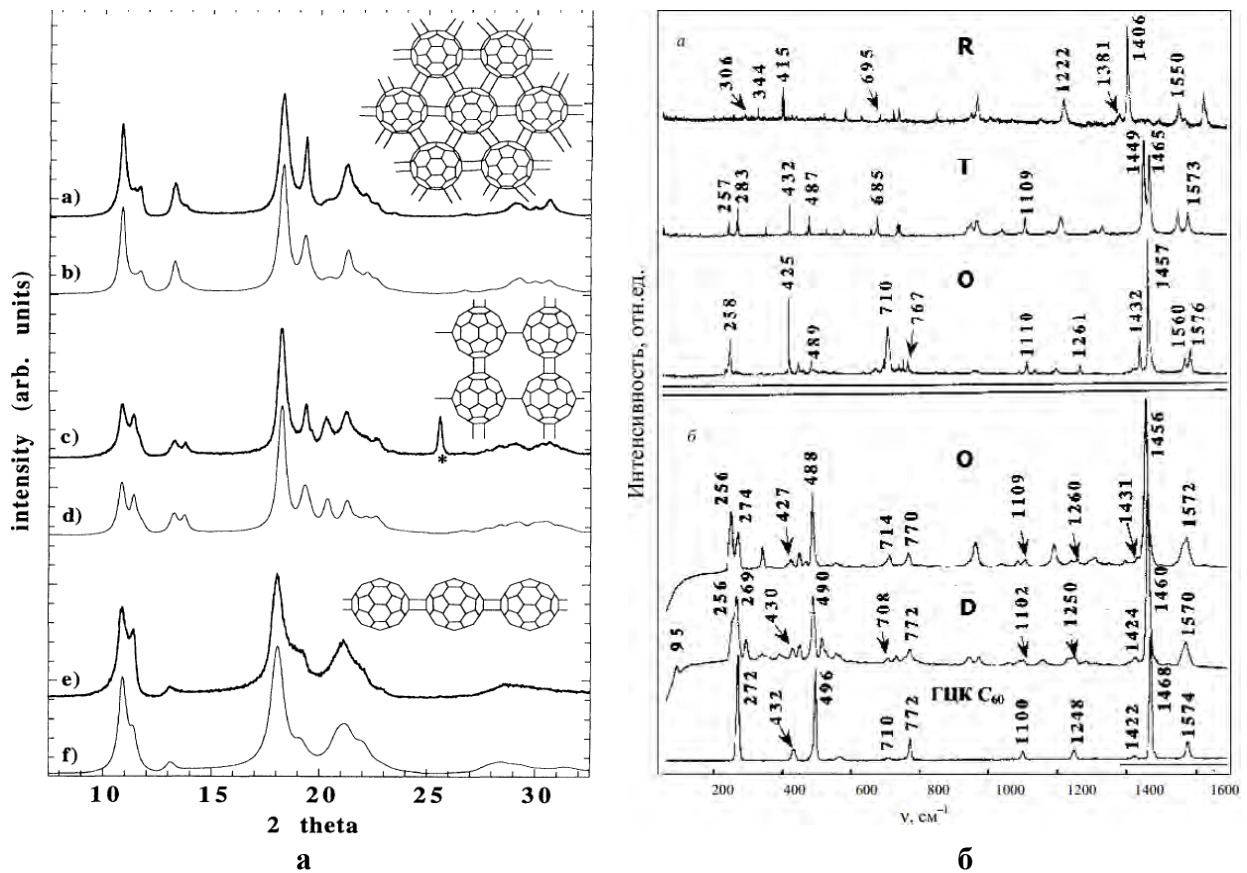


Рисунок 7 – Рентгенограммы полимерных фаз C₆₀: димерная (D), орторомбическая (O), тетрагональная (T), ромбоэдрическая (R) (а) [48], и КР-спектры полимеров C₆₀ [51] (б)

Полимеризованные фазы разлагаются при нагревании, как отмечено выше, и возвращаются к исходному ГЦК состоянию [59]. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) разложения полимеров (димеры, орторомбическая фаза) при атмосферном давлении показывают температуру этого перехода, и, как видно на рис.8, эта температура отличается в зависимости от типа полимеризованной фазы (например, для димеров около 460 К). Уменьшение скорости нагрева снижает температуру начала деполимеризации.

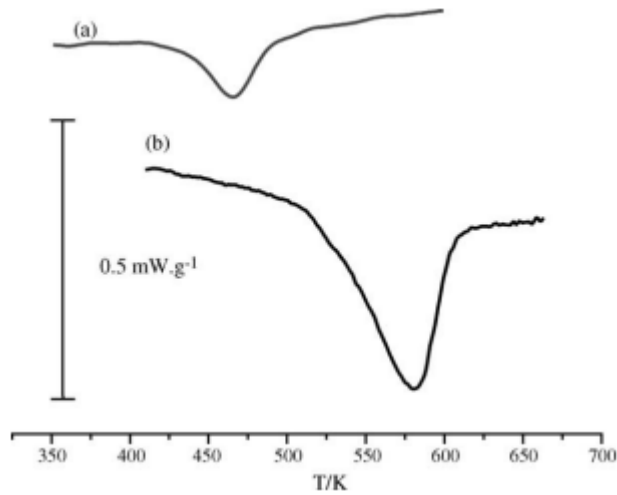


Рисунок 8 – ДСК кривые разложения димерной (a) и орторомбической фазы (b) C_{60} [59]

На рис.9 представлены диаграммы превращений с границами перехода из ГЦК в ПК структуру.

Так в аппарате «поршень-цилиндр» в низком диапазоне температур и давлений (до 700 К и до 1,5 ГПа) исследовали фазовые переходы из ГЦК в полимерные структуры (рис.9 а). Эти переходы из ГЦК в ПК решетку или полимерную структуру оказались обратимы. Область температурного перехода из полимерной структуры в ГЦК составила 530 К. В более поздней работе [58] диаграмма давления (до 2 ГПа, рис. 9 б) уже представлена с отмеченными полимерными фазами C_{60} (О-орторомбической, Т-тетрагональной и R-ромбоэдрической). На рис. 9 б в дополненной содержанием Н- и Р-ориентированных молекул диаграмме пунктирными линиями в области простой кубической решетки показаны соответствующие соотношения (30, 50, 65, 80 и 92%) Н-ориентированных молекул.

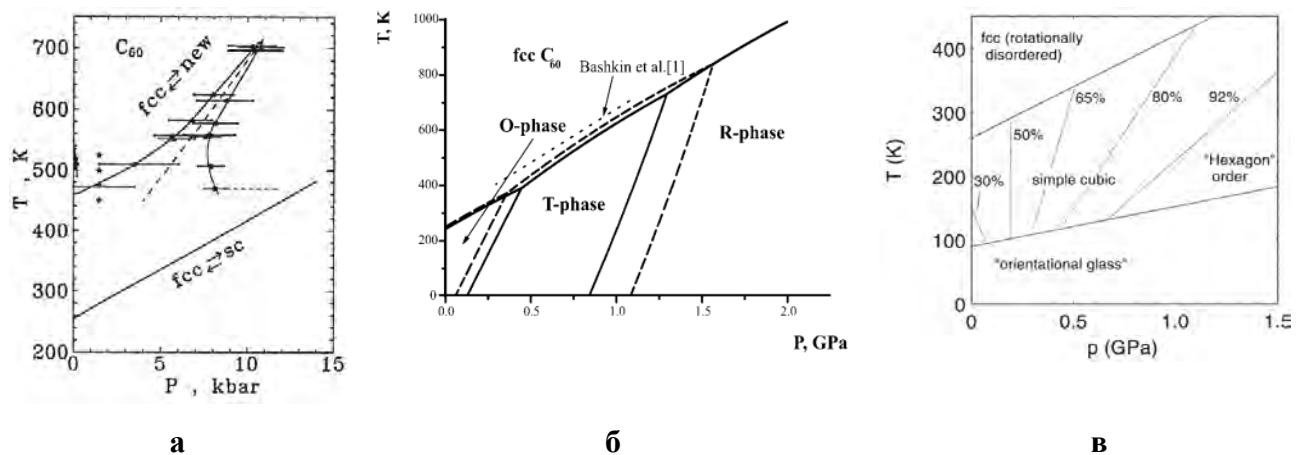


Рисунок 9 – Диаграммы превращений p-T C_{60} : сплошные линии показывают полимеризацию

(fcc-new) и деполимеризацию (new-fcc), а пунктирная линия - "равновесная" граница (а) [60]. Области существования полимеризованных фаз C_{60} (О-орторомбической, Т-тетрагональной и R-ромбоэдрической) (б) [58]. Процентное содержание Н- ориентированных молекул, в области простой кубической решетки (в) [52]

Обобщенные экспериментальные данные представлены на кинетической диаграмме превращений рис.10.

В работе [51] проведена упрощенная классификация продуктов синтеза C_{60} , критерием которой является характер структурообразующего элемента (атом, молекула, кластер). Так, к области молекулярных фаз отнесены мономерные ГЦК и ПК структуры C_{60} , к области полимолекулярных структур – полимеры О, Т, R, являющиеся линейно (1D) и двумерно (2D) упакованными полимерами. Отдельно можно выделить полимолекулярные трехмерные (3D) структуры – молекулярный кластер C_{60} . К атомарным структурам относят продукты деструкции молекулярного каркаса. На рис.10 б отмечена область $nc-sp^2$ неупорядоченной (нанокристаллической) графитоподобной фазы, а также аморфные фазы $a-sp^3$ и $a(nc)-sp^2+sp^3$.

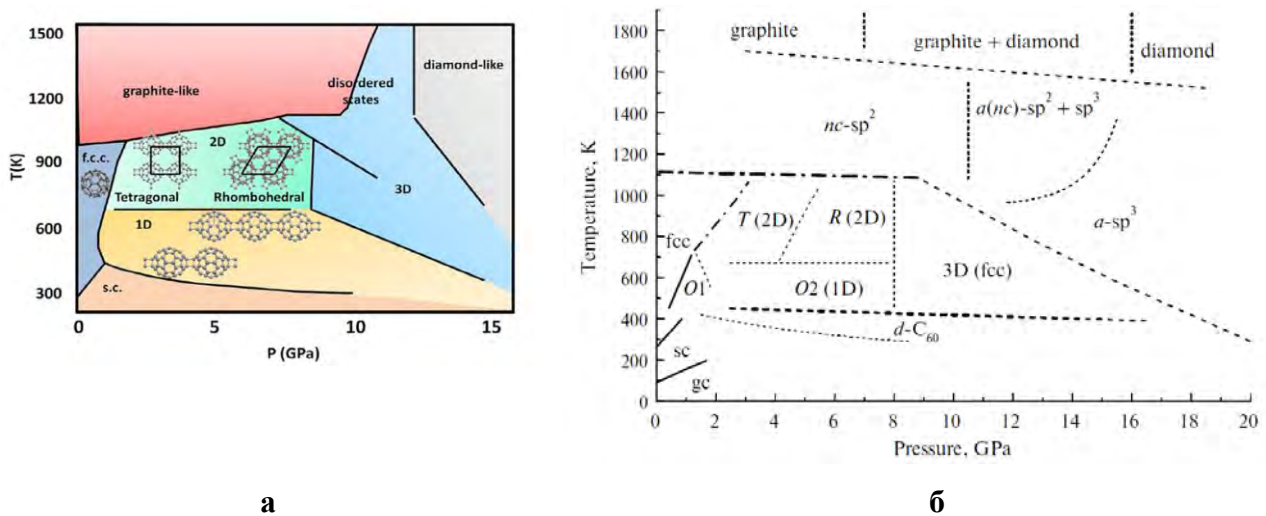


Рисунок 10 – Кинетические диаграммы превращений кристаллических фуллеренов C_{60} (а) [57] и (б) [47]. Где, полимеризованные кристаллические фазы на диаграмме [47] обозначены: O1 и O2 (1D)-одномерно полимеризованные орторомбические фазы, T(2D) и R(2D) - двумерно полимеризованные тетраэдрическая и ромбоэдрическая фазы, FCC(3D)-трехмерно полимеризованная кристаллическая фаза C_{60} , d- C_{60} - фазы с преобладающей концентрацией димеров $(C_{60})_2$, $nc-sp^2$ - разупорядоченная (нанокристаллическая) графитоподобная фаза

Таким образом, кинетические диаграммы превращений в координатах p - T отображают многообразие синтезированных из кристаллического фуллерена как молекулярных (полимеры), так и атомарных (графит, алмаз) структур.

1.3. Аморфные фуллерены: получение и фазовые переходы

Механический размол

Самыми распространенными и доступными формами реализации химических превращений, физико-химических изменений вещества под воздействием механической нагрузки являются механическая активация (МА) вещества, механохимический синтез (МХС), механический размол (МР) и механическое сплавление (МС). В результате механического воздействия (МВ) на твердое тело [62, 63] затрачивается некоторое время на формирование поля напряжений и его релаксации, которое может быть больше или меньше времени, необходимого для протекания химической реакции или эти два процесса разделены во времени. Поле напряжений создается в приконтактной зоне твердого вещества, и его релаксация может происходить по-разному: выделение тепла, образование новой поверхности, возникновение различных дефектов, способствование протеканию химической реакции. Факторы, влияющие на формирование поля напряжений и основные пути релаксации представлены на рис.11. Левая часть представленной схемы отвечает за процесс измельчения, а правая – отражает процессы, относящиеся к МА.



Рисунок 11 – Факторы, влияющие на формирование поля напряжений и основные пути релаксации при механическом воздействии [62]

Механизмы и особенности МВ, МА в случае разных систем (однофазных, многофазных, металлических, неметаллических и т.д.) обсуждались в ряде статей [62, 64–73], и подробно рассматриваться, в данной диссертационной работе, не будут. Стоит отметить, что на процесс МВ оказывают сильное влияние управляющие параметры размола, к основным можно отнести: тип мельницы; скорость вращения активатора (планетарных дисков); число, размер и материал размольных тел и активатора; свойства и масса обрабатываемого вещества; продолжительность и среда размола; температура размола.

В работах [74, 75] представлены результаты МВ на кристаллическую смесь C_{60} 90% и C_{70} в стальном размольном стакане с мелющими телами из того же материала в атмосфере аргона. Показано, что под МВ кристаллическая структура теряет свою периодичность (на месте кристаллических пиков появляются широкие гало, рис. 12), при этом не разрушается молекулярная структура $C_{60}(C_{70})$. Длительное время помола приводит к формированию полимера $C_{60}(C_{70})$, и в том числе димера C_{60} . Добавление порошка, после разных времен помола, в толуол окрашивало раствор в зависимости от времени воздействия, и этот процесс носил затухающий характер. Помимо этого образовывался нерастворимый осадок. Авторы поясняют, что в толуоле наличие нерастворимой фракции измельченного порошка может быть содержанием в нем полимера C_{60} , образовавшегося в процессе МА. Дифференциальная сканирующая калориметрия нерастворимых в толуоле порошков показала наличие

эндотермического пика (после 1000 ч размола, пик при $T=247^{\circ}\text{C}$), соответствующий процессу деполимеризации и возвращению к исходному кристаллическому состоянию.

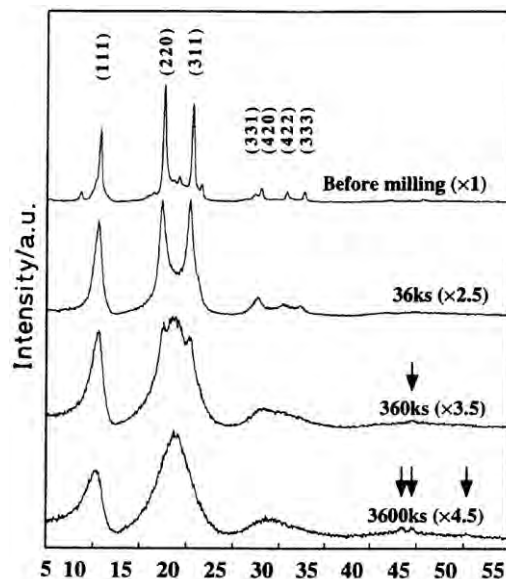


Рисунок 12 – Рентгеновские дифракционные спектры фуллерена C₆₀ после различного времени МА [74]

В работе [76] на рентгеновских дифракционных спектрах (рис.13) после МА тоже присутствуют фуллеренные гало. МА фуллеренов C₆₀/C₇₀ проводилась в размольном стакане из закаленной нержавеющей стали со стальными шарами в аргонной среде. Интенсивные деформационные воздействия, реализуемые при МА фуллеренов C₆₀/C₇₀ приводят к аморфизации. Деформационно-индуцированное разрушение кристаллической структуры фуллеренов сопровождается разрушением молекул фуллеренов и, как следствие графитизации.

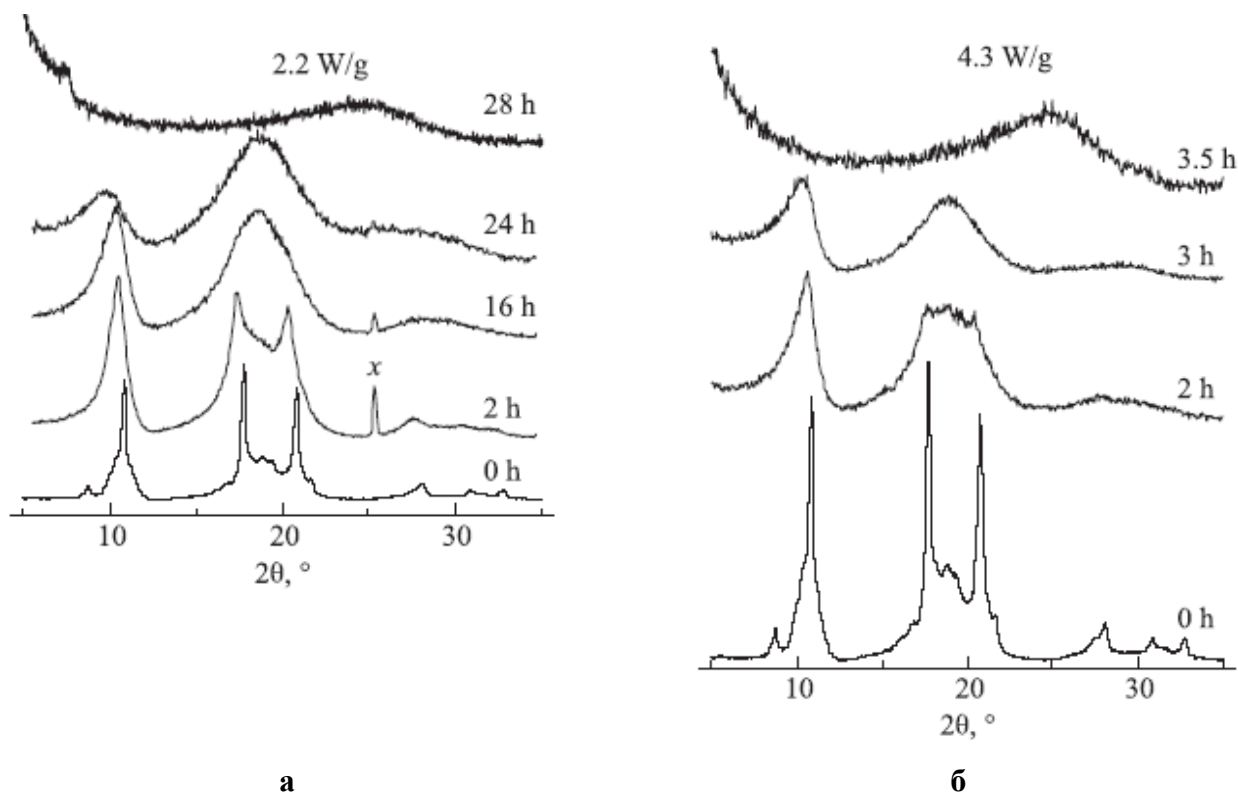


Рисунок 13 – Влияние энергонапряженности (*а,б*) на разрушение фуллеренов C_{60}/C_{70} (рентгеновские дифракционные спектры, *x* — рефлекс от материала кюветы) [76]

В работе [77] описано нейтронографическое исследование (рис.14) влияния МА на кристаллические фуллерены C_{60} . Как сообщают авторы, размол порошка (небольшими навесками 1-1,5 г) проводили в течение длительного времени (до 120 ч). На месте кристаллических пиков C_{60} появились широкие фуллеренные гало, типичные для аморфных (мелкокристаллических) фаз. По результатам дальнейшего вакуумного ступенчатого отжига установлено, что температурная эволюция аморфных (мелкокристаллических) фуллеренов может происходить переходом из молекулярной в атомарную аморфную фазу. Кристаллизация не происходит, хотя при относительно низких температурах нагрева наблюдается начальная стадия расщепления гало на пики.

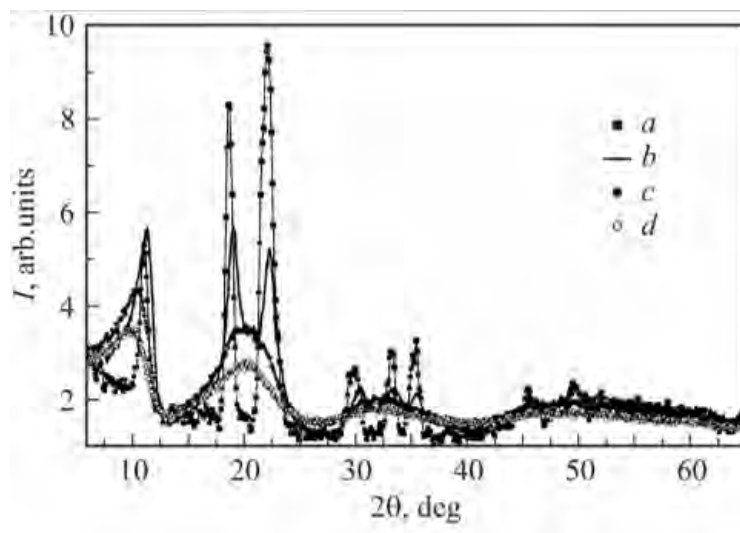


Рисунок 14 – Нейтронограммы фуллеренов в зависимости от времени размола t при низкоскоростной (меньше 100 мин^{-1}) МА: a – исходный C_{60} , b – $t=21$, c – $t=44$, d – $t=58$ часов [77]

В работе [78] исследовали МВ на фуллерен C_{60} на воздухе, рис.15. Размол порошка массой 0,5-1 г проводили в размольном стакане из глинозема с размольными шарами. На основании сравнения плотности порошков после МВ в течение разного времени аморфная фаза, полученная после 48 ч МВ, возникающая, скорее всего, из-за разрушением молекулярного каркаса, названа авторами «фуллереноподобный» углерод.

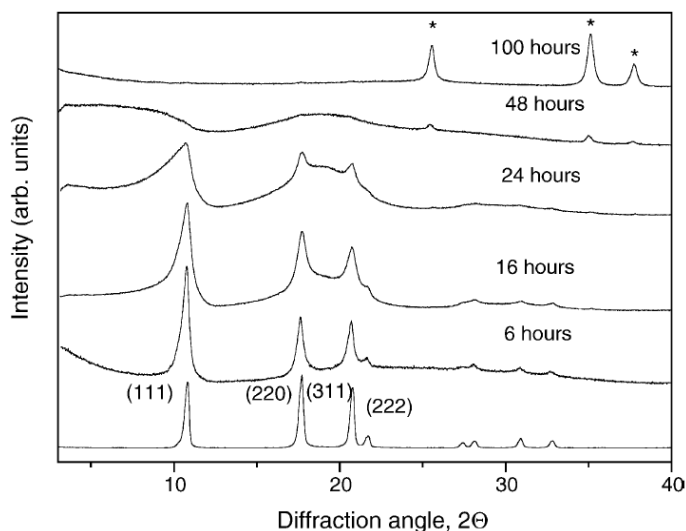


Рисунок 15 – Рентгенограммы образцов C_{60} после различных времен помола. Пики оксида алюминия отмечены звездочками [78]

В работе [67] представлены результаты механохимического синтеза (МХС) фуллеренов. МХС проводили в агатовом активаторе с размольным шаром (массой 170 г) и стальном активаторе с шаром (массой 570 г) в атмосфере кислорода с давлением 1 атм. Как показано на рис. 16, после МХС наблюдается два пути полимеризации, а именно через образование C_{60} и $C_{60}O$, соответственно. Полимеризация C_{60} полностью подавляется в атмосфере кислорода.

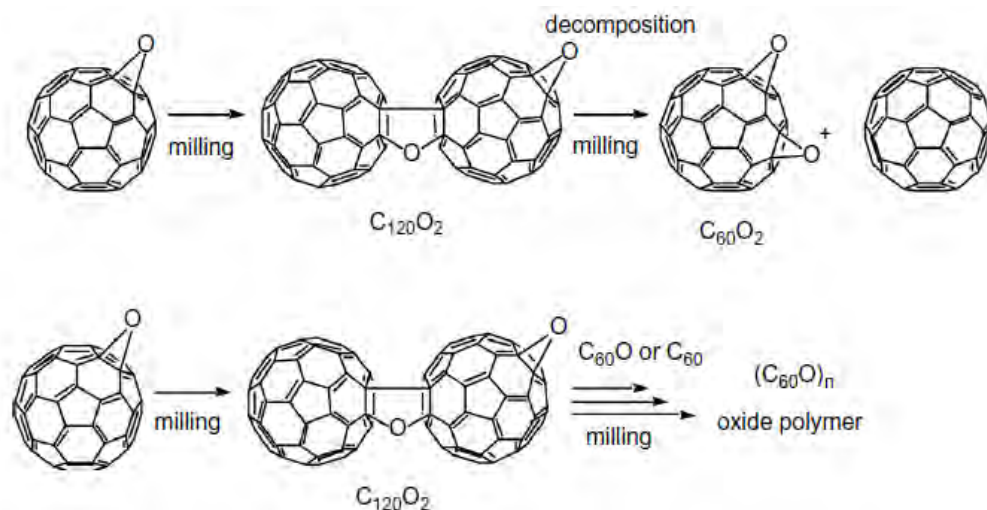


Рисунок 16 – Механохимическая полимеризация $C_{60}O$ [67]

Таким образом, в процессе механического воздействия на фуллерены в разных атмосферах (инертный газ, воздух, кислород) продукты механического размола сильно отличаются: так в отсутствие кислорода могут формироваться полимерные структуры, а в присутствии кислорода – оксиды фуллерена.

1.4. Взаимодействие фуллеренов с металлами, металл-матричные композиты

Одним из привлекательных направлений использования фуллеренов и других углеродных структур является упрочнение ими металл-матричных композитов (ММК) [79], сочетающих такие свойства, как пластичность и вязкость матрицы, высокие модули упругости и т.д. Интерес к ним объясняется их высокими прочностными свойствами, превосходящими свойства традиционных монолитных сплавов. Такие композиты широко используются как конструкционные материалы в аэрокосмической, автомобильной, химической, транспортной и других областях промышленности [80].

Как показано на рис. 17, самым распространённым, за последние годы, металлом для матрицы композитов является Al. Востребованность алюминиевых композитов объясняется тем, что они обладают низким удельным весом и высокой удельной прочностью. Например, с

объемными наноструктурированными алюмоматричными композитными материалами можно ознакомиться в работе [81].

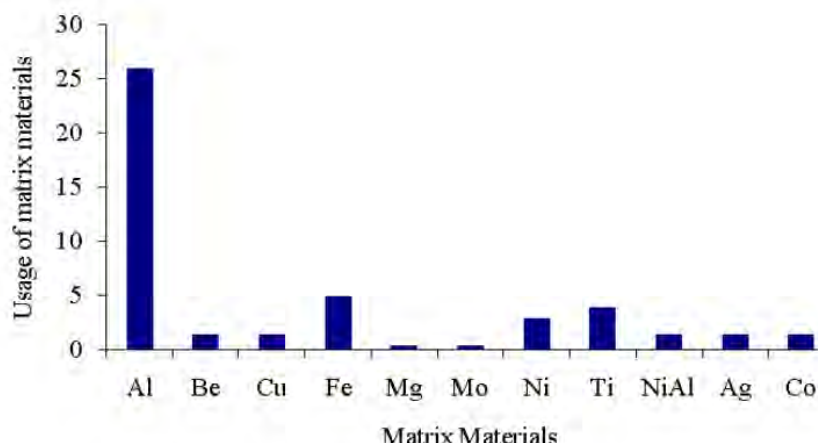


Рисунок 17 – Сравнение относительных количеств используемых металл-матричных композиционных материалов на разной основе [79]

В работе [82] металл-углеродные нанокompозиты (Cu-C, Ni-C, Fe-C, Co-C) получали в нанореакторах полимерных матриц, рис. 18, в результате совместного измельчения полимерной и металлсодержащих фаз (соединений 3d металлов), с последующим термолизом, осуществляемого для карбонизации полимера и частичного или полного восстановления соединений металлов и наноструктурирования углеродного материала [82]. Такой способ получения нанокompозитов обеспечивает улучшение физико-механических характеристик.

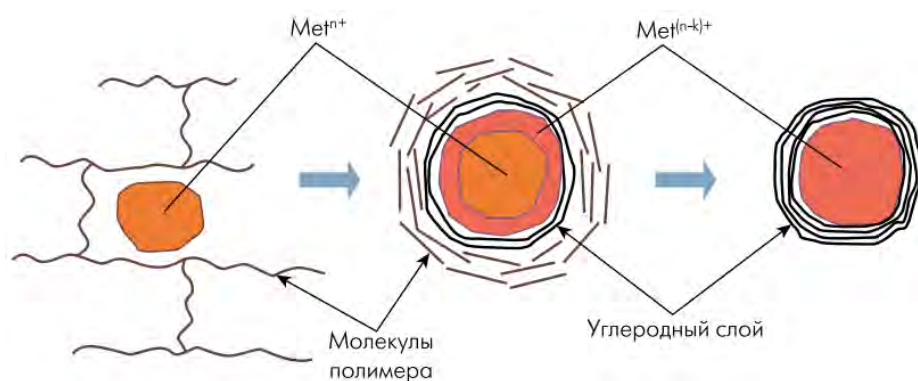


Рисунок 18 – Механизм образования наноструктур в нанореакторах полимерных матриц [82]

В работе [83] синтезировали магнитные композиты при высоких давлениях и температурах, из наноразмерных порошков Fe и капсулированной сажи. Механохимическая

реакция обеспечила присутствие некоторого количества аморфной фазы, в результате были получены композиты, содержащие алмазную модификацию углерода.

Синтез композитов с углеродными волокнами или графитными частицами привлекателен также с точки зрения свойств, присущих углеродной фазе: высокой теплопроводности, низкой плотности, хорошими смазывающими свойствами и низким коэффициентом термического расширения. Такие ММК обладают высокой размерной стабильностью и гасят вибрации [84–86]. В случае алюминиевых сплавов, как уже отмечено выше, обладающих низким удельным весом и высокой удельной прочностью, использование в ММК легких упрочняющих углеродных наноматериалов (удельный вес фуллерена C_{60} составляет $1,7 \text{ г/см}^3$) представляет особый интерес. В случае композитов на основе алюминия, фуллерены используются как в виде чистого фуллерена C_{60} [25, 87, 88], так и в виде смеси ($C_{60}+C_{70}$) с углеродными остатками синтеза фуллеренов [23, 27, 89]. Компактирование проводится различными методами: электроимпульсное плазменное спекание [23, 90, 91], многократная прокатка [25], пропитка фуллерена жидким алюминием [26], интенсивная пластическая деформация [27], лазерное спекание [92] и другие.

Для разработки составов композиционных материалов и технологии их изготовления необходимы исследования взаимодействия углеродных наноматериалов с различными металлами и сплавами. В случае фуллеренов большинство исследований выполнено с использованием кристаллического C_{60} . При взаимодействии алюминия с углеродными фазами в процессе механического легирования и компактирования могут образовываться пересыщенный твердый раствор внедрения углерода в алюминии [25, 93] и карбид Al_4C_3 [94], охрупчивающий материал [23, 25, 89, 93]. Данные по фазам и структурам, получающимся в результате взаимодействия фуллерена с алюминием в различных условиях, довольно противоречивы. Кроме того, на практике в качестве материалов с высокой удельной прочностью используются высокопрочные алюминиевые сплавы, упрочняемые за счет старения. Исследования взаимодействия таких сплавов с фуллереном практически отсутствуют. Представляет также интерес исследовать влияние на такие взаимодействия различных структурных состояний фуллеренов, в частности, использование аморфных (наноструктурированных) фуллеренов.

В работе [24] проводили МР смеси Me-2,5 %мол. C_{60} (чистотой Fe 99,9%, с размером частиц 50 мкм) и Al (чистотой 99,9%, с размером частиц 30 мкм). МР проводили в высокоэнергетических мельницах типа SPEX со скоростью вращения 1200 об/мин и соотношением размольных шаров (4,9 и 9,6 мм в диаметре) к порошку 8:1 соответственно. Для предотвращения возможных нежелательных реакций в минимальном количестве добавляется метанол. МР проводили в атмосфере аргона. После МР проводили электроимпульсное плазменное спекание при температуре 775 К для системы Fe-фуллерен и 650 К для системы Al-

фуллерен (внешнее давление 15 кН). На рис. 19, представлены рентгеновские данные синтезированных структур и штрих-диаграммы из литературных данных. В обоих композитах наблюдается появление алмазных фаз с гексагональной и ромбоэдрической структурой, кроме этого отмечены карбиды Fe_3C , Al_4C_3 и сами фуллерены.

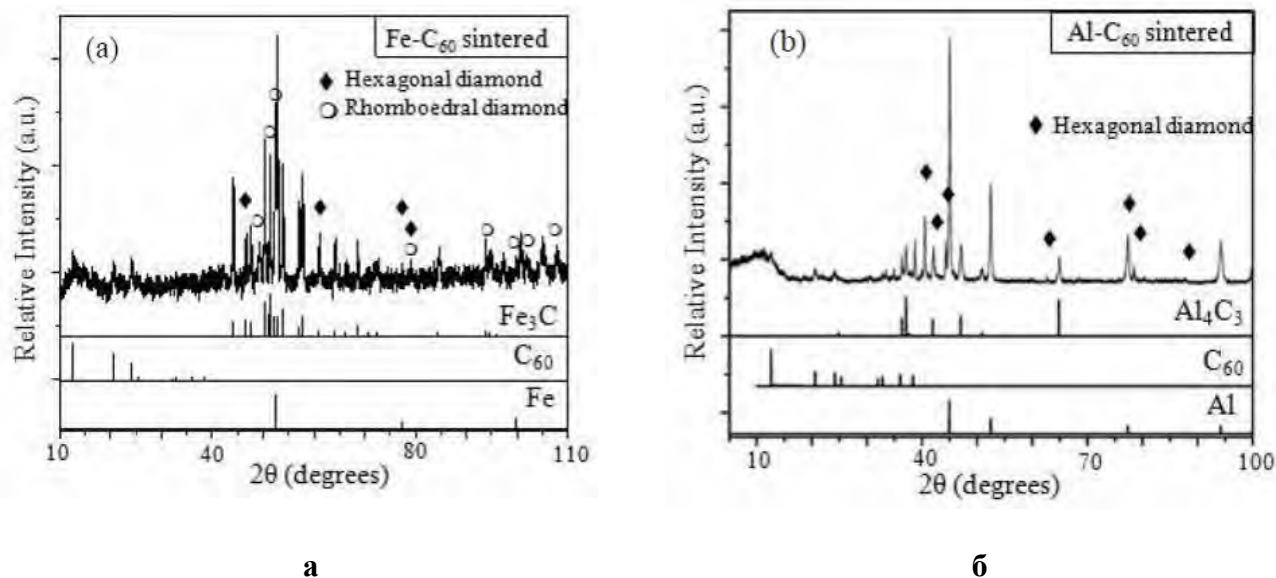


Рисунок 19 – Дифракционные рентгеновские спектры синтезированных композитов (a) Fe-C₆₀ и (b) Al-C₆₀ [24]

Таким образом, сочетание МР и последующего спекания привело к образованию карбида и алмазных фаз.

В работе [23] с помощью МА и электроимпульсного плазменного спекания получены наноструктурированные композиты с алюминиевой матрицей, армированные (упрочненные) графитом или фуллеренами ($\text{C}_{60}+\text{C}_{70}$ +сажа). При добавке фуллерена после МС получается более плотный композит Al/фуллерен по сравнению с Al/графит. Обсуждается механизм оценки процесса МС фуллерена и/или графита в ходе эксперимента. Такой механизм играет важную роль в аморфизации графита. Большая площадь поверхности фуллереновой смеси после помола способствует лучшему взаимодействию с Al и, следовательно, позволяет его полное превращение в Al_4C_3 в процессе спекания. Спеченные продукты (композиты) показывают увеличение твердости композита Al/фуллерен в 6 раз, и только в 4 раз для Al/графит. Методика спекания показывает, что это отличный способ превратить фуллерен в Al_4C_3 при сохранении его природной наноструктуры.

В работе [25] алюминиевые композиты, армированные фуллеренами C_{60} чистотой 99,95% были изготовлены путем обработки в шаровых мельницах. Для разрушения дальнего порядка в кристалле ГЦК фуллерены были размолоты в планетарной мельнице. Использовали

активатор объемом 250 мл с шарами (диаметром 5 мм и массой 800 г из нержавеющей стали), соотношение массы фуллеренов к массе шаров составило 1:15, соответственно. Скорость помола 200 об/мин в течение 2 ч с паузой для поддержания температуры окружающей среды, а затем помол в течение 5 ч при скорости 500 об/мин в атмосфере аргона. Чтобы предотвратить агломерацию и чрезмерную холодную сварку порошка при МР добавлена 1% стеариновая кислота. В процессе МР дальний порядок кристаллической структуры ГЦК кристалла фуллерена нарушился, не повреждая целостность молекулярной структуры фуллерена. Происходит искажение кристаллической решетки Al, несмотря на малую растворимость в ней углерода.

Системы (Al, Fe) графит и (Al, Fe) фуллереновая смесь были приготовлены путем МС порошков в шаровой мельнице [95]. Компактирование достигнуто путем электроимпульсного спекания (SPS). По результатам рассеяния рентгеновских лучей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что сами молекулы фуллерена устойчивы к МВ. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывают однородность порошков после размолла, но в зависимости от системы имеют различную морфологию. МР позволяет получить хорошее распределение металлических и углеродных частиц в смесях Al или Fe с графитом или фуллереном. Спекание дает возможность получить достаточно плотный материал с нанокристаллической структурой.

Спеченные образцы (рис. 20) имеют металлические матрицы (Al или Fe) с хорошей дисперсией Al_4C_3 в случае Al/графит или фуллерен, Fe_3C в случае Fe/графит и фуллеренов в случае Fe/фуллерены. Измерения твердости показали более высокие значения в случае Al/фуллерены и Fe/графит.

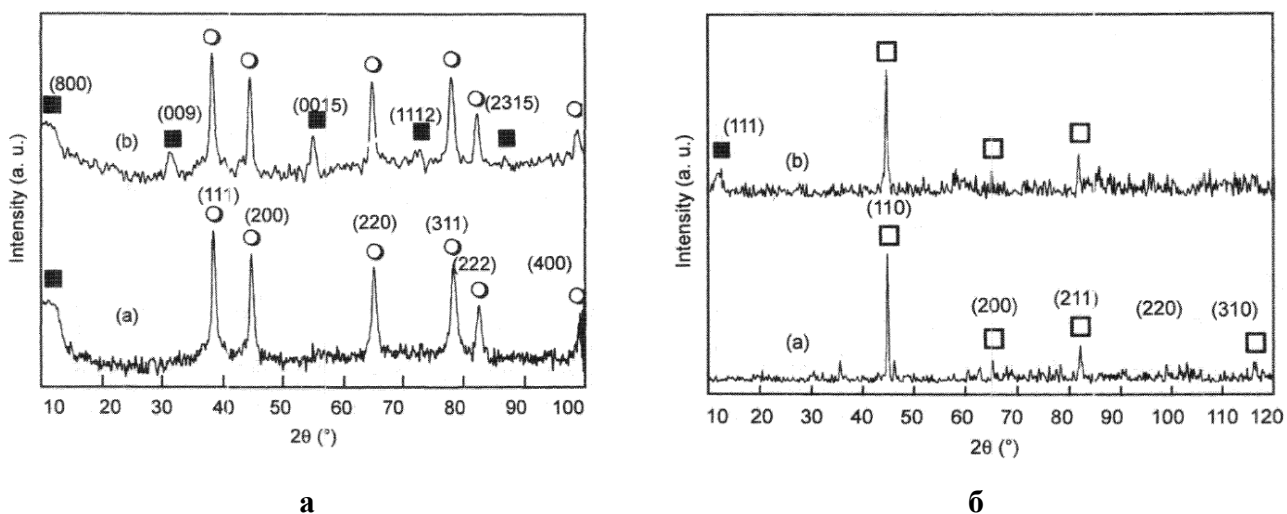


Рисунок 20 – Рентгеновские дифракционные спектры после синтеза: а – Al/графит и б – Al/фуллерен. Квадратики – Al_4C_3 , кружки – Al (а) и (б): а – Fe/графит, б – Fe/фуллерен, черные

квадратики – фуллерены, светлые квадратики – Fe [95]

В результате фуллерены оказались устойчивы к высокоэнергетическому помолу в мельнице SPEX. Полученные после спекания образцы Al-C содержат 3 фазы: графит, Al_4C_3 и Al, а после спекания порошков Fe/графит, Fe_3C и Fe.

Заключение к главе 1

На основании сделанного выше литературного обзора, становится очевидным, что многообразие физико-химических свойств фуллеренов обширно, что, следовательно, и вызывает большой интерес к изучению таких объектов не только с научной точки зрения, но и практического применения.

Воздействие низких температур на кристаллические фуллерены C_{60} приводит к ориентационному фазовому переходу. Воздействие высоких температур на кристаллические фуллерены C_{60} приводит к разрушению молекулярного каркаса. Воздействие низкого и/или высокого давления и температуры, то есть спекания при различных p-T условиях способствуют образованию большого многообразия упорядоченных и неупорядоченных углеродных структур. Основные исследования посвящены изучению кристаллического фуллерена C_{60} , а данных об исследовании аморфного фуллерена C_{60} мало и они довольно отрывочны. Поэтому изучение превращений аморфного фуллерена в широком диапазоне температур и давлений является актуальным.

Сочетание таких методов, как МР или МА с последующим спеканием является одним из самых перспективных способов получения компактных композитов. Так, МР способствует уменьшению размера частиц порошка (увеличивая площадь поверхности), тем самым улучшая взаимодействие между частицами разных материалов (например, металл-углеродные порошки). Современные способы спекания способствуют довольно равномерному распределению давления и температуры по всему объему образца в макрометрическом масштабе, что позволяет получать плотные углеродные, металл-матричные и другие композиты. Синтез композитов с углеродными материалами привлекателен с точки зрения свойств присущих углеродной фазе: высокой теплопроводности, низкой плотности, хорошими смазывающими свойствами и низким коэффициентом термического расширения. Однако имеющиеся литературные данные довольно противоречивы и в них отсутствуют сведения о металл-матричных композитах с аморфным фуллереном C_{60} . Поэтому изучение углеродных металл-матричных композитов с аморфным фуллереном представляет большой интерес и исследование взаимодействия такого активированного фуллерена с металлами и сплавами может дать новые научные результаты.

ГЛАВА 2 ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В последнее время много работ посвящено исследованию структурного поведения наноразмерных форм углерода в широком диапазоне температур и давлений, как в чистом виде, так и в виде упрочняющей добавки ММК. Для проведения таких работ необходимо использовать комплекс методов, которые включали бы в себя, как структурные методы (нейтронной, рентгеновской, электронной дифракции), так и ряд дополнительных методов для более детального изучения объектов. Поэтому использование широкого круга экспериментальных возможностей (нейтронной, рентгеновской, электронной дифракции, термогравиметрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рамановской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии, оптической микроскопии и компьютерного моделирования) дает наиболее полную информацию о наноразмерных формах углерода, что позволяет изучать структурные изменения, как в чистых углеродных фазах, так и их при взаимодействии с металлом матрицы в ММК.

2.1. Дифракционные методы исследования

Исследование с помощью дифракции нейтронов и рентгеновских лучей конденсированных сред позволяет решать широкий круг фундаментальных и прикладных задач. Современное состояние этих исследований характеризуется постоянно расширяющимся применением нейтронных и рентгеновских методов в физике конденсированного состояния, материаловедении, химии, биологии и т.д. Так, нейтроны, не имеющие электрического заряда, могут проникать в вещество и давать информацию о внутренней структуре, например, при исследовании композитных материалов, деталей конструкций и т.д. Кроме этого, нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов, а рентгеновские лучи рассеиваются на их электронных оболочках, этим и объясняется, почему нейтроны обладают большей чувствительностью к разным сортам атомам, расположенными относительно близко в периодической системе химических элементов. Другой интересной задачей, которую можно решить с помощью нейтронов, является исследование композитов, состоящих из легких (дейтерий, водород, углерод и т.д.) в матрице тяжелых элементов (металлы, сплавы и т.д.). Основным методом исследования в данной диссертационной работе была дифракция нейтронов.

Таким образом, исследование проводимые структурными методами дают уникальную возможность наиболее детального изучения внутренней структуры вещества.

Нейтронные дифракционные исследования

Исследования проводили на суперпозиционном мультidetекторном нейтронном дифрактометре ДИСК [96] установленном на горизонтальном экспериментальном канале исследовательского реактора ИР-8 в НИЦ «Курчатовский институт». Главной особенностью дифрактометра ДИСК является высокая светосила, достигаемая с помощью суперпозиционного метода регистрации. Дифрактометр ДИСК состоит из двойного монохроматора, защиты, системы коллиматоров, монитора и регистрирующей системы, рис.21.

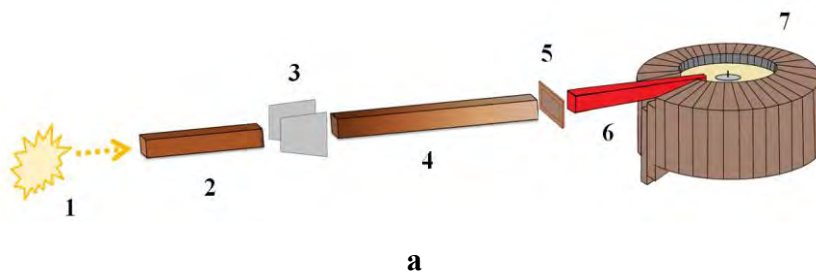


Рисунок 21 – Схема кольцевого дифрактометра ДИСК (а): 1 – пучок нейтронов; 2,4,6 – система коллиматоров; 3 – монохроматор; 5 – мониторная камера; 7 – детекторная система. Внешний вид дифрактометра ДИСК (б)

Блок двойного монохроматора включает в себя два юстировочных столика с кристаллами в параллельном положении и приводом, обеспечивающим поворот кристаллов и их смещение для сохранения условий двойного отражения. Расстояние между осями первичного и дважды отраженного пучка составляет 190 мм. Скорость поворота кристаллов $1^\circ/\text{мин}$, интервал углового поворота $15^\circ < \theta < 45^\circ$. Юстировочные столики с кристаллами имеют 3 степени свободы: поворот, перемещение и качание. Для удобства работы с двойным монохроматором спроектировано несколько приспособлений: держатели плоских кристаллов и кристаллов с фокусировкой, держатели двух кристаллов, обеспечивающие дистанционную их смену, держатели кристаллов, допускающие расширение интервала углов поворота θ до 60° и держатели кристаллов, позволяющие вести работу не только в геометрии Брегга. Защита блока двойного монохроматора выполнена из свинца, парафина с карбидом бора и стали. Она занимает все пространство от реактора до стационарной защиты дифрактометра. Верхняя ее часть состоит из отдельных баков, легко демонтируется и обеспечивает доступ к блоку монохроматора. Длина защиты на прямом пучке около 1100 мм.

Весь дифрактометр помещен в массивную неподвижную защиту, представляющую собой металлический каркас, заполненный парафином с карбидом бора. Часть защиты стационарна, другая может смещаться, обеспечивая доступ к прибору. Для смены образцов и приспособлений в верхней части защиты имеется люк с крышкой.

Коллимация первичного пучка нейтронов осуществляется рядом однощелевых коллиматоров, работающих как ограничители. В канале реактора установлен первый коллиматор, сходящийся с окном 40×50 мм. В защите двойного монохроматора после второго кристалла расположен блок борированного полиэтилена длиной 600 мм с окном 15×50 мм², а затем стальной блок длиной 520 мм с тем же окном. Этот двойной коллиматор вырезает пучок с расходимостью $1,7^\circ$. Рабочая поверхность стального коллиматора кадмирована (толщина 0,5 мм). На торце стального коллиматора устанавливается сменный третий коллиматор со сходящейся щелью. Имеется два сменных коллиматора с щелями 10×50 мм² и 7×50 мм². Оба коллиматора – стальные с кадмированной рабочей поверхностью. Допускается работа без сменных коллиматоров.

Коллимация рассеянного излучения осуществляется индивидуальными коллиматорами каналов регистрации. Перед детекторами расположен стальной, кадмированный изнутри канал сечением 5×50 мм², длиной 215 мм, который объединен в блоки по 7 секций и конструктивно входят в детектирующие секции.

Для определения абсолютного потока монохроматических нейтронов и для определения относительного его изменения с изменением длины волны монохроматических нейтронов используется монитор. Он состоит из урановой камеры деления с очень малой эффективностью регистрации и сменной кадмиевой диафрагмы. Камера рассчитана для работы с пучком нейтронов сечением 50×50 мм². В соответствии с используемым вторым коллиматором имеются кадмиевые диафрагмы, вырезающие пучок 15×50 мм², 10×50 мм², 7×50 мм².

Детекторная система разработана специально для дифрактометра ДИСК и предназначена для регистрации рассеянных тепловых нейтронов в диапазоне длин волн $1-2,7$ Å, и представляет собой 224 сцинтилляционных счетчика, сгруппированных в отдельные модули по 7 штук. Чувствительный объем каждого счетчика имеет площадь входного окна равную 5×50 мм² и образован из трех слоев сцинтилляционного экрана. Устройство состоит из 32 детекторных модулей, кабеля передачи данных, блока источников питания, интерфейса, персонального компьютера и программного обеспечения сбором данных. Модули представляют собой замкнутое интеллектуальное устройство, которое обеспечивает управление режимом регистрации, питание фотоумножителей, сбор и накопление данных, и связь с управляющим компьютером.

Пучок нейтронов, падая из горизонтального канала, монохроматизируется в двойном монохроматоре с помощью монокристаллов цинка мозаичностью примерно 30', ориентированных по плоскости (002). Пройдя систему коллиматоров и монитор, монохроматизированный пучок нейтронов через сходящийся ограничитель (выходное отверстие $10 \times 5 \text{ мм}^2$) падает на образец, установленный в центре юстировочного столика. Рассеянные образцом нейтроны регистрируются кольцеобразной регистрирующей системой, рабочий диапазон углов $\pm 1^\circ < 2\theta < \pm 157^\circ$. В регистрирующей системе 224 сцинтилляционных счетчика, сгруппированных в отдельные модули по 7 штук. Каждому счетчику соответствует свой коллиматор, направленный на центр установки. В процессе измерения секции совершают полный оборот, при этом счёт под одним и тем же углом разных счетчиков суммируется.

Таким образом, вклад в суммарную интенсивность под каждым углом дают все детекторы, что позволяет устранить влияние различной эффективности детекторов.

Главной особенностью дифрактометра является высокая светосила, достигаемая с помощью суперпозиционного метода регистрации и эффективной защиты. Высокая светосила позволяет значительно расширить область использования ДИСКА, по сравнению со стандартными дифрактометрами: сверхмалые количества вещества (порядка 1 мм^3 в камерах высокого давления с сапфировыми наковальнями), высокие давления, слабо рассеивающие или сильно поглощающие вещества.

Для исследования структуры образцов использовался метод порошка. В этом методе пучок монохроматических нейтронов падает на заключенный в тонкостенную трубку образец в виде мелкого порошка. Падающие нейтроны отражаются от тех кристаллитов, которые по отношению к направлению падающего пучка оказываются ориентированными так, чтобы выполнялось условие Брэгга:

$$2d \cdot \sin \theta = m\lambda, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние; λ – де-Бройлевская длина волны падающих нейтронов; θ – угол скольжения; m – порядок отражения.

Продифференцировав уравнение (1), получаем:

$$2\Delta d \cdot \sin \theta + 2d \cos \theta \cdot \Delta \theta = 0 \quad (2)$$

Из (2) получаем выражение для относительной ошибки в определении межплоскостного расстояния:

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta \quad (3)$$

Ошибка в определении параметра решетки Δa рассчитывалась по формуле:

$$\Delta a = a \cdot \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta \quad (4)$$

Отраженные нейтроны выходят из образца по направлению образующих семейства конусов, общая ось которых совпадает с направлением падающих нейтронов, и регистрируются системой детекторов. Длина волны монохроматизированных нейтронов выбрана так, чтобы достичь максимальный поток нейтронов на образце, и составила 1,675 Å. Основные характеристики прибора приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные характеристики дифрактометра ДИСК

| Основные параметры дифрактометра ДИСК | |
|--|---|
| Оптика | Двойной монохроматор Zn (002), (110) |
| Волновой диапазон, Å | 1,3 – 2,7 |
| Разрешение по межплоскостным расстояниям, % | Zn(002): $\Delta d/d=0,025$ Zn(110): $\Delta d/d=0,008$ |
| Размеры поперечного сечения падающего нейтронного пучка, мм ² | 5×10 |
| Интервал углов рассеяния, ° | 1 – 157 |
| Минимальный объем образца, мм ³ | 3×10 ⁻³ |
| Детектор | 224 сцинтилляционных детектора (32 секции по 7 детекторов в каждой) |

Для съемки образец загружался в ванадиевую кассету (с диаметрами, мм: 3; 4; 5), при этом время измерений составляло от 2 до 14 часов при мощности реактора 5-6 МВт.

Нейтронная дифракция в ячейках высокого давления с сапфировыми наковальнями

Для съемки образцов в камере высокого давления, камеру с образцом устанавливали на специальную стойку-держатель и закрепляли винтами. Перед съемкой камеру оснащают конусообразным коллиматором и крепили так, чтобы падающий пучок попадал точно на образец. В данной работе использовалась камера с сапфировыми наковальнями, которые обеспечивают квазигидростатическое распределение давления на образце. На рабочей поверхности наковален (диаметром 4 мм), в центре, высверливали лунки (диаметром 2 мм) при

помощи сверла с закругленных наконечников разного диаметра. При сборке самой камеры между наковальнями прокладывали гasketку (VNb) с отверстием в центре 2 мм. Образец задавливался в лунках и отверстиях. Часть образца, по диагонали, закрывала тонкая алюминиевая фольга (шириной меньше отверстия в гasketке – около 0,5 мм) с кристаллами рубина сверху. С помощью лазера просвечивали кристаллики, и по смещению линий люминесценции рубина, определяли давление на образце с точностью до 0,2 ГПа. Измерение проводили при комнатной температуре, при давлении до 5 ГПа.

Рентгеновские дифракционные исследования

Рентгеновская съёмка осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 Advance, управляемого с помощью персонального компьютера. Съёмка проводилась в следующих условиях: Cu K α излучение, напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ, ток – 40 мА. Диапазон дифракционных углов 2θ изменялся от 5° до 130° с шагом съёмки $0,05^\circ$.

Рентгеновская съёмка осуществлялась на дифрактометре ДРОН-3.0, управляемого с помощью персонального компьютера. Съёмка проводилась в следующих условиях: Cu K α излучение, напряжение на рентгеновской трубке 50 кВ, ток – 30 мА. Диапазон дифракционных углов 2θ изменялся от 5° до 120° с шагом съёмки до $0,1^\circ$.

Обработка нейтронных и рентгеновских данных осуществлялась с помощью метода Ритвельда в программе FullProf [97], а так же в программе PHAN% [98] (количественный фазовый анализ), разработанной кафедрой «Рентгенографии и физики металлов» НИТУ МИСиС.

Электронная микроскопия

Исследования на просвет проводились при помощи микроскопа Titan 80-300, работающего в диапазоне 80 – 300 кВ. Образец утоняли до 10-50 нм методом ионного травления. Утонение произведено ионами аргона в установке Precision Ion Polishing System фирмы Gatan. Энергия ионов составила 3 кВ, угол скольжения 6° . Основные использованные методики: просвечивающая микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР или HR-ТЕМ) и спектроскопия энергетических потерь электронов (EELS или СХПЭЭ). СХПЭЭ основана на анализе энергетического спектра неупруго рассеянных электронов, прошедших через образец. Съёмка в режиме высокого разрешения проводилась при энергии электронов 300 кВ через спектрометр энергетических потерь с использованием только упругих электронов (фильтрация по энергии с шириной щели 30 эВ). Регистрация и обработка полученных изображений осуществлялась с помощью пакета программ Digital Micrograph, фирмы Gatan.

Компьютерное моделирование

В этой работе представлены результаты идентификации структурного состава аморфных углеродных sp^2 материалов, применимые к аморфному фуллерену и продуктам его вакуумного отжига. В соответствующей обратной задаче предполагается, что образец представлен ограниченным числом, N_{str} , кандидатных структур (например, фуллеренов, плоских и искривленных углеродных хлопьев с графеноподобным расположением атомов) с ограниченным числом атомов, N_{atom} . Классификация фуллеренов, также как и искривленных углеродных хлопьев, как углеродных sp^2 структур является приближенной. Известно, что атомы в этих структурах находятся в состоянии промежуточной гибридизации между sp^2 и sp^3 , но близкой к sp^2 -гибридизации. Эти структуры упакованы неоднородно, в доменах с различными средними плотностями и взаимными ориентациями структур. Использовалась молекулярная динамика с жесткими фрагментами (RBMD) с варьируемым параметром парных взаимодействий атомов соседних наноструктур. Предложенная модель применяется для интерпретации экспериментальных данных нейтронной дифракции на аморфных фуллеренах C_{60} , отожженных при 600, 800, 850, 900, 1000 °С. Для интерпретации экспериментальных результатов применялась модель для $N_{str}=36$ и N_{atom} в диапазоне от 14 до 285 атомов. Это позволяет количественно описать структурные свойства образцов в терминах средних размеров и кривизны углеродных sp^2 структур, и проанализировать чувствительность результатов к расположениям этих структур в доменах (наборам доменов, где каждый домен представляет собой смесь различных наноструктур и наборам доменов, где каждый домен состоит из одинаковых наноструктур).

2.2. Подготовка образцов

Механический размол

МР проводили в шаровых мельницах Fritsch: type 06.102; Pulverisette 6. Использовали активаторы объемом 80 мл, между стаканом активатора и крышкой для герметизации укладывали плоское тефлоновое уплотнительное кольцо при помолу на воздухе, а в защитной атмосфере – кольцо из витона. Размольные шары подбирали из того же материала, что и активатор количеством 5 штук, диаметром 20 мм. Активатор с размольными шарами и порошком фиксировался через адаптер внутри мельницы.

Для создания атмосферы He использовался дополнительная зажимная система. Загрузку образца и размольных шаров проводили в вакуумном перчаточном боксе VG-C. Путем трехкратной откачки газа и напуска туда He в рабочем пространстве создавалась нужная атмосфера.

Приготовление порошковых образцов

Исходные образцы кристаллических фуллеренов представляли собой порошок C_{70} чистотой 99,60 масс.%, содержание примеси C_{60} не более 0,40 масс.% и порошок C_{60} чистотой 99,77 масс.%, содержание окислов $C_{60}O$ не более 0,23 масс.% производства «НеоТекПродукт», полученный высокотемпературной обработкой графита с последующим выделением с помощью органических растворителей и дальнейшим хроматографическим разделением.

МР кристаллический фуллеренов C_{60} проводили в шаровой мельнице type 06.102 с одним активатором. Кристаллический порошок вместе с мелющими телами из агата в соотношении 36:1 засыпались в агатовый активатор. Помол проводился на воздухе и в атмосфере He, время обработки составило 60 часов при скорости вращения 360 об/мин. В результате на дифракционной картине на месте исходных кристаллических пиков C_{60} возникали широкие фуллереновые гало (рис.22 а, б), типичные для аморфной структуры ($a-C_{60}$).

Поверхностный слой порошка C_{60} , после помола 60 ч на воздухе, исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). По результатам РФЭС при комнатной температуре содержание элементов составляет для O – 16 ат.% и для N – 4 ат.%. При увеличении температуры нагрева концентрация этих элементов снижается и при температуре 1600 °C для кислорода падает до 4,9 ат.%, а азота не наблюдается.

Анализ содержания в порошке C_{60} , после помола 60 ч на воздухе, кремния (Si) проводили в аналитическом, сертификационном и эколого-аналитическом центре «АНСЕРТЕКО» на атомно-эмиссионном спектрометре JY 38 “Jobin Yvon”. Содержание кремния после МР (60 ч) составило 0,31 масс. %.

МР кристаллических фуллеренов C_{70} проводили в шаровой мельнице Pulverisette 6 с одним активатором. Кристаллический порошок с мелющими телами в соотношении 36:1 засыпались в агатовый активатор из того же материала. Помол проводился на воздухе, время обработки составило 60 часов при скорости вращения 300 об/мин.

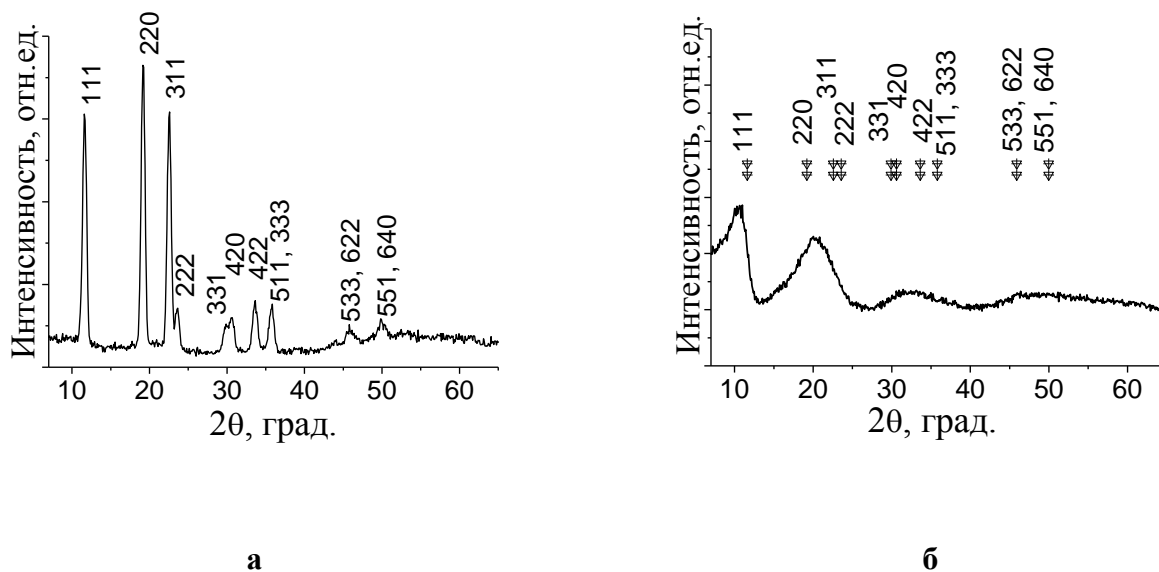


Рисунок 22 – Нейтронограммы кристаллического (а) и аморфного (б) фуллерена C₆₀

Исходное железо (технической чистоты) представляло собой порошок с размером частиц 200-250 мкм. Смесь порошков железо и а-C₆₀ получали в результате перемешивания в активаторе из твердосплавного карбида вольфрама (в концентрациях 5, 50, 95 ат. % Fe, со скоростью 300 об/мин в течение 15 минут.)

Аустенитный сплав Fe с 33,2 масс.% Ni был специально выплавлен и содержал при концентрации металлических примесей менее 0,1 масс.% каждой из примесей (Cr, V, Mo, Si, Mn). Из прутка была нарезана тонкая стружка, которая измельчалась в порошок до размера частиц около 200 мкм в шаровой мельнице Pulverisette 6. Стружка вместе с мелющими телами из твердосплавного карбида вольфрама, в соотношении 212:1, засыпались в активатор из того же материала. Помол проводился в атмосфере He, время обработки составило 5 часов при скорости вращения 150 об/мин.

Смесь порошков аустенитный сплав и а-C₆₀ (в атмосфере гелия) получали в результате перемешивания в активаторе из твердосплавного карбида вольфрама, в концентрации 25 ат.% C₆₀, со скоростью 150 об/мин в течение 15 минут. При этом металлический сплав не доводился до аморфного состояния и имел ГЦК кристаллическую структуру.

Алюминиевый порошок получали путем истирания алмазным надфилем на воздухе пластинок Al (технической чистоты) толщиной 6 мм. Размер частиц составил примерно 300 мкм, предварительно поверхности пластинки зачищалась.

Смесь порошков алюминий и а-C₆₀ получали в результате перемешивания в активаторе из твердосплавного карбида вольфрама, в концентрации 20 масс.% C₆₀, со скоростью 150 об/мин в течение 15 минут.

Пруток сплава дуралюмин марки Д16 диаметром 20 мм промышленного производства (4,17 масс.% Cu, масс.% 1,32 масс.% Mg и 0,61 масс.% Mn, остальное Al) в исходном состоянии после прокатки был превращен путем сверления в стружку, потом в шаровой мельнице – в порошок.

Смесь порошков дуралюмина и $a\text{-C}_{60}$ или дуралюмина и кристаллического C_{60} получали в результате перемешивания в активаторе из твердосплавного карбида вольфрама, в концентрации 20 масс.% $a\text{-C}_{60}$, со скоростью 150 об/мин в течение 15 минут, атмосфере гелия. Такая концентрация была выбрана по аналогии с алюминиевыми сплавами, содержащими Li. Перемешивание углеродной фазы с дуралюмином проводили в защитной инертной атмосфере (He).

Термические и термобарические исследования

Одним из самых распространённых методов уплотнения порошковых материалов с целью получения компактных (плотных) образцов является спекание. Оно, включает в себя, сложный физико-механический процесс, проходящий в порошковых материалах, при высоких температурах (часто с приложением давления) [101].

В настоящей работе превращения аморфного фуллерена и его взаимодействие с металлами исследовались при термическом и термобарическом воздействиях: нагрев в вакуумной печи без приложения давления; приложение высокого давления в сапфировых наковальнях (до 5 ГПа), выше описанное; электроимпульсное плазменное спекание при умеренном давлении 0,07 ГПа и высоких температурах; спекание в ячейке типа «тороид» при высоких температурах и высоких давлениях (до 8 ГПа).

Электроимпульсное плазменное спекание

Электроимпульсное плазменное спекание (ЭПС) проводили на установке Spark Plasma Sintering System (система для искрового плазменного спекания SPSS) SPSS – 625 фирмы SPS SYNTEX INC, в НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ им. Лобачевского. Спекание порошковых объектов ($a\text{C}_{60}$, Me-фуллерен) проводилось под небольшим давлением следующим образом. Высокоскоростной нагрев в вакууме (не хуже $4,5 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст.) путем пропускания последовательности импульсов постоянного тока через образец и графитовую пресс-форму (внутренний диаметр 10 мм) с одновременным приложением давления. Обработку порошковых объектов проводили под давлением 0,07 ГПа в интервале температур 800–1350 °С. Скорость нагрева и охлаждения составляла 1-2 К/с. В результате получались образцы диаметром 10 мм и толщиной около 2 мм.

Спекание в камере высокого давления типа «тороид»

Спекание порошковых объектов (aC₆₀, Me-фуллерен) под высоким давлением проводили в ИФВД РАН при давлении 2, 4,5 и 8 ГПа в интервале температур до 1450 °С. Порошковые смеси предварительно спрессовывались в таблетки диаметром 5 мм и высотой 1-4 мм. Термобарическая обработка этих таблеток выполнялась в камере тороидального типа [102]. Давление прикладывалось в ячейке из литографского камня в твердосплавных наковальнях, имеющих специальный профиль. Величина давления определялась при комнатной температуре по изменению электрического сопротивления и калибровалась по известному давлению фазовых превращений в Вi (2,55 и 7,70 ГПа). Точность определения давления составляет ± 0,2 ГПа и температурный градиент по высоте образца не превышал 20 °С. После стабилизации приложенного давления образцы нагревались до желаемой температуры при скорости нагрева примерно около 100 °С/мин и выдерживались в течение 60 секунд. После этого ячейки быстро охлаждали до комнатной температуры (около 100 °С/мин) и снимали приложенное давление. Синтезированные образцы получались диаметром около 5 мм и толщиной 1-4 мм. Исследования образцов проводили уже при комнатной температуре и нормальном давлении.

Высокотемпературный вакуумный отжиг

Высокотемпературные отжиги проводили в вакуумной шахтной электропечи ВП - 1/20 в вакууме не хуже 10⁻⁵ мм.рт.ст. при температуре до 1500 °С. Время выдержки образцов, при заданной температуре, составило от 5 до 90 минут, затем охлаждение с печью до комнатной температуры.

2.3. Дополнительные методы исследования

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Термографометрические кривые регистрировали с помощью персонального компьютера дериватографа STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH методом синхронного термического анализа. Измерения (нагрев образца) проводились в атмосфере гелия (He).

Исследуемый образец помещали в корундовый тигель (Al₂O₃) закрывающийся крышкой с отверстием. Нагрев осуществляли с постоянной скоростью 15 °С/мин в диапазоне температур 30-900 °С. Образец охлаждался вместе с установкой. Основные параметры съемки кривых термогравиметрии (ТГ) кристаллического фуллерена C₆₀ и a-C₆₀ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Основные параметры съемки ТГ кристаллического фуллерена C₆₀ и а-C₆₀

| <i>Кристаллический фуллерен C₆₀</i> | | |
|--|--------------------------------------|-----|
| 1 | Атмосфера нагрева | He |
| 2 | Скорость нагрева, °С/мин | 15 |
| 3 | Максимальная температура нагрева, °С | 900 |
| 4 | Масса образца, мг | 40 |
| <i>а-C₆₀ (MP 60 ч)</i> | | |
| 1 | Атмосфера нагрева | He |
| 2 | Скорость нагрева, °С/мин | 15 |
| 3 | Максимальная температура нагрева, °С | 900 |
| 4 | Масса образца, мг | 40 |

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводилось на спектрометре Quantera фирмы Physcial Electronics с использованием монохроматизированного Al_{Kα} источника и полусферического анализатора энергий электронов, работающего в режиме постоянной энергии пропускания. Рентгеновское излучение пушки, работающей при мощности 25 Ватт, фокусировалось на образце с помощью монохроматора до диаметра пучка равного 100 мкм. Вакуум в камере спектрометра был не хуже $2 \cdot 10^{-8}$ мбар.

Образцы в форме порошка фиксировались на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты. Сплошные твердые образцы фиксировались на держателе с помощью лапок и масок. Для устранения зарядки (в случае непроводящих образцов, в том числе, порошков) использовался нейтрализатор, обеспечивающий поток низкоэнергетических электронов и ионов аргона на поверхность образца. В этом случае энергетическая калибровка спектров осуществлялась по положению линии углерода C1s, принятому равным 284,6 эВ. Обзорные спектры образцов были получены при энергии пропускания анализатора равной 280 эВ. Отдельные линии элементов (C1s и O1s) были записаны при энергии пропускания анализатора равной 26 эВ.

Рамановская спектроскопия

Измерения проводились с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света в сочетании с конфокальным микроскопом Nanofinder High End (Tokyo Instruments). Съемка проводилась при комнатной температуре с длиной волны возбуждающей 532 нм, при мощности излучения 20 мВт для уменьшения деградации образца. Время экспозиции было 0,25 с.

МикроРамановские спектры при комнатной температуре были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием микроскопа Olympus BX51, объективом 50×. Для возбуждения спектров КРС использовался аргоновый лазер $\lambda = 488$ нм (мощность излучения 0,1-0,5 мВт). Спектры регистрировали тройным спектрометром TriVista 555, оснащенным CCD матрицей.

Анализ микроструктуры

Пробоподготовка

Для измерения микротвердости и съемки фотографий микроструктуры образцов, их предварительно запрессовывали в смолу при комнатной температуре. После запрессовывания образцов в смолу (по 3-7 образцов на цилиндр) производилась их полировка на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25. Травление поверхности шлифа выполнялось для систем: Fe-C и FeNi-C, остальные системы изучались на полированных образцах.

Оптическая микроскопия

Микрофотографии объектов получали с помощью инвертированного металлографического микроскопа GX-71, фирмы Olympus. Микроскоп состоит из оптической системы, осветителя отраженного света, электрической системы, фокусирующей системы, револьвера объективов, окулярного тубуса и столика для образцов. Съемка проводилась в режиме отраженного света, светлое поле. Использовались объективы с увеличением: $\times 5$, $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 100$, $\times 150$.

Микрофотографии объектов получали с помощью инвертированного металлографического горизонтального микроскопа НЕОРНОТ-30 работающего в отраженном свете для любых непрозрачных (металл, сплав и др.) объектов с увеличением от 10 до 2000 крат. Микроскоп снабжен устройством автоматического экспонирования при фотографировании.

Измерение твердости

К основным методам определения твердости материала под локальной нагрузкой можно отнести: макро-, микро- и наноиндентирование [99, 100]. Различаются эти методы усилием (нагрузкой) и глубиной проникновения индентора в материал. С ростом силы вдавливания P меняется размер локального воздействия и соотношение между упругой и пластической деформацией [99].

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F \sin \alpha}{d} = 1,854 \frac{F}{d^2}, \quad (5)$$

где F – нормальная нагрузка, приложенная к алмазной пирамидке (индентору), Н; S – площадь поверхности отпечатка, м^2 ; α – угол при вершине пирамиды (индентора); d – средняя длина обеих диагоналей отпечатка, м.

Исследование микротвердости проводили на микротвердомере DuraScan 10. Он представляет собой микроскоп, определяющий микротвердость различных объектов, вдавливая в них алмазную пирамидку с углом при вершине 136° . После удаления нагрузки (от 10 г до 10 кг) и измерения параметров полученного отпечатка число микротвердости, которое для четырехгранной пирамиды с четырехугольным основанием рассчитывается по формуле

Оценка среднеквадратичной погрешности измерений S рассчитывается по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\langle x \rangle - x_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (6)$$

где

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

x_i – результат i -того измерения; n – число измерений.

Твердость спеченных образцов (алюминий/фуллерен) определяли методом отскока стального шарика на твердомере ТЭМП-4.

Измерения нанотвердости по Мейеру проводили на наноиндентометре G200 MTS с заданной глубины вдавливания, $h = 200$ нм.

Заключение к главе 2

Проведение комплексного исследования разными, в том числе комплементарными, методами (нейтронной и рентгеновской дифракции, термогравиметрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рамановской спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии и оптической микроскопии) способствует получению достоверных результатов на самом современном оборудовании с использованием апробированных методик исследования.

ГЛАВА 3 ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Данная глава содержит результаты исследования МР кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} в шаровой мельнице и влияния на продукты размола C_{60} : вакуумного отжига (до 1500°C); спекания под давлением (0,07-8 ГПа) в интервале температур $250-1450^{\circ}\text{C}$; квазигидростатического давления до 5 ГПа, создаваемого в сапфировых наковальнях при комнатной температуре.

3.1. Продукты механического размола кристаллических фуллеренов

Дифракционная картина исходных кристаллических фуллеренов C_{60} соответствовала гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке с периодом, $a=(14,160\pm 0,004)\text{\AA}$. Для сравнения представлены картины дифракции нейтронного и рентгеновского излучения рис.22 и рис. 23.

Рассмотрим этапы механического воздействия на кристаллические фуллерены. Методами дифракции рентгеновских лучей и нейтронов фиксировались структурные изменения фуллеренов C_{60} после различной степени МР. Время воздействия составило от 10 до 60 часов. Как видно на нейтронограммах (рис.24), с увеличением времени МВ узкие пики C_{60} уширяются, со временем образуя, широкие фуллеренные гало. Увеличение времени воздействия до 120 ч не привело к изменению дифракционной картины, поэтому можно считать, что предельная дисперсность структуры достигается, в этих условиях, при 60 ч. Такая же дифракционная картина наблюдалась и после размола в атмосфере гелия (рис. 25).

Уменьшение степени кристалличности исходных фуллеренов C_{60} после МР приводит к аморфной дифракционной картине (рис. 25, рис.24 б). Такая же аморфная картина наблюдается после МР фуллеренов C_{70} (рис. 26), то есть на месте исходных кристаллических пиков C_{70} появляются широкие фуллереновые гало. Стоит отметить, что спектры от а- C_{60} и аморфной фазы C_{70} (а- C_{70}) подобны кинетикой аморфизации при размоле, но имеют разные дифракционные картинки (положение фуллеренных гало на месте кристаллических пиков C_{60} или C_{70} соответственно). Размер области когерентного рассеяния определяли по формуле Селякова-Шеррера, и для а- C_{60} он равен 2 нм, поэтому такую фазу можно назвать аморфной.

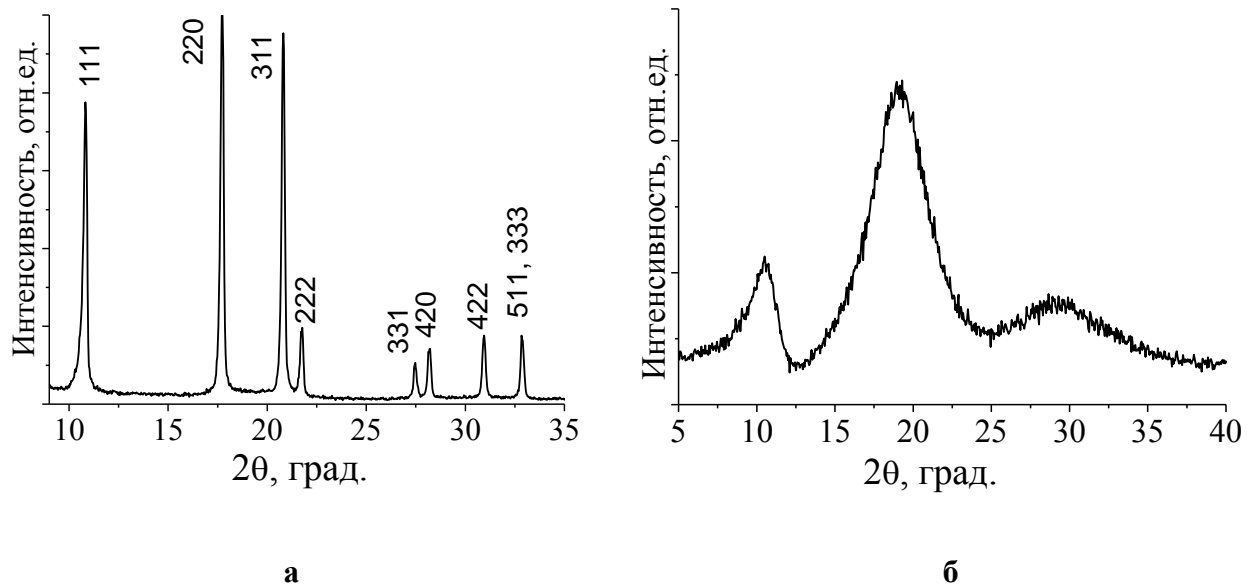


Рисунок 23 – Рентгенограммы: кристаллического (а) и аморфного (б) фуллерена C₆₀

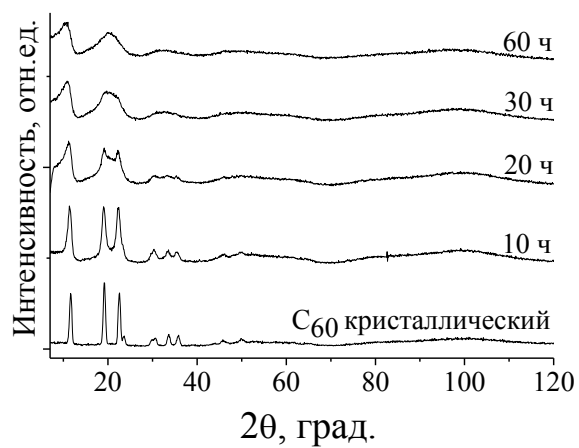


Рисунок 24 – Нейтронограммы кристаллического фуллерена C₆₀ и после МР на воздухе при различных временах воздействия, ч: 10; 20; 30; 60

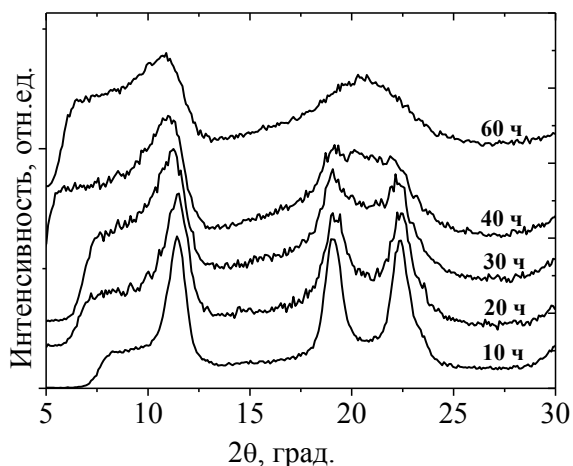


Рисунок 25 – Нейтронограммы кристаллического фуллерена C_{60} и после МР в He при различных временах воздействия, ч: 10; 20; 30; 40; 60

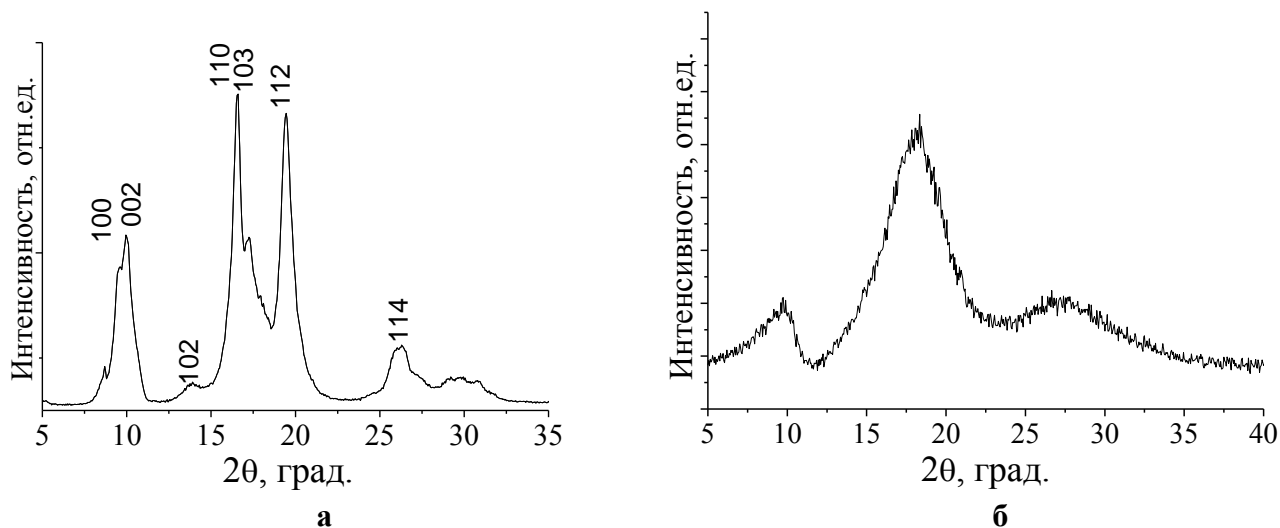


Рисунок 26 – Рентгенограммы: кристаллического (а) и аморфного (б) фуллерена C_{70}

Наличие фуллеренов C_{60} в продуктах МР подтверждается их растворимостью в толуоле с характерным окрасом раствора [35, 103, 104]. Цвет раствора продуктов МР в толуоле с увеличением времени МР (после 10, 20, 30, 60 ч) меняется и одновременно выпадает нерастворимый осадок. Состав нерастворенного осадка может содержать: продукты взаимодействия фуллеренов с основными составляющими воздуха (O, N), полимерные структуры и продукты коллапса молекул C_{60} , которые не растворяются в толуоле.

3.2. Влияние на аморфные фуллерены вакуумного отжига

Кристаллические фуллерены C_{60} при нагревании возгоняется. По данным [31, 105–107] возгонка C_{60} начинается при температуре выше 400°C . При 800°C молекулы C_{60} переходят в

пар, где существуют вплоть до температуры 1227°C (1500 К) [105]. Существуют разные способы минимизации потери углеродных молекул при отжиге, например, тигли с порошком запаивают в кварцевые ампулы в разной среде (Ar, CO, вакуум и т.д.) или спрессовывают порошок в таблетки под давлением (до 0,8 ГПа). В работе [107] показано, что термическая стабильность кристаллов C₆₀ составляет 900°C, а самого молекулярного каркаса – 950°C, и эта температура зависит от среды отжига.

Сравнение поведения аморфного и кристаллического фуллерена при нагревании проводили методом термогравиметрического анализа, реализуемого с помощью синхронного термического анализа (СТА). При нагреве кристаллического и аморфного фуллерена C₆₀ (рис. 27), в атмосфере He, на термограммах видны различия в поведении кривых. Уменьшение массы кристаллического C₆₀ связано с возгонкой молекул при 650 °C, а при 900 °C масса образца уменьшается на 80%. Термограмма а-C₆₀ при нагреве ведет себя по-другому, до 900 °C снижение массы образца происходит монотонно от 400 до 900 °C на 15%. Такое сопротивление а-C₆₀ возгонке резко отличает их от кристаллических фуллеренов C₆₀.

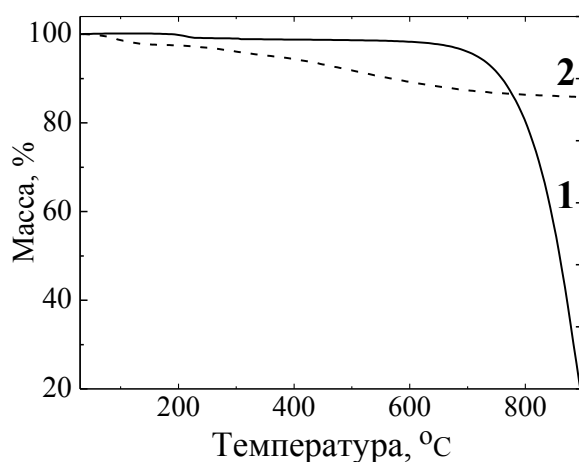


Рисунок 27 – Термограммы кристаллического (1) и аморфного (2) фуллерена C₆₀

Необходимо с помощью дифракционных методов проследить за структурными изменениям а-C₆₀ при разных температурах отжига.

В работе Агафонова С.С., Глазкова В.П., Кокина И.Ф., Соменкова В.А. [77] с помощью МА в шаровой мельнице получены аморфные фуллерены C₆₀. Нейтронографическое исследование полученной структуры показало, что на месте исходных кристаллических пиков появились широкие фуллеренные гало. При нагреве (в вакууме) аморфных фуллеренов до температуры 600°C проявляются слабые кристаллические пики (рис.28 а), то есть идет тенденция возвращения структуры к исходному кристаллическому состоянию. В результате

при нагреве (до 1500°C) в аморфных фуллеренах наблюдается полиаморфный переход из молекулярной (фуллереноподобной) в атомарную (алмазоподобную) фазу.

Проведено нейтронографическое исследование серии изотермического отжигов порошков аморфного C₆₀ и аморфного C₇₀ без приложения давления и после приложения давления (173 кПа, таблетка диаметром 10 мм и толщиной 1-2 мм) для аморфного фуллерена C₆₀. Различий в дифракционных картинах отжигов между порошком и спрессованной таблеткой аморфного C₆₀ не наблюдалось. Эксперимент по получению аморфного фуллерена C₆₀ и исследование его структурных изменений в области высоких температур, как и в работе [77], показали наличие фазового перехода. По мере увеличения температуры отжига интенсивность первых фуллеренных гало затухает. При температуре выше 900°C фиксируется минимум интенсивности, в то время как большеугловые гало изменяют только свой профиль, становясь более ассиметричными в сторону больших углов. Положения этих гало характерны не только для линий алмаза (алмазоподобной фазы, как предполагалось ранее [77]), но и для отражений hk0 графита, то есть графеноподобной фазы. Поэтому сделать вывод о характере этой структуры по дифракционным данным затруднительно, результаты дальнейшего исследования этой фазы приведены ниже. Для удобства обозначим эту промежуточную углеродную фазу aГ-C₆₀. При более высоком нагреве (1500°C) дифракционная картина меняется, отчетливо виден первый графитовый пик, рис. 28 б, (002), помимо отмеченных выше большеугловых ассиметричных гало. Такая структура характерна для турбостратного типа графита. По данным РФЭС при нагреве порошка аморфного C₆₀, полученного на воздухе, количество кислорода при нагреве в поверхностном слое значительно уменьшается.

Похожие изменения дифракционных картин наблюдались и при отжиге a-C₇₀. По мере увеличения температуры отжига аморфного фуллерена C₇₀ интенсивность первых фуллеренных гало затухает. При температуре выше 950°C фиксируется минимум интенсивности, в то время как большеугловые гало изменяют только свой профиль, становясь более ассиметричными в сторону больших углов, так же как и при нагреве a-C₆₀. Острые пики (самые интенсивные 2θ, °: 22,40; 28,70; 39,70; 43,10; 49,79; 54,80; 60,00; 65,70; 74,65) на спектрах соответствуют отражениям SiO₂ (материалу активатора и размольных шаров).

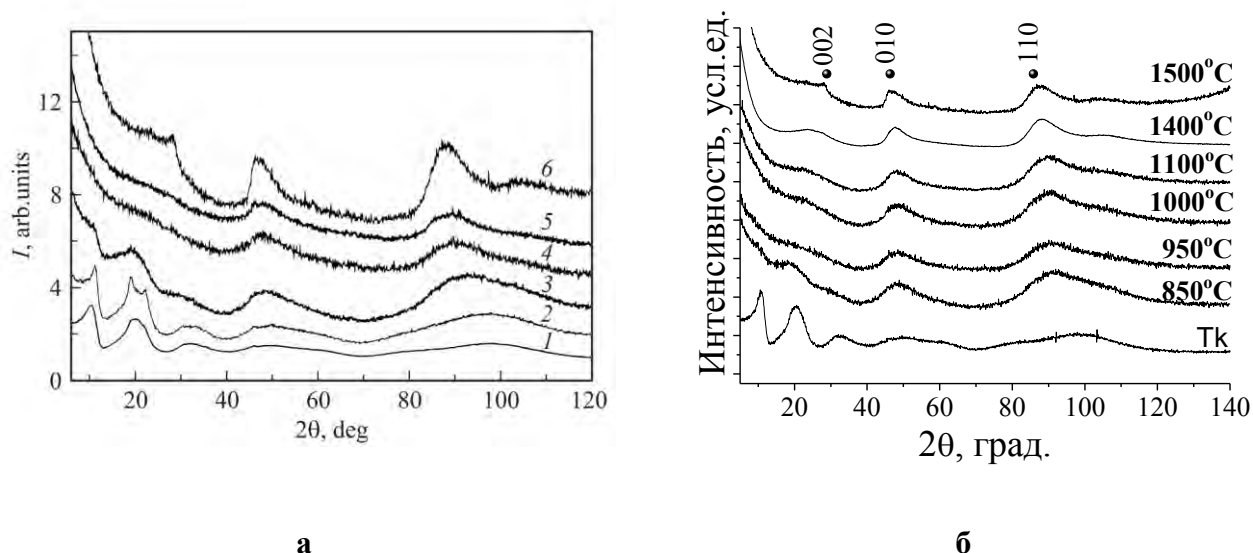


Рисунок 28 – Нейтронограммы аморфных фуллеренов после отжига при различных температурах, (а), Т, °С: 1 - 20, 2 - 600, 3 - 700, 4 - 800, 5 - 1000, 6 - 1500 [76]. Повторение отжигов аморфного фуллерена C_{60} при температурах, (б), Т, °С: Тк - 20, 850, 950, 1000, 1100, 1400, 1500. Точками указаны отражения графита 002, 010, 110

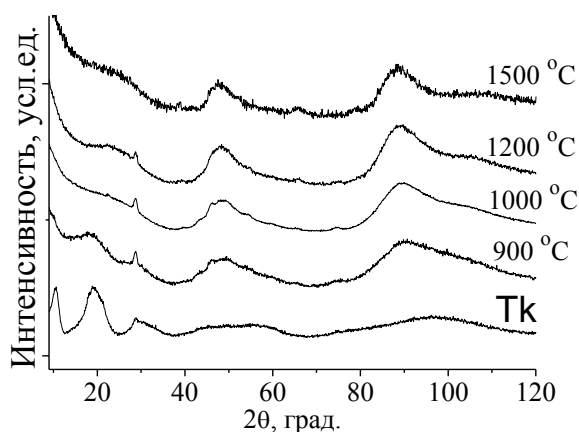


Рисунок 29 – Нейтронограммы аморфного фуллерена C_{70} после отжигов при различных температурах Т, °С: Тк – 20, 900, 1000, 1200, 1500

На нейтронограмме (рис.30 а, б) аТ- C_{60} на углах 2θ меньше 40° наблюдается высокий фон, который связан с наличием малоуглового рассеяния. Наличие малоинтенсивного гало в области 2θ около 20° можно объяснить наличием пакетов графеноподобных плоскостей с межслоевым расстоянием друг от друга около 5 \AA (расстояние между слоями в пакете графеноподобных плоскостей показано на изображении ПЭМ ВР, обозначено скобками, рис.31 а). В случае отсутствия гало в области углов 2θ меньше 40° можно было бы говорить о существовании одиночных монослоев графита (графена) не объединённых в полислои (пакеты).

Фаза $aT-C_{60}$ образовывалась без давления при отжиге порошка в вакууме и He, и после прессования порошка в таблетку.

Таким образом, при нагревании $a-C_{60}$ теряет свою молекулярную структуру (выше $800^{\circ}C$) и переходит в атомарную, графитную фазу (выше $1300^{\circ}C$), через промежуточную аморфную углеродную фазу ($aT-C_{60}$, $850-1300^{\circ}C$) [1a]. При нагревании $a-C_{70}$ теряет свою молекулярную структуру ($950-1000^{\circ}C$) и переходит в атомарную, графитную фазу ($1200^{\circ}C$), через промежуточную аморфную углеродную фазу ($aT-C_{70}$, $950-1000^{\circ}C$) [2a,3a].

Если сопоставить положение линий алмаза и $hk0$ графита (графеноподобной структуры) с положением гало $aT-C_{60}$ (рис. 30), то они будут очень близки, что не позволяет сделать окончательные выводы, основываясь только на дифракционных данных. Природа образования фазы $aT-C_{60}$ остается неясной, поэтому необходимо изучить $aT-C_{60}$ комплексом методов.

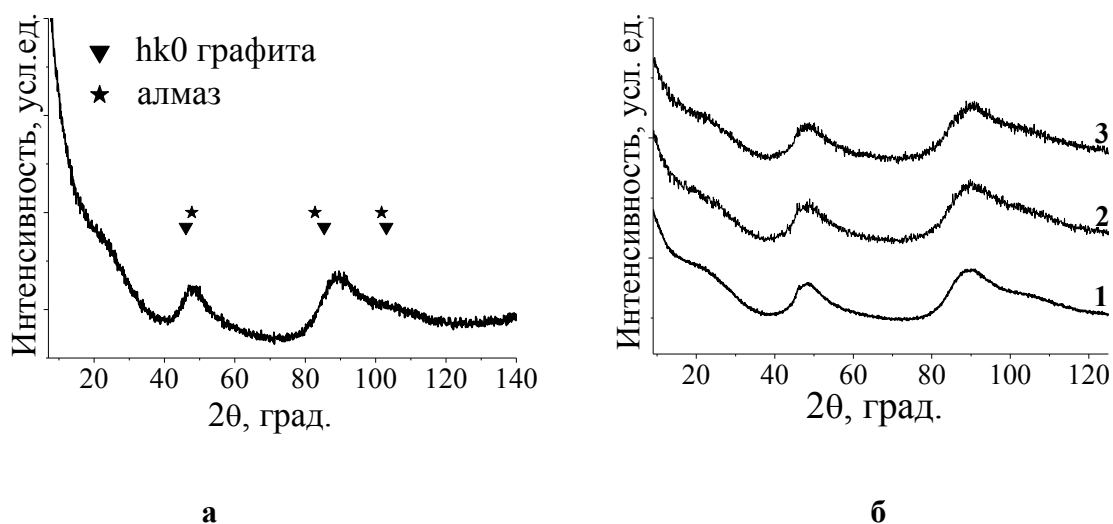


Рисунок 30 – Сопоставление положений максимумов алмаза и графеноподобной фазы ($hk0$ графита) (штрих диаграмм) с положением гало на нейтронограммах углеродной аморфной фазы C_{60} , (а). Нейтронограммы $a-C_{60}$ после отжига $1000^{\circ}C$: порошок в атмосфере He (1), вакуумный нагрев порошка (2), вакуумный нагрев таблетки (3), (б)

3.3. Исследование высокотемпературной фазы $aT-C_{60}$

Экспериментальные исследования

Для исследования частиц $aT-C_{60}$ методом ПЭМ ВР образец утоняли до толщины 10-50 нм. На изображении ПЭМ ВР видно, что в структуре есть углеродные цепочки, которые на некоторых участках можно выделить как малослойные (3-5 слоев) пакеты. Длина монослоя около 2 нм, а расстояние между слоями примерно $5-7 \text{ \AA}$ (рис 31 а), что значительно превышает

расстояние между слоями в графите ($3,356 \text{ \AA}$). На дифракции электронов (рис. 31 б) наблюдаются диффузные кольца характерные для аморфной структуры.

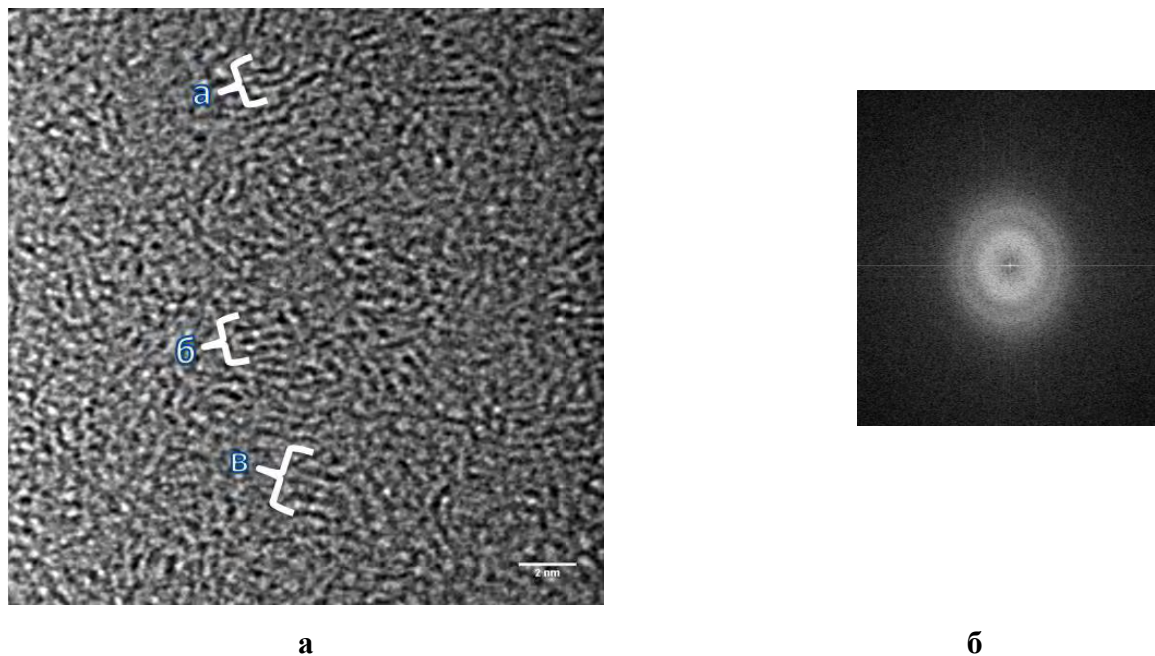
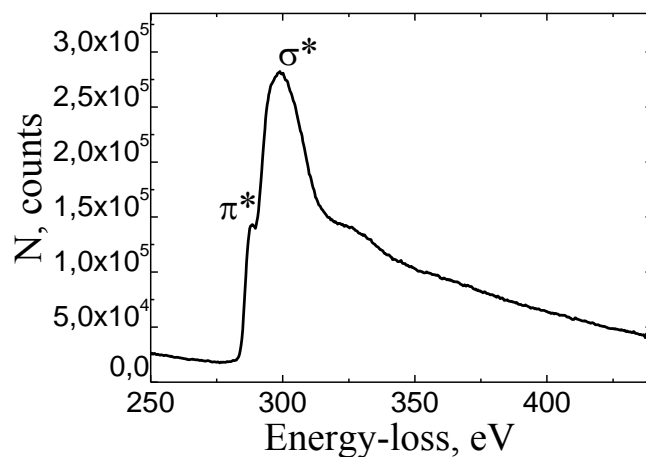


Рисунок 31 – ПЭМ ВР изображение аТ-С₆₀ (слева (а)), а, б, в – выделенные участки графеноподобных слоев. Линейка в правом нижнем углу соответствует 2 нм. Электронная дифракция (справа (б))

Тонкая структура аТ-С₆₀ (СХПЭЭ или EELS), представленная на (рис. 32) аналогична спектрам от аморфных углеродных материалов. Наличие π^* -пика перед краем поглощения углерода указывает на содержание в структуре атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации электронных орбиталей. Полученный спектр энергетических потерь электронов не позволяет выявить наличие в структуре образца атомов углерода с алмазоподобным характером связи между ними.

Рисунок 32 – Спектр ХПЭЭ для аТ-С₆₀

По результату анализа рамановского спектра аморфного С₆₀ (рис.33) положение мод в области 600-1600 см⁻¹ совпадает с положением мод для исходного кристаллического С₆₀, заметного формирования полимеров не наблюдается. Повышение фона кривой связано с нагревом образца при эксперименте. Другая картина рамановского спектра наблюдается в образце аморфного С₆₀ после отжига 1000°С (аТ-С₆₀), рис. 34.

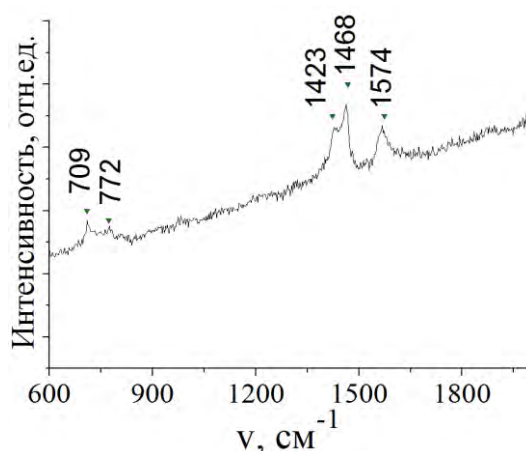


Рисунок 33 – Рамановский спектр а-С₆₀ при длине волны возбуждающего излучения 532 нм, вставка он же разложенные на контуры

Спектр для аТ-С₆₀ соответствует типичной разупорядоченной графитовой структуры [108-110], с характерными максимумами в области около 1350 см⁻¹ D («disorder») и 1580 см⁻¹ G («graphite»). Разложение экспериментального спектра аТ-С₆₀ на лоренцевы (G, D) и гауссову (D*) компоненты дало наилучшее описание с помощью 3 контуров (D, D*, G), результаты представлены в таблице 3.

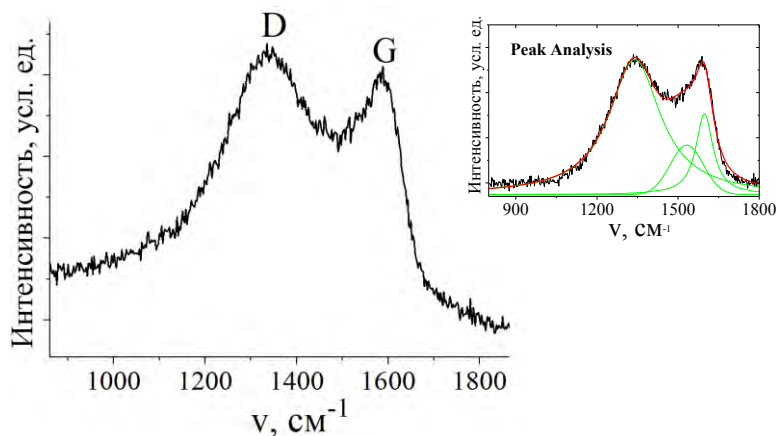


Рисунок 34 – Рамановский спектр аТ-С₆₀ при длине волны возбуждающего излучения 532 нм, вставка он же разложенный на контуры

Оценку характерных размеров этих кластеров, L_a , провели по зависимости от соотношения интенсивностей I_D/I_G [111–113]. Таким образом, получаем значение, $L_a = 20 \text{ \AA}$, что согласуется с данными ПЭМ ВР.

Таблица 3 - Результаты обработки рамановского спектра аТ-С₆₀

| Рамановский сдвиг $\Delta\omega$, cm^{-1} | | | L_a , \AA |
|---|------|------|----------------------|
| D | D* | G | |
| 1340 | 1532 | 1597 | 20 |

Таким образом, после МР фуллерена С₆₀ и последующего отжига при 1000 °С образуется аморфная углеродная фаза аТ-С₆₀. Эта фаза аТ-С₆₀ по данным нейтронной и рентгеновской дифракции, ПЭМ ВР, РФЭС и рамановской спектроскопией имеет структуру, отличную как от исходного фуллерена С₆₀, так и от графита. Атомы углерода в этой фазе образуют неупорядоченную аморфную структуру с частичной укладкой графеновых хлопьев (нанокластеров) в неграфитизированном углероде. Эта фаза стабильна до 1300 °С, при 1400 °С она переходит в аморфный графит и при 1500 °С начинается кристаллизация графита (появляется первый интенсивный пик графита).

Компьютерное моделирование

Дифракционные спектры аморфного фуллерена С₆₀ после отжига в вакуумной печи (рис.28 б) были использованы также для анализа атомно-молекулярной структуры аморфного фуллерена и продуктов его превращения при отжиге. Был использован метод компьютерного моделирования, специально разработанный в [4а,5а] для оценки структурных свойств аморфного sp^2 углерода в приложении к аморфному фуллерену и продуктам его вакуумного

отжига. Метод основан на подгонке нейтронных данных в диапазоне модуля вектора рассеяния от нескольких единиц до нескольких десятков обратных нанометров. В соответствующей обратной задаче предполагается, что образец представлен ограниченным числом, N_{str} , кандидатных структур (например, фуллеренов или углеродных хлопьев с графеноподобным расположением атомов) с ограниченным числом атомов, N_{atom} . Эти структуры упакованы неоднородно, в доменах (ансамблях углеродных наноструктур в количестве от нескольких десятков до нескольких тысяч) с различными значениями средней плотности и полной потенциальной энергии, с использованием молекулярной динамики с варьируемым параметром парных взаимодействий атомов соседних наноструктур. Метод применен для интерпретации данных нейтронной дифракции аморфных фуллеренов C_{60} , отожженных при температурах 600, 800, 850, 900, 1000 °C. Результаты для $N_{str}=36$ и $N_{atom}=14\div 285$ позволяют количественно описать структурные свойства образцов в терминах средних размеров и кривизны углеродных sp^2 структур и проанализировать чувствительность результатов к расположениям этих структур в доменах.

Набор структурных блоков, отобранных для количественного описания наноструктуры образцов включает углеродные sp^2 структуры с разными: числом атомов, формой и кривизной. Количество структур в наборе равно $N_{str} = 36$ и включает: молекулы фуллерена C_{60} ; плоские графеновые хлопья почти круглой формы и с характерными линейными размерами: 1,0; 1,4; 2,2; 2,6 нм (C_{34} , C_{62} , C_{142} и C_{200}); фрагменты (а именно, «шапки» разного размера) больших сферических фуллеренов с радиусом сферы от 0,35 до 1,26 нм (C_{14} , C_{30} , C_{36} , C_{41} , C_{52} , C_{60f} , C_{78} , C_{86} , C_{90} , C_{120} , C_{120f} , C_{125} , C_{129} , C_{143} , C_{160} , C_{185} , C_{208} , C_{208f} , C_{250} , C_{270} , C_{285}); фрагменты капсульных фуллеренов (а именно половинки, полученные разрезанием капсулы вдоль ее длины) с радиусом капсулы (ее трубчатой части) от 0,35 до 0,61 нм (C_{45} , C_{58} , C_{63} , C_{73} , C_{80} , C_{95} , C_{119} , C_{147} , C_{153} , C_{195}). Нижний индекс, обозначает число атомов в углеродной структуре, в то время как буква «f» в некоторых индексах обозначает структуру с меньшей кривизной, чем у другой структуры с тем же числом атомов без индекса «f». Некоторые примеры структур разной формы показаны на рис. 35. Представление искривленных углеродных sp^2 структур фрагментами больших фуллеренов позволяет избежать квантово-химических вычислений атомных позиций в возможных искривленных sp^2 структурах, которые также могут присутствовать в образце. Этот набор, не включает все возможные углеродные sp^2 структуры, которые могут быть в образце, и конечный ответ некоторым образом зависит от начального набора. Однако, количественное описание структурных свойств образцов в терминах средних параметров, таких как средний размер и средняя кривизна углеродных sp^2 структур зависит от конкретного заданного набора гораздо слабее.

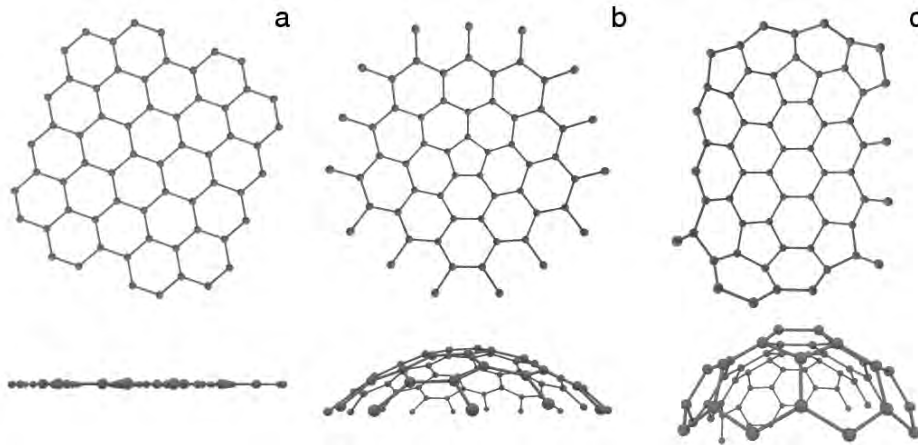


Рисунок 35 – Расположение атомов в углеродных sp^2 структурах разной формы и кривизны: (а) C_{62} плоские графеновые хлопья, (b) C_{60f} фрагмент большого сферического фуллерена с радиусом сферы 0,82 нм, (с) C_{58} фрагмент (половинка) капсульного фуллерена с радиусом капсулы (трубки) 0,43 нм. В верхнем ряду показан вид сверху (для «b» и «с» с вогнутой стороны структуры), в нижнем ряду - вид сбоку

За счет вариации полной потенциальной энергии (U_{tot}) углеродных sp^2 структур в доменах получаем три типа доменов с разными взаимными ориентациями структур. Для вариации атомной плотности в доменах каждого из трех типов и для диверсификации значений плотности образцов, промоделировали ансамбли углеродных sp^2 структур со значениями параметра R_{opt} (точка минимума потенциальной энергии) заданными случайно для каждой пары структур в ансамбле в следующих интервалах: 0,25 – 0,3 нм; 0,3 – 0,35 нм; 0,35 – 0,4 нм; 0,4 – 0,45 нм. Первый интервал нереалистичен, если между структурами нет химических связей. Он включен в рассмотрение, чтобы приближенно промоделировать реалистичный случай плотной упаковки структурных блоков, когда между ними формируются химические связи. Последний интервал реалистичен в случае наличия большого количества примесей из воздуха в образце, потому что они могут значительно увеличить расстояние между углеродными наноструктурами. Полное число вариантов значений R_{opt} и U_{tot} для одного домена равно $N_p = 12$. Полное число доменов N равно $N_{str} \cdot N_p = 432$ в случае моно-структурных доменов и $N_p = 12$ в случае мульти-структурных доменов. Численное моделирование доменов выполнено на высокопроизводительном вычислительном кластере в НИЦ «Курчатовский институт».

Стоит отметить, что в случае мульти-структурных доменов структурный состав каждого домена взят равным таковому, найденному для всего образца в случае моно-структурных доменов. Хорошее соответствие между теоретической и экспериментальной кривыми достигнуто для всех образцов. Среднее число модельных кривых, которые требуются для получения хорошего соответствия с экспериментом, около десяти.

Для образцов S_{25} и S_{600} теоретические кривые, полученные в случае мульти-структурных доменов плохо воспроизводят поведение экспериментальных кривых при $q < 10 \text{ нм}^{-1}$, в то время как кривые, полученные в случае моно-структурных доменов хорошо подгоняют экспериментальную кривую везде. Для остальных образцов кривые, полученные в случаях моно-структурных и мульти-структурных доменов, почти идентичны друг другу, поэтому определить наличие или отсутствие моно-структурных доменов в образце невозможно (по крайней мере, используя только дифракционные данные). Предполагая, что единственная причина, почему в случае моно-структурных доменов реализуется более точная подгонка кривых для образцов S_{25} и S_{600} – это наличие в этих образцах большого количества неповрежденных фуллеренов C_{60} . Следовательно, становится возможным определить наличие моно-структурных доменов фуллеренов C_{60} в этих двух образцах. Самый простой способ это сделать – это попытаться описать экспериментальную дифрактограмму теоретическими дифрактограммами в случае мульти-структурных доменов углеродных sp^2 хлопьев, но моно-структурных доменов фуллеренов C_{60} . Оказалось, что соответствующие кривые описывают экспериментальную кривую почти так же хорошо, как и кривые, полученные в случае моно-структурных доменов для всех структурных блоков (ср. черные и серые пунктирные кривые на рис. 36 «а» и «б»). Это позволяет заключить, что частичное разрушение наноструктуры образца под действием низкотемпературного вакуумного отжига оказывается неоднородным на наномасштабе. При отжиге при 600°C выживают не только индивидуальные молекулы C_{60} , но и их кластеры размерами как минимум несколько нанометров.

Хорошая подгонка экспериментальных данных позволяет получить оценки следующих структурных свойств образцов: среднего размера и кривизны углеродных sp^2 структур, средней плотности углеродной компоненты, степени упорядоченности расположения структур в образцах (в терминах потенциальной энергии структур в доменах).

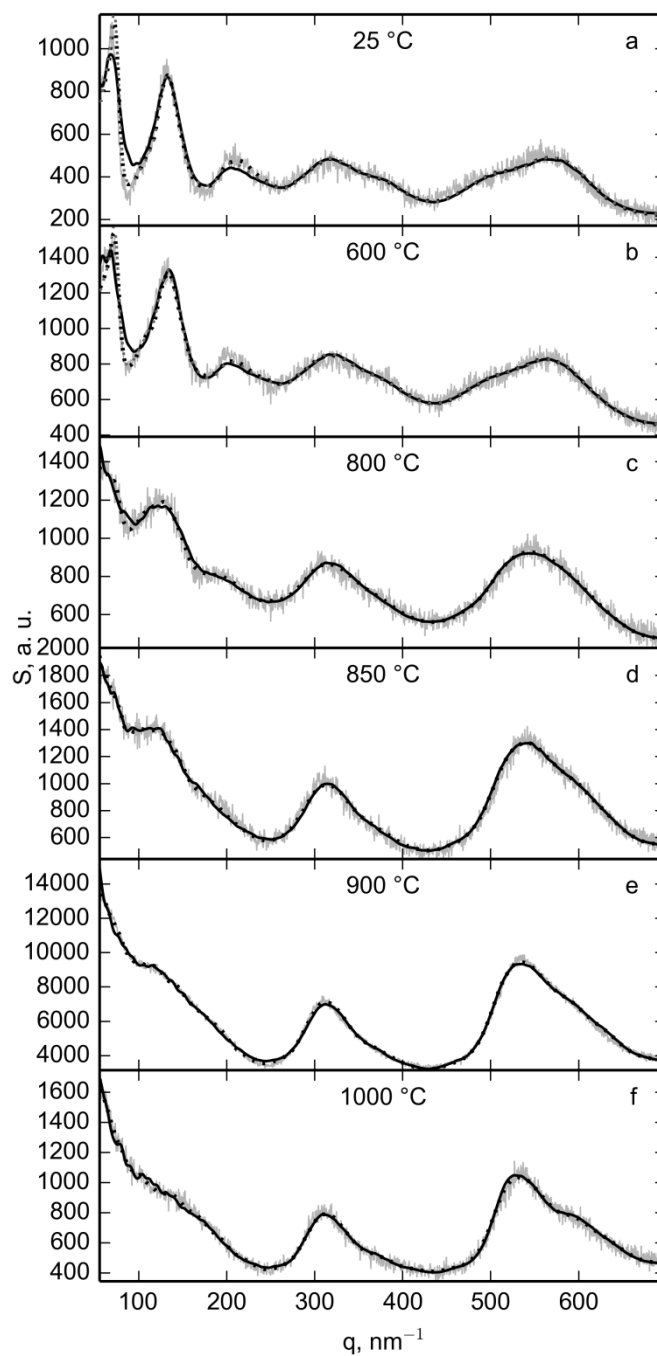


Рисунок 36 – Сравнение экспериментальных (серые кривые) и теоретических (черная пунктирная кривая в случае моно-структурных доменов, черная сплошная кривая в случае мульти-структурных доменов, серая пунктирная кривая в случае мульти-структурных доменов углеродных sp^2 хлопьев, но моно-структурных доменов фуллеренов (только на рисунках «а» и «б»)) нейтронных дифрактограмм для различных образцов, отожженных при разных температурах (случай (а) отвечает не отожжённому образцу). Время выдержки различно для различных образцов

Оценка ошибок выполнена в рамках статистического анализа устойчивости решения и реализована по следующему алгоритму: (1) получение сглаженной кривой по алгоритму локально взвешенного сглаживания из экспериментальных данных, (2) создание набора данных из 100 штук, добавлением к сглаженной кривой, полученной на предыдущем шаге, случайного нормально распределенного шума со среднеквадратичным отклонением, $\sigma(q) = \sqrt{N_{counts}(q)}$, где $N_{counts}(q)$ – число нейтронов измеренных при данном q , (3) решение задачи (2)-(4) для каждой кривой из созданного набора и получение 100 различных результатов, (4) вычисление по этим результатам средних параметров, характеризующих наноструктуру образца, (5) вычисление средних значений этих параметров, а также среднеквадратичных отклонений, σ , для набора из 100 посчитанных значений.

Результаты оценок размеров углеродных структур показаны на рис. 37. Структуры разделили на 5 групп: фуллерены C_{60} , хлопья небольшого размера с числом атомов до 41, средние хлопья из 41-80 атомов, большие хлопья из 81-120 атомов, очень большие хлопья из более чем 120 атомов. На рис. 37 показана доля атомов в структурах из этих пяти групп в полном числе углеродных атомов в образце. Доля фуллеренов C_{60} в полном числе углеродных атомов убывает монотонно с ростом температуры отжига образца, достигая нуля в образце S_{1000} . Фундаментальное изменение структуры образца происходит при температуре отжига в интервале от 600 до 800°C, когда доля фуллеренов C_{60} падает в 5 раз. Интересно, но эта доля в образце S_{25} достигает только примерно 60 % и в образце присутствуют также хлопья небольшого и среднего размера. Большие и очень большие хлопья отсутствуют в образцах S_{25} и S_{600} . Доля хлопьев очень большого размера в полном числе углеродных атомов растет монотонно с увеличением температуры отжига образца, достигая 40% в образце S_{1000} . Соответствующая доля хлопьев среднего размера высока во всех отожженных образцах и меняется в пределах от 30% до 50%, а доля хлопьев небольшого размера достигает максимума примерно в 50% в образце S_{850} . На рис. 38 показано среднее число атомов в углеродных sp^2 структурах. Видно, что размер структур растет (почти монотонно) с увеличением температуры отжига.

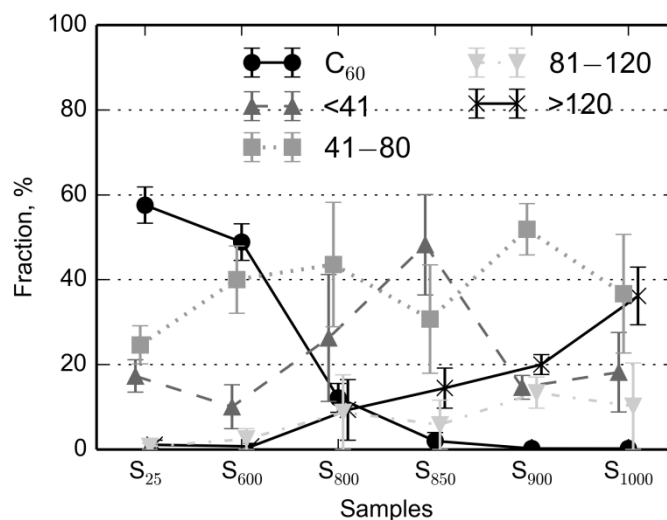


Рисунок 37 – Относительное распределение углеродных sp^2 структур по числу атомов в них. Показаны доли числа атомов в углеродных sp^2 структурах в пяти группах в полном числе углеродных атомов

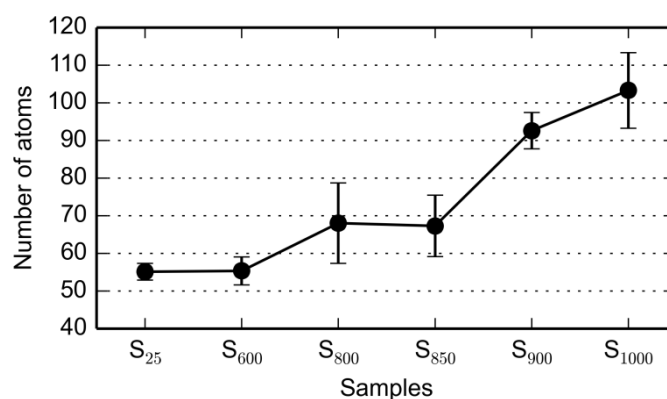


Рисунок 38 – Среднее число атомов в углеродных sp^2 структурах

На рис. 39 приведена оценка кривизны углеродных sp^2 структур. Структуры разделили на пять групп по степени их кривизны в терминах радиуса соответствующей сферы или трубки: 0,35- 0,4 нм (включая фуллерены C_{60}); 0,4-0,6 нм; 0,6-0,8 нм; 0,8-1,3 нм; плоские хлопья. Доля сильно искривленных структур в полном числе углеродных атомов уменьшается с увеличением температуры отжига, а соответствующая доля слабо искривленных структур растет. Соответствующая доля плоских хлопьев мала и превосходит 15% только в образцах S_{25} и S_{1000} . Число атомов в плоских хлопьях в образце S_{1000} в семь раз больше, чем в плоских хлопьях образце S_{25} . На рис. 40 показана средняя кривизна углеродных sp^2 структур. Она уменьшается с ростом температуры отжига образца.

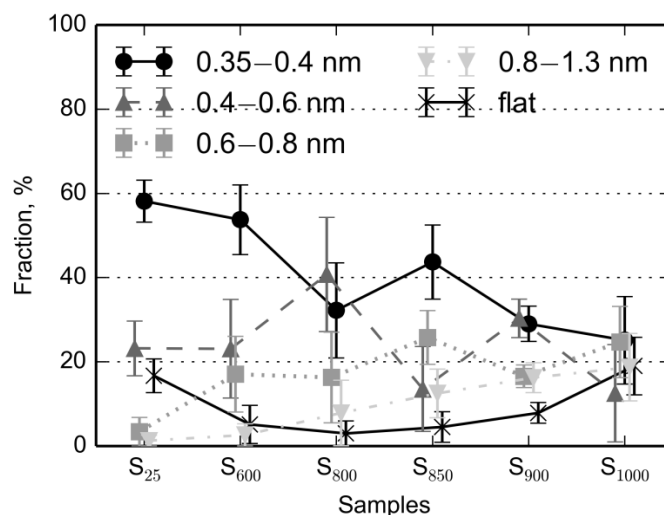


Рисунок 39 – Относительное распределение углеродных sp^2 структур по радиусу соответствующей сферы или трубки («flat» отвечает бесконечно большому радиусу). Показаны доли числа атомов в углеродных sp^2 структурах в пяти группах в полном числе углеродных атомов

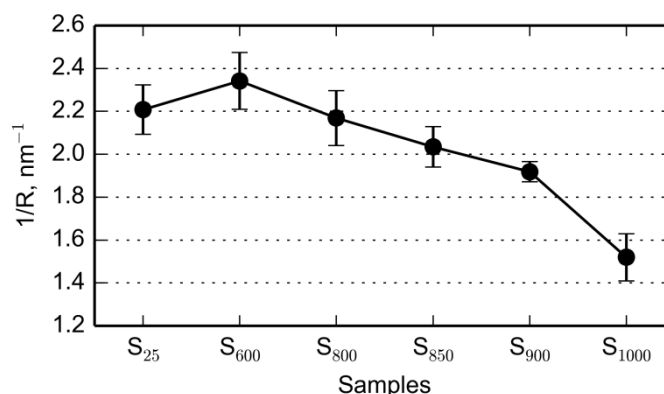


Рисунок 40 – Средняя кривизна углеродных sp^2 структур для шести образцов с рис. 36. Усреднение выполнено по всем углеродным sp^2 структурам

На рис. 41 показаны отношения количества атомов в доменах углеродных sp^2 структур с высокими («High U_{tot} »), средними («Mid U_{tot} ») и низкими («Low U_{tot} ») значениями полной потенциальной энергии к полному числу атомов углерода. Эти результаты представлены для случая мульти-структурных доменов. Результаты для образцов S_{25} и S_{600} не показаны из-за высокой доли фуллеренов C_{60} (т.е. структур с сильной симметрией), которая не позволяет дифференцировать домены по взаимной ориентации структур. Соответствующая доля доменов с высокой потенциальной энергией («High U_{tot} ») уменьшается (не монотонно) с увеличением температуры отжига. Домены со средним значением потенциальной энергии («Mid U_{tot} ») доминируют в образце S_{1000} . Предполагая, что значение U_{tot} характеризует степень

упорядоченности углеродных sp^2 структур в образце, можно сделать вывод, что положение структур в образце отвечает промежуточному состоянию между случайным и упорядоченным.

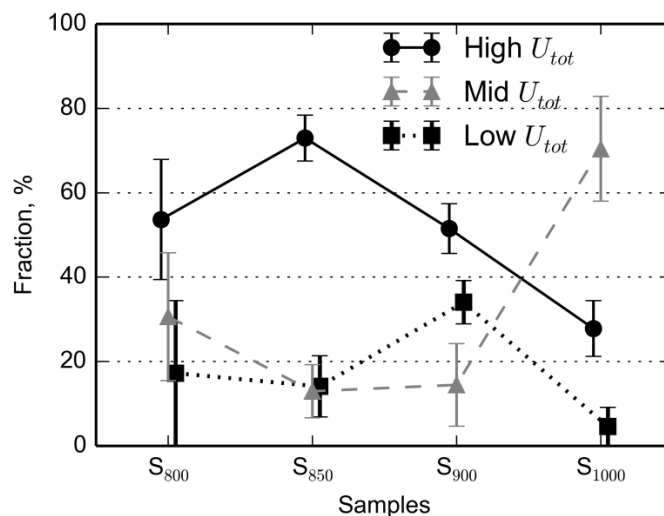


Рисунок 41 – Относительное распределение мульти-структурных доменов по значениям полной потенциальной энергии углеродных sp^2 структур в домене (эти значения отвечают различным стадиям моделирования упаковки углеродных структур в доменах). Показаны доли числа атомов в доменах, относящихся к трем группам в полном числе углеродных атомов

Чтобы проиллюстрировать распределение доменов по значениям средней массовой плотности углеродной компоненты образца без примесей домены разбили на три группы: 1,8-2,3 г/см³; 1,4-1,8 г/см³; 1,0-1,4 г/см³. На рис. 42 показаны отношения числа атомов в соответствующих трех группах доменов к полному числу углеродных атомов в образцах. Результаты для образцов S₂₅ и S₆₀₀ показаны в случае моно-структурных доменов фуллеренов C₆₀ и мульти-структурных доменов хлопьев (потому что в этом случае подгонка экспериментальной дифрактограммы намного лучше для этих двух образцов), а для остальных образцов результаты показаны в случае мульти-структурных доменов. Значительная доля (порядка 10%) числа атомов в доменах с плотностью 1,8-2,3 г/см³ в полном числе углеродных атомов характерна только для образца S₆₀₀. Соответствующая доля доменов с плотностью 1,0-1,4 г/см³ растет с увеличением температуры отжига и достигает почти 100% для образца S₁₀₀₀, в то время как соответствующая доля доменов с плотностью 1,4-1,8 г/см³ падает почти до нуля для этого образца.

На рис. 43 показана расчетная средняя массовая плотность углеродной компоненты образцов (т.е. без учета примесей). На этом рисунке демонстрируется вариативность результатов через сравнение кривой, полученной в случае моно-структурных доменов с композитной кривой, полученной в случаях: моно-структурных доменов фуллеренов C₆₀ и

мульти-структурных доменов хлопьев (для образцов S_{25} и S_{600}); мульти-структурных доменов (для образцов S_{800} , S_{850} , S_{900} и S_{1000}). Обе кривые убывают с ростом температуры отжига. Средняя плотность, рассчитанная в случае моно-структурных доменов несколько выше таковой, рассчитанной в случае мульти-структурных доменов. Массовая плотность углеродной компоненты образца, которую мы получили значительно ниже измеренной, например, в для фуллерен-содержащей сажи ($1,57 \text{ г/см}^3$) и кристаллического графита ($2,27 \text{ г/см}^3$).

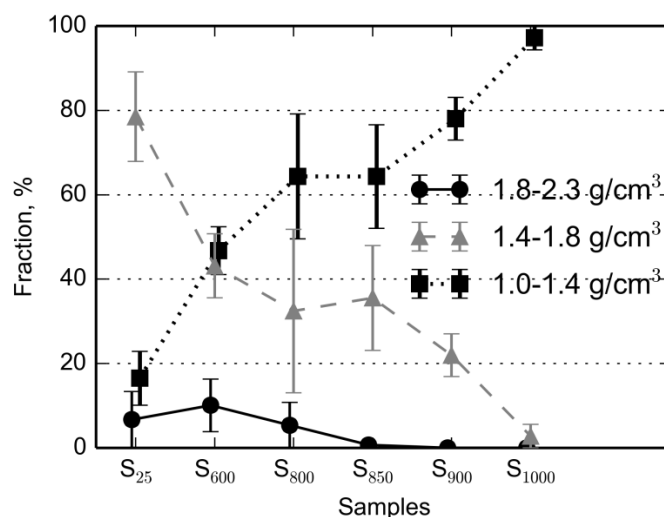


Рисунок 42 – Относительное распределение доменов углеродных sp^2 структур по средней массовой плотности доменов. Показаны доли числа атомов в доменах, относящихся к трем группам в полном числе углеродных атомов

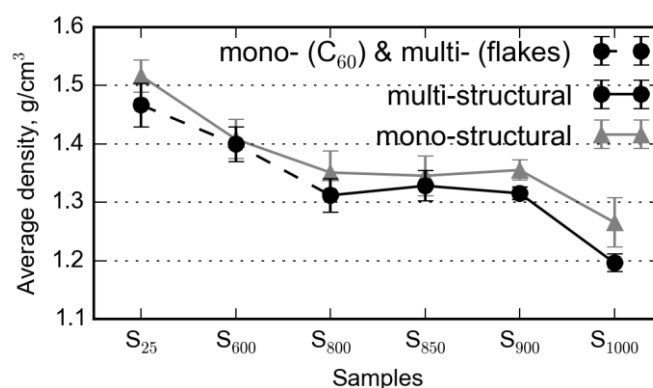


Рисунок 43 – Расчетная средняя массовая плотность углеродной компоненты шести образцов с рис. 36. Сравнение кривой (серой), полученной в случае моно-структурных доменов с композитной кривой (черной), полученной в случаях: моно-структурных доменов фуллеренов C_{60} ; мульти-структурных доменов хлопьев (для образцов S_{25} и S_{600}) (штриховая); мульти-структурных доменов (для образцов S_{800} , S_{850} , S_{900} и S_{1000}) (гладкая)

Выводы

1. В аморфном фуллере присутствует значительная доля молекул фуллера C_{60} или их частей. Эта доля в полном числе атомов углерода монотонно убывает с увеличением температуры отжига образца достигая нуля для образца, отожженного при $1000^{\circ}C$. Существенное изменение структуры образца происходит при температурах отжига в интервале от 600 до $800^{\circ}C$: в частности доля фуллеренов C_{60} падает в 5 раз.
2. Частичное разрушение наноструктуры образца под действием низкотемпературного вакуумного отжига оказывается неоднородным на наномасштабе. При отжиге при $600^{\circ}C$ выживают не только индивидуальные молекулы C_{60} , но и их кластеры размерами как минимум несколько нанометров.
3. Искривленные углеродные sp^2 хлопья с числом атомов от 60 до 110 доминируют в образцах отожженных при температуре $800^{\circ}C$ и выше. Среднее число атомов в хлопьях (и соответственно размер хлопьев) монотонно растет с увеличением температуры отжига.
4. Средняя кривизна углеродных sp^2 хлопьев уменьшается с увеличением температуры отжига. Однако, некоторое увеличение кривизны изначально почти плоских маленьких (порядка 30-40 атомов) хлопьев наблюдается с повышением температуры отжига.
5. Средняя плотность углеродной компоненты образца падает с увеличением температуры отжига.

3.4. Дифракционные исследования влияния давления на аморфные фуллерены в сапфировых наковальнях

Исследование влияния давления на структуру а- C_{60} при комнатной температуре проводили *in-situ* в сапфировых наковальнях, установленных на нейтронном дифрактометре (рис.44). Установлено, что во всех экспериментах при воздействии давления на дифракционной картине сохраняются гало, характерные для исходного аморфного фуллера. В то же время повышение давления несколько изменяется положение дальних гало в соответствии со сжимаемостью образца, а их интенсивность возрастает по сравнению с интенсивностью ближних гало. Такое поведение может быть связано либо с изменением молекулярного формфактора за счет уменьшения геометрических размеров молекулы, либо с кардинальным изменением функции радиального распределения. В любом случае ясно, что воздействие давления на а- C_{60} в исследованном диапазоне при комнатной температуре не приводит к фазовым превращениям.

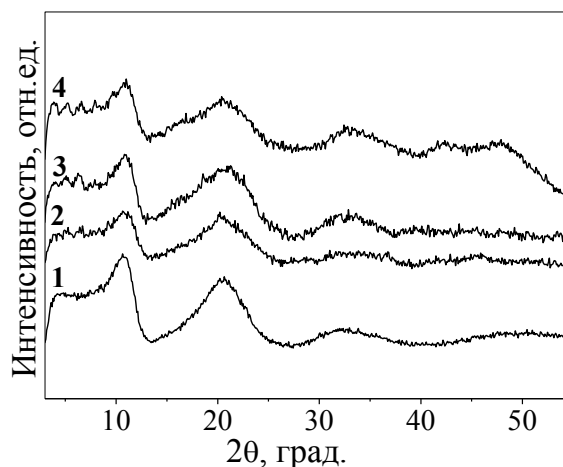


Рисунок 44 – Нейтронограммы аморфного фуллерена C_{60} , снятые при комнатной температуре при атмосферном давлении (1), при давлениях, ГПа: 1,6 (2); 4,1 (3); 5,0 (4)

3.5. Дифракционные исследования влияния электроимпульсного спекания на аморфные фуллерены

Нагревание под низким давлением (0,07 ГПа) проводилось методом ЭПС. При отжиге от 1400 °С а- C_{60} переходит в графитоподобную аморфную фазу, спекание которой при низких давлениях способствует дальнейшей графитизации, причем образуется не обычный, а текстурированный графит с усиленными пиками $00l$, то есть пиролитического типа (рис.45 а). Можно полагать, что воздействие давления способствует образованию связей между плоскостями графеноподобной структуры, т.е. образованию графита.

Другая картина наблюдается после спекания аморфных фуллеренов без предварительного высокотемпературного отжига. Аморфные фуллерены после спекания при низком давлении в интервале температур 1000-1350 °С переходят в графит турбостратного типа с характерной асимметрией в сторону больших углов и отражениями $hk0$.

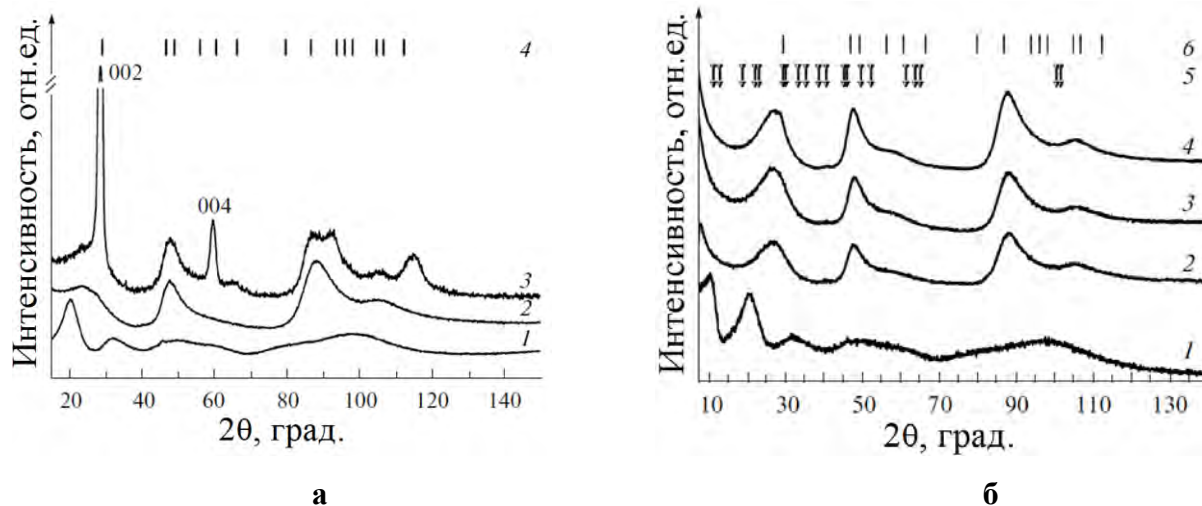


Рисунок 45 – Нейтронограммы а-C₆₀ (1); а-C₆₀ после отжига в вакууме 1400°C (2); аморфного фуллерена C₆₀ после отжига в вакууме 1400°C и последующего спекания при 1350 °C под давлением 0,07 ГПа (3). Штрих-диаграмма кристаллического графита (4) (а). И аморфного фуллерена C₆₀ после спекания под давлением 0,07 ГПа при различных температурах, °C: 1 – исходный образец; 2 – 1000; 3 – 1150; 4 – 1350. Представлены штрих-диаграммы: кристаллического фуллерена C₆₀ (5) и кристаллического графита (6)

Полученные результаты показывают, что при различных физических воздействиях: механическом размоле, температуре, давлении и их сочетании – переходы между разными формами углерода (молекулярной и атомарной) в наноразмерном состоянии происходят через промежуточные структуры: кристаллический молекулярный фуллерен – аморфный фуллерен – аморфная графеноподобная фаза – аморфная графитоподобная фаза – атомарный графит. Не исключено, что аналогичная ситуация может иметь место и в других случаях при переходах из молекулярных в атомарные структуры. Как сами фазовые переходы между промежуточными фазами, так и их физические свойства изучены пока недостаточно и представляют, поэтому, значительный интерес, например, при дальнейшем увеличении давления с возможными переходами из менее плотных в более плотные фазы [6а].

3.6. Дифракционные исследования влияния спекания при высоких температурах и высоком давлении на аморфные фуллерены

Спекание под высоким давлением (4,5 и 8 ГПа) и при температурах 250-1450°C проводили в ячейках типа тороид.

На рис.46 (а,б) показаны основные фазы, образующиеся при приложении давления или без него при разных температурах: аморфный фуллерен, аморфный (разупорядоченный) графит, кристаллический графит и промежуточная графеноподобная фаза. В спектре аморфного

(разупорядоченный) графита отсутствуют малоугловые гало, присутствующие в спектре аморфного фуллерена. Кроме того, гало получающегося аморфного графита асимметричны (более пологие со стороны больших углов), что свидетельствует о наличии в его структуре разориентировок графеноподобных плоскостей – поворот вокруг оси c кристаллического графита. При всех термобарических воздействиях кристаллизации аморфного фуллерена с образованием кристаллического фуллерена не наблюдалась.

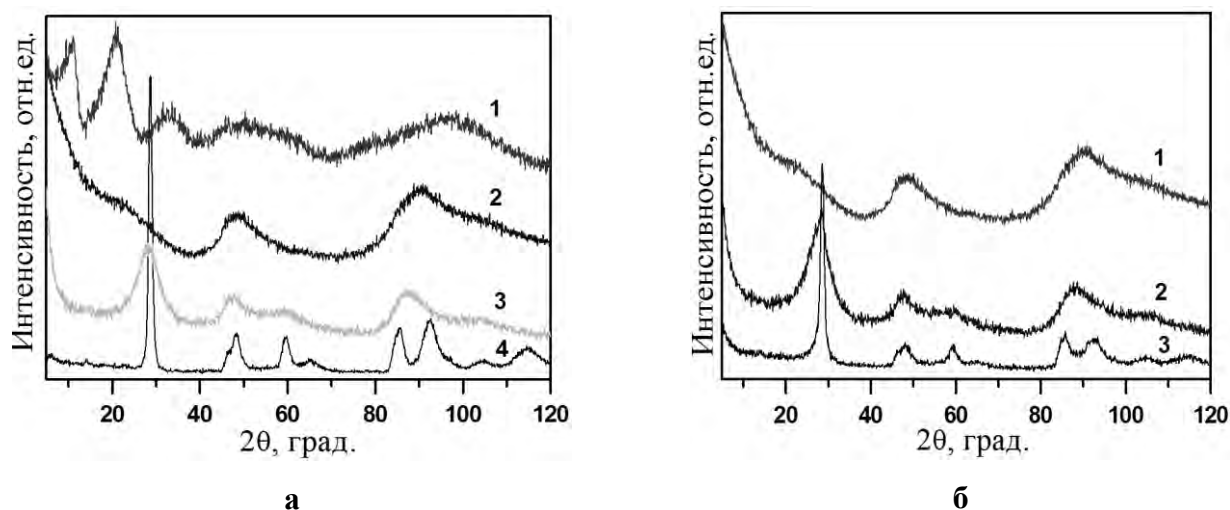


Рисунок 46 – Типы нейтронных спектров фаз (*а*), получаемых из $a\text{-C}_{60}$ при термобарическом воздействии: (1) $a\text{-C}_{60}$ (8 ГПа, 523 К); (2) промежуточная фаза (1273 К); (3) аморфный графит (8 ГПа, 973 К); (4) кристаллический графит (8 ГПа, 1723 К). И (*б*) Нейтронные спектры фаз, получающихся при отжиге промежуточной фазы при давлении 4,5 ГПа: (1) исходная промежуточная фаза, полученная отжигом аморфного фуллерена C_{60} при 1273 К без приложения избыточного давления; (2) аморфный графит, 923 К; (3) кристаллический графит, 1473 К

На основании полученных данных была впервые построена кинетическая диаграмма фазовых превращений $a\text{-C}_{60}$, приведенная на рис.47. На ней видны три области: низкотемпературная, в которой дифракционными методами не выявляются превращения, и сохраняется аморфный фуллерен; область средних температур, в которой происходит фазовый переход аморфного фуллерена в аморфный (разупорядоченный) графит; и высокотемпературная область, в которой образуется кристаллический графит. С повышением давления температуры образования аморфного и кристаллического графита снижаются.

Промежуточная фаза $a\text{T-C}_{60}$ образуется при отжиге аморфного фуллерена без приложения избыточного давления в температурной области 1123-1673 К, расположенной между температурными областями сохранения $a\text{-C}_{60}$ и образования аморфного графита.

Приложение даже небольшого давления (0,07 ГПа) исключает образование промежуточной фазы.

При отжиге без приложения избыточного давления выше температуры 873 К первые гало на нейтронограммах аморфного фуллерена уменьшают свою интенсивность, а затем исчезают, в то время как дальние гало продолжают существовать. Остается слабое и широкое гало вблизи положения второго фуллеренного пика, которое сохраняется и при дальнейшем повышении температуры отжига. Дифракционный спектр образующейся промежуточной графеноподобной фазы отличается как от спектра аморфного фуллерена, так и спектра аморфного графита.

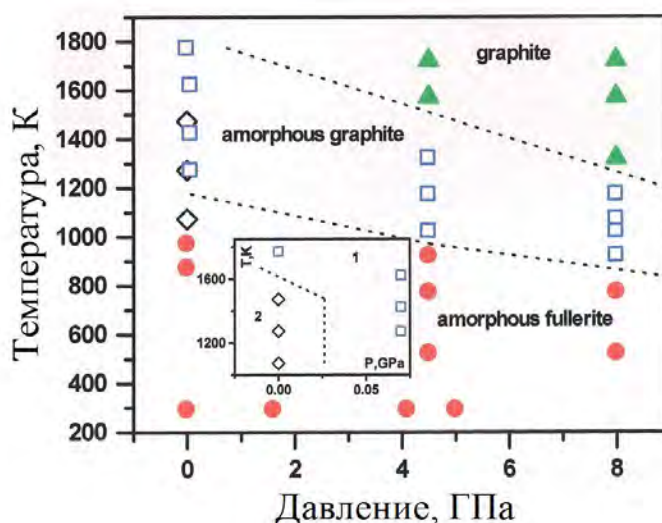


Рисунок 47 – Неравновесная (кинетическая) диаграмма фазовых превращений аморфного фуллерена C₆₀. Структуры, отмеченные на диаграмме, обозначены следующим образом: круги – аморфный фуллерен, ромбы – промежуточная аморфная фаза, квадраты – аморфных графит, треугольники – кристаллический графит. Вставка в нижнем левом углу показывает: (1) область аморфного графита, (2) область промежуточной фазы

Промежуточная графеноподобная фаза при нагревании под высоким давлением так же, как и а-C₆₀, переходит в аморфный графит, а при более высоких температурах – в кристаллический графит. Она оказалась несколько устойчивее а-C₆₀: превращение в кристаллический графит в ней происходит при несколько более высокой температуре. Так, после спекания при 8 ГПа и 1273К а-C₆₀ превращается в кристаллический графит, а промежуточная фаза – еще только в аморфный графит.

Полученные результаты позволяют сравнить превращения в аморфном и кристаллическом фуллерене C₆₀ при термобарическом воздействии. Для этого на кинетическую диаграмму превращений кристаллического фуллерене, взятую из [47], наложили данные по

структурам, получающимся из аморфного фуллерена (рис. 48 а). Видно, что в обеих фазах в конечном итоге происходит превращение менее плотных углеродных фаз (аморфного и кристаллического фуллерена) в более плотные (аморфный и кристаллический графит). Вполне естественно, что повышение давления способствует этому процессу и снижает температуры превращений. Механический размол, приводящий к аморфному состоянию фуллерена делает его менее устойчивым и, соответственно, существенно (на сотни градусов) снижает температуры превращений.

Видно, что в этой цепи превращений менее плотных фаз в более плотные отсутствует одно возможное звено – превращение $a\text{-C}_{60}$ в кристаллический C_{60} . Эта необратимость процесса аморфизация \leftrightarrow кристаллизация, обнаруженная в настоящей работе для фуллерена C_{60} , отличает его от других углеродных модификаций (графита и алмаза). Отсутствие кристаллического фуллерена при превращениях $a\text{-C}_{60}$ определяет также главное различие в поведении аморфного и кристаллического фуллерена при термобарическом воздействии (отсутствие в первом случае полимеризованных кристаллических фаз). Такая ситуация возможна, и связана с наличием в структуре $a\text{-C}_{60}$ не только молекул, но и фрагментов их деструкции, которые и препятствуют образованию, как полимерных фаз, так и возвращению к исходному кристаллическому состоянию.

Рамановские спектры образцов, синтезированных при давлении 8 ГПа (рис. 48 а), содержит только D и G полосы, характерных для аморфного sp^2 углерода [111, 112]. Отсутствие межмолекулярных мод (в диапазоне $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, не показано на рис.48 а), то есть не выявлено полимерных фаз. Эти результаты хорошо согласуются с данными, приведенными выше дифракционных исследований. Как видно из таблицы 4, значения комбинационного сдвига D групп одинаковы для всех перечисленных температур спекания, т.е. аморфного фуллерена и аморфного графита. Для G группы, есть изменения при высоких температурах спекания. Это соответствует появлению некоторой доли sp^3 связей [111, 112]. Диаметр кластера, L_a , аморфного фуллерена, по оценкам [111, 112], равен примерно 1 нм, т.е. примерно размеру молекулы фуллерена [7а].

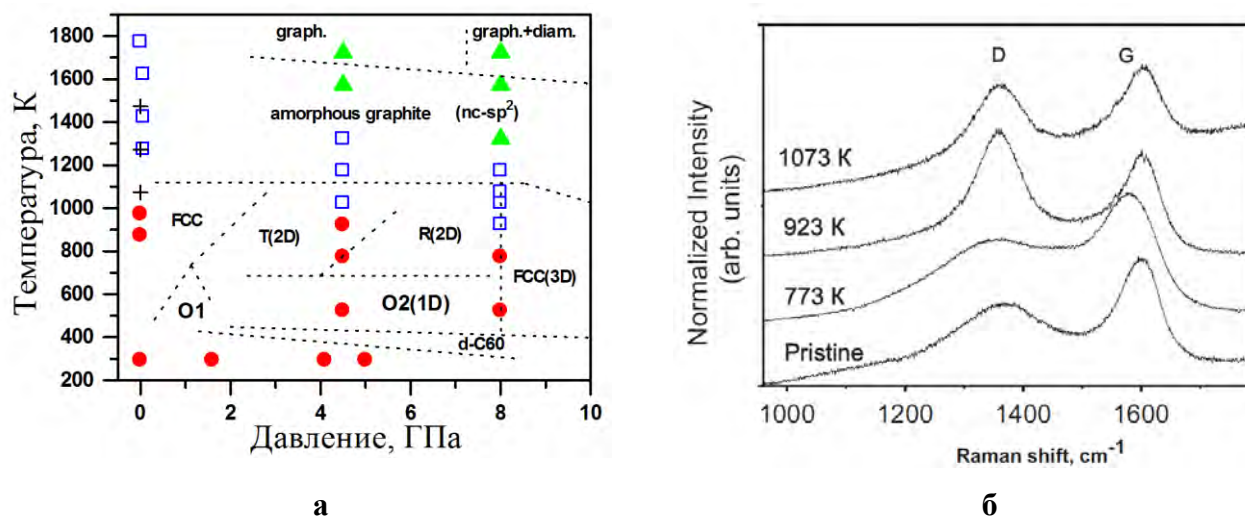


Рисунок 48 – Совмещенные неравновесные (кинетические) диаграммы температура-давление фазовых превращения кристаллического [47] и аморфного (настоящая работа) фуллерена C₆₀ (а). Полученные в настоящей работе структуры обозначены: кружки – аморфный фуллерен, крестики – промежуточная фаза, квадраты – аморфный графит, треугольники – кристаллический графит. Полимеризованные кристаллические фазы на диаграмме [47] обозначены: O1 и O2 (1D)-одномерно полимеризованные орторомбические фазы, T(2D) и R(2D) – двумерно полимеризованные тетраэдрическая и ромбоэдрическая фазы, FCC(3D)-трехмерно полимеризованная кристаллическая фаза C₆₀, d-C₆₀ – фазы с преобладающей концентрацией димеров (C₆₀)₂. nc-sp²- разупорядоченная (нанокристаллическая) графитоподобная фаза. Рамановские спектры аморфного фуллерена C₆₀ (б) после спекания 8 ГПа при разных температурах

Таблица 4 – Рамановские спектры аморфного фуллерена C₆₀ после спекания 8 ГПа при разных температурах

| Температура, К | 300 | 773 | 923 | 1073 |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| Структура, по дифракционным данным | Аморфный фуллерен | Аморфный фуллерен | Аморфный графит | Аморфный графит |
| Полоса D, см ⁻¹ | 1367 | 1363 | 1369 | 1365 |
| Полоса G, см ⁻¹ | 1602 | 1577 | 1602 | 1601 |

Таким образом, при термобарическом воздействии (нагрев без приложения избыточного давления, приложение давления при комнатной температуре, нагрев под небольшим давлением 0,07 ГПа, и нагрев под давлением примерно 4,5 и 8 ГПа) не происходила кристаллизация фуллерена. Показано, что при термобарическом воздействии система фазовых превращений в а-C₆₀ существенно отличается от превращений в кристаллическом фуллерене: не наблюдаются

полимеризованные кристаллические фазы и образование аморфного и кристаллического графита происходит при более низких температурах.

Заключение к главе 3

При различных физических воздействиях: механическом размоле, температуре, давлении и их сочетании – аморфные фуллерены C_{60} претерпевают переход их молекулярного состояния в атомарное. Так, механическое воздействие (механический размол) на кристаллические фуллерены C_{60} приводит к разным результатам. С одной стороны сохраняется молекулярная структура с частичным разрушением молекул, вследствие чего при отжиге нет тенденции к возвращению к первоначальной кристаллической структуре. С другой стороны происходит деградация молекулярной структуры с возможным переходом к атомарной, графитоподобной фазе непосредственно в самом активаторе после размола.

Установлено, что при термическом и термобарическом воздействиях аморфный фуллерен C_{60} испытывает фазовое превращение из аморфной молекулярной в атомарную фазу через разные промежуточные структуры (без давления – через графеноподобную, с давлением – графитоподобную). Впервые построена кинетическая диаграмма превращений аморфного фуллерена C_{60} в координатах температура - давление, показано ее отличие от кинетической диаграммы для кристаллического фуллерена C_{60} .

ГЛАВА 4 КОМПОЗИТЫ: ЖЕЛЕЗО И СПЛАВ НА ЕГО ОСНОВЕ С ФУЛЛЕРЕНОМ

Данная глава содержит результаты дифракционных исследований металл-матричных композитов, полученных в результате спекания металлоуглеродных систем на основе: железо - аморфный фуллерен C_{60} (при температурах 800-1150°C и давлении 0,07 ГПа), аустенитный железоникелевый сплав - аморфный фуллерен C_{60} (при температурах 600-1100°C и давлении 2, 4,5 и 8 ГПа).

4.1. Металл-матричные композиты - железо с аморфными фуллеренами

Дифракционная картина исходного порошка железа соответствовала объемно-центрированной кристаллической (ОЦК) решетке α -Fe с параметром, $a=(2,860\pm 0,003)$ Å. Размер частиц железного порошка составил около 200-250 мкм. Порошковую смесь Fe-(a- C_{60}) получали в результате перемешивания в шаровой мельнице с концентрациями 5, 50, 95 ат.% Fe.

Термобарическая обработка под низким давлением (0,07 ГПа) проводилась методом ЭПС.

Нейтронные эксперименты проводили на дифрактометре ДИСК. При обработке дифракционных картин использовался пакет программ FullProf. В ряде случаев периоды решетки металлических фаз определяли рентгеновским методом. Металлографический анализ осуществлялся с помощью микроскопа Neophot 30, твердость определяли методом отскока стального шарика на твердомере ТЭМП-4.

Как видно (рис.49 а), спекание при 1000°C под небольшим давлением (0,07 ГПа) приводит к образованию аморфного графита, что соответствует фазовому переходу молекулярной фазы в атомарную фазу. Большеугловые гало аморфного графита ассиметричны, что характерно для турбостратного типа углерода. Он разориентирован путем поворота графеновых плоскостей вокруг перпендикулярных осей. Эта высокотемпературная углеродная аморфная фаза имеет высокую твердость около 65 HRC (рис.49 б), равную твердости высокотвердых инструментальных сталей.

Введение 5 ат.% Fe не изменяет дифрактограмму углеродной фазы, то есть аморфный фуллерен при спекании также графитизуется, как и без добавки Fe, но появляется линия цементита Fe_3C (рис. 49 а). В микроструктуре на месте зерен железа появился ледебурит с полями цементита (рис. 50), что свидетельствует о насыщении железа углеродом при спекании до концентрации более 4,3 масс.%. При 50 и 95 ат.% Fe спектр углеродной фазы не виден (рис. 49 а), но сама фаза четко видна на микрофотографиях. В спектре при 50 ат.% Fe появляются линии двух металлических фаз - феррита (α -Fe-C) и аустенита (γ -Fe-C) или при 95 ат.% Fe

одного феррита. При увеличении температуры спекания до 1150°C линии аустенита появляются и в композите с 95 ат.% Fe (рис.51). С увеличением концентрации углерода твердость композитов увеличивается (рис.50 б).

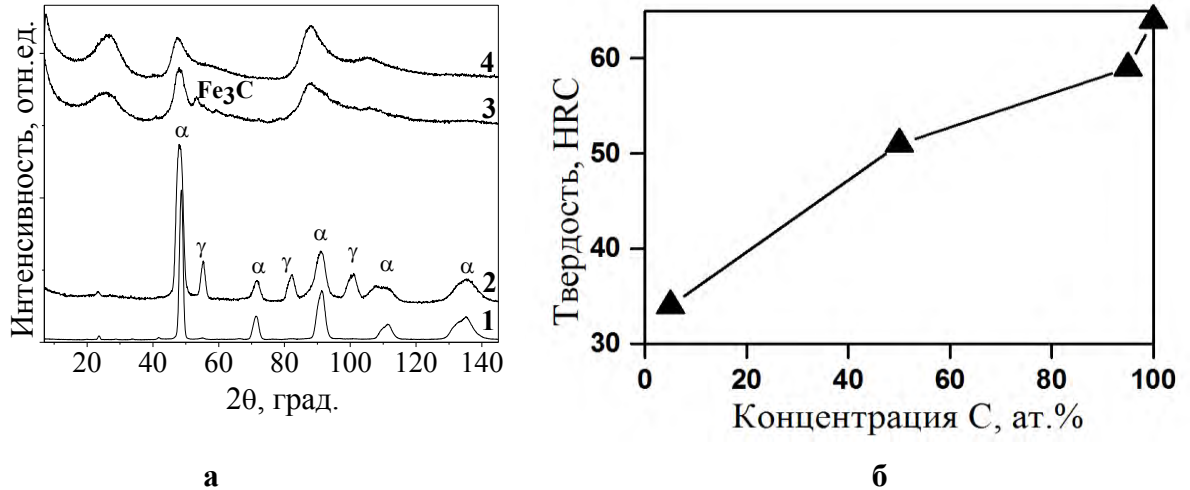


Рисунок 49 – Нейтронограммы композитов Fe-C с аморфным фуллереном (а) и влияние количества углерода на твердость спеченного при 1000°C композита Fe-C с аморфным фуллереном (б)

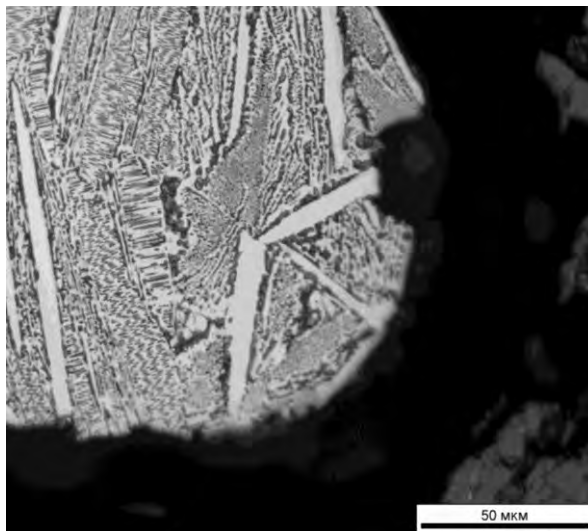


Рисунок 50 – Микрофотография спекания 5% ат. Fe – аморфный фуллерен C₆₀, спекание при 1000 °C

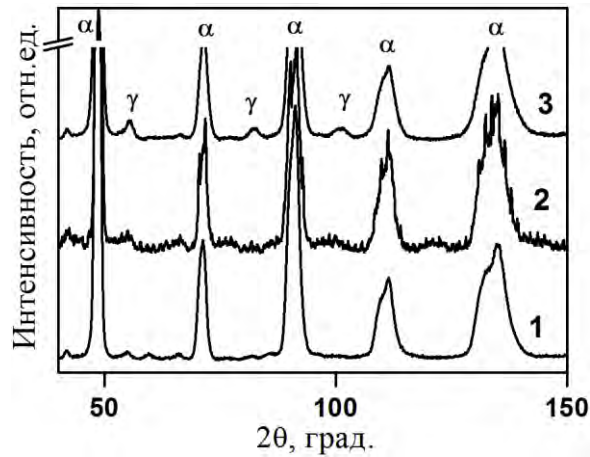


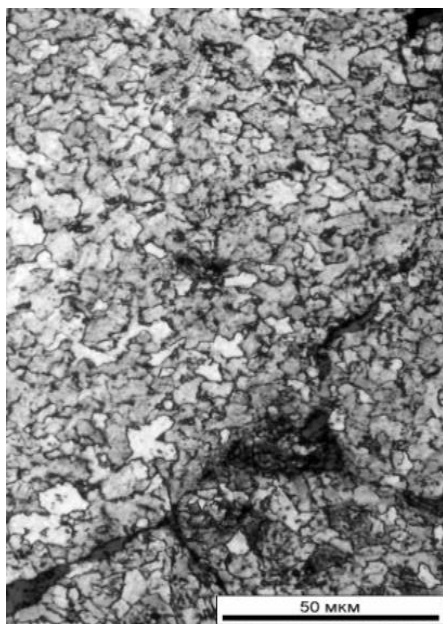
Рисунок 51 – Нейтронограммы после спекания при температурах: 800°C (1), 1000°C (2) и 1150°C (3)

Обработка рентгенограммы и нейтронограммы нанокompозита a-C₆₀ с 95 ат.% Fe спеченного при 1150°C методом Ритвельда с помощью программы Fullprof и качественный анализ спектра на наличие линий четырех фаз: феррита, аустенита, мартенсита и цементита, показали фазовый состав, такой же, как и в нанокompозитах a-C₆₀ с 50 ат.% Fe: феррит и аустенит. Количество последнего рассчитанного с помощью программы PHAN% и составило около 10%.

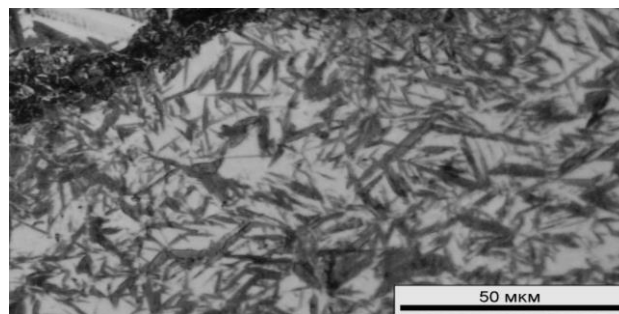
Теоретическая плотность нанокompозитов с железом, рассчитанная исходя из плотности углеродной фазы и железа, почти во всех случаях оказалась выше измеренной экспериментально. Это свидетельствует о наличии пор после ЭПС. Несмотря на поры, эти нанокompозиты имеют твердость, существенно выше твердости малоуглеродистых и среднеуглеродистых сталей.

В тоже время отсутствие заметного количества хрупкого цементита и присутствие в структуре пластичных фаз феррита и аустенита, дает основание предполагать, что исследуемые ММК, несмотря на высокую твердость, не будут хрупкими.

Судя по микрофотографиям (рис. 52) фаза, дающая линии феррита, имеет или форму относительно равноосных зерен (образец Fe-5 ат.% C после спекания при 1000°C), типичных для феррита, или форму мартенситных игл (образец Fe-5 ат.% C после спекания при 1150°C).



а



б

Рисунок 52 – Микрофотографии: *а* - спекание при 1000°C – феррит; *б* - спекание при 1150°C - мартенсит+аустенит

Мартенсит был в образцах, в которых наблюдался также аустенит. То, что линии α -Fe не расщепляются при появлении мартенсита, говорит, что этот мартенсит малоуглеродистый [114]. Оценка концентрации углерода по периодам решетки феррита (мартенсита) [115] и аустенита [116, 117] дает около 0,2 масс.% С для феррита (мартенсита) и около 1-1,2 масс.% С для аустенита. Количество аустенита, по результатам обработки нейтронограмм и рентгенограмм с помощью программ FullProf, составляет 10-15% в композитах с 5 ат.% С и достигает почти 40% в композитах с 50 ат.% С. При «обработке холодом» (охлаждение в жидком азоте) аустенит исчезает. Структуру феррит+аустенит в композитах сталь-кристаллический фуллерен и сталь-углеродные нанотрубки ранее наблюдали в работе [118].

Наблюдающиеся в исследованных композиционных материалах фазы (феррит, мартенсит, аустенит, цементит) и структуры (ледебурит) хорошо известны в металловедении сплавов Fe-C [114]. Однако есть принципиальные особенности:

- 1) Аустенит при комнатной температуре («остаточный аустенит») наблюдается после закалки в сталях, содержащих более 0,6 масс.% С. Скорость охлаждения в нашем случае (1-2 °C/с), что существенно ниже критической скорости закалки углеродистой стали (сотни °C/с), необходимой для получения мартенсита и остаточного аустенита. Это свидетельствует о высокой устойчивости этого аустенита.

- 2) При закалке стали мартенсит образуется из аустенита и поэтому имеет ту же концентрацию углерода, как и аустенит. В нашем случае в феррите (мартенсите) концентрация углерода намного ниже, чем в аустените.
- 3) Феррит пересыщен углеродом: содержание в нем углерода (~0,2 масс.%) существенно выше максимального равновесного (0,025 масс.%).

Таким образом, структура, образующаяся при взаимодействии железа с аморфным фуллереном, является неравновесной и отличающейся от структуры как отожженной, так и закаленной стали.

Методами нейтронной дифракции и оптической микроскопии показано, что при взаимодействии аморфного фуллерена C_{60} с железом при спекании под небольшим давлением 0,07 ГПа в интервале температур 800-1150°C происходит насыщение железа углеродом с образованием неравновесных структур – малоуглеродистый мартенсит (феррит) с высокоуглеродистым аустенитом, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали. Основные особенности этих структур заключаются в аномальной устойчивости присутствующего в них аустенита, сильным различием в содержании углерода в α - и γ -фазах и пересыщении феррита углеродом. В то же время $a-C_{60}$, полученный МР, претерпевает фазовый переход в аморфный графит с высокой твердостью, устойчивый до высоких температур. Введение железа в небольших концентрациях (5 ат.%) не влияет на этот переход, но образцы становятся ферромагнитными, вероятно, из-за присутствия цементита [8a].

Полученные результаты показывают, что в отличие от классической диаграммы состояния Fe-C, являющейся основой сталей при использовании наноразмерной матрицы (например, после механоактивации) с наноразмерными добавками, диаграммы состояний и свойства, полученных таким образом композитов могут быть совершенно другими. Это делает актуальной задачу определения, пока неизвестных наноразмерных диаграмм состояния бинарных систем, в том числе исследуя структуру и свойства наноразмерных металлических систем [119].

4.2. Металл-матричные композиты - аустенитный сплав с аморфными фуллеренами

Аустенитный сплав Fe с 33,2 масс.% Ni был выплавлен при концентрации металлических примесей менее 0,1 масс.%. Из прутка была нарезана тонкая стружка, которая измельчалась в порошок до размера частиц около 200 мкм в шаровой мельнице типа Fritsch. Этот порошок смешивали с 25 ат.% $a-C_{60}$ и затем перемешивали в том же размольном стакане. При этом металлический сплав не доводился до аморфного состояния и имел ГЦК кристаллическую структуру.

Отжиг (Fe-Ni)-aC₆₀ порошка проводили в высокотемпературной вакуумной печи при 900°C до 1200°C в течение 5 мин в каждом цикле, с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Термобарическая обработка порошковой смеси под высоким давлением (2, 4,5 и 8 ГПа) в интервале температур 600-1100°C проводилась в камерах высокого давления тороидального типа.

Микроструктуры образцов исследовали с помощью оптического микроскопа Olympus GX71 и сканирующего электронного микроскопа Merlin компании Carl Zeiss. Микротвердость определили на микротвердомере DuraScan20. Измерения твердости по Мейеру на Nanoindentometer G200 с заданной глубины вдавливания, $h = 200$ нм.

Взаимодействие аморфного фуллерена с аустенитным сплавом при спекании привело к растворению углерода в ГЦК Fe-Ni решетке твердого раствора и формированию карбидов (Fe, Ni)₃C, а сам сплав Fe-Ni не претерпевает фазовых превращений и сохраняет первоначальную структуру ГЦК (рис. 53). При этом наблюдался четкий барометрический эффект: при давлении 2 ГПа количество растворенного углерода, микротвердость и нанотвердость оказались значительно выше, чем в образце при 8 ГПа. Во время спекания a-C₆₀ претерпевает фазовые переходы (из молекулярной в атомарную структуру) и его микротвердость становится выше микротвердости металлической фазы. При высоких температурах (800°C, 1100°C) появляется графит. Наличие металлической матрицы Fe-Ni в композите снижает температуру образования графита по сравнению с переходами в чистом a-C₆₀.

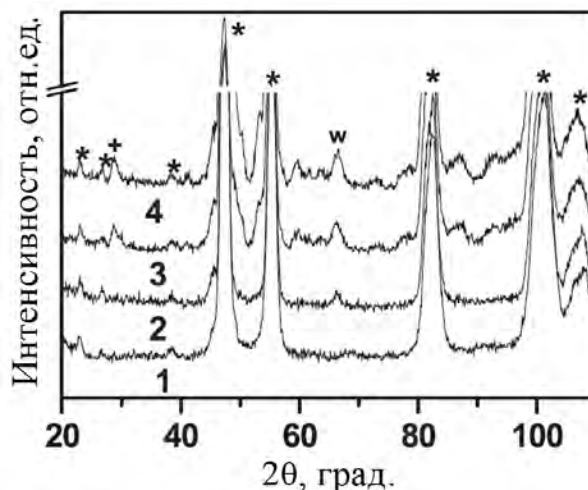
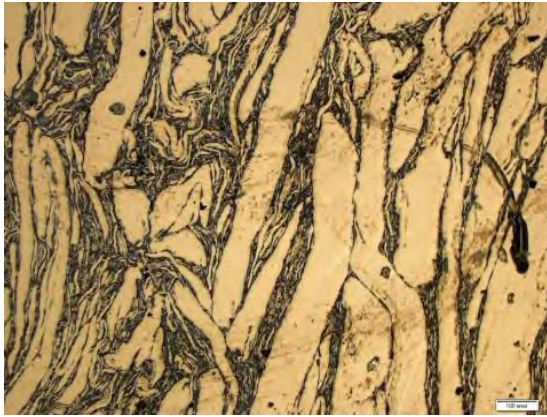
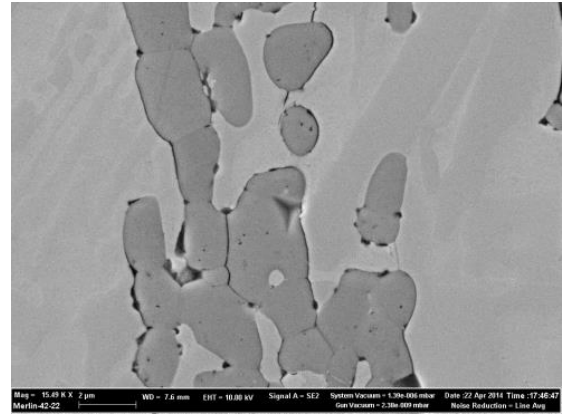


Рисунок 53 – Нейтронограммы (а) исходной порошковой смеси сплава Fe-Ni и аморфного C₆₀ до (1) и после спекания при давлении 8 ГПа и температурах, °С 600 (2), 800 (3), 1100 (4). Звездочками показаны пики ГЦК решетки твердого раствора. w - комбинированный максимум (311) и (132) цементита

После спекания при высоком давлении (8 ГПа) образцы имеют слоистую микроструктуру, состоящую из металлических полосок шириной около 100-200 мкм и более узких полос углерода (рис.54, а). Полосы расположены поперек направлению приложения давления. В полосах углеродной фазы при увеличении можно разглядеть металлическую компоненту (рис. 54, б).



а



б

Рисунок 54 – Слева: оптическая картина микроструктуры спекленного образца ($\times 50$); правой: СЭМ-изображение фазы углерода ($\times 3500$). Давление, приложенное вдоль горизонтального направления

Обработка дифракционных картин (рис. 53) показала, что при всех исследованных температурах и давлениях взаимодействие сплава Fe-Ni с аморфным C_{60} не меняет кристаллическую структуру сплава и после охлаждения до комнатной температуры сохраняется ГЦК кристаллическая решетка. Тем не менее, с повышением температуры период решетки ГЦК значительно увеличивается и на дифракционном спектре появляются дополнительные линии (кривые 2-4 на рис. 53). Анализ дифракционных спектров по методу Ритвельда с использованием пакета "FullProf" показывает образование цементита $(Fe,Ni)_3C$, легированного никелем [120, 121].

Увеличение периода решетки Δa (рис.55 а) при давлении от 2 до 8 ГПа составляет 0,01 - 0,048 Å ($\sim 0,3-1,3\%$ от параметра решетки исходного порошка Fe-Ni) и тем больше, чем выше температура. Значение Δa уменьшается с увеличением давления. Тем не менее, после отжига порошковой смеси сплава Fe-Ni с аморфным фуллереном в печи при высоких температурах 900°C и 1200°C изменения параметра решетки гораздо меньше: 0,004 и 0,010 Å соответственно, что связано со слабым контактом порошинок металла и фуллерена при отсутствии высокого давления.

Изменение количества цементита определяли по относительной интенсивности перекрывающихся линий (311) и (132) (звездочка на рис. 53). Этот максимум был использован, потому что он не накладывается на максимумы ГЦК фазы. Его относительная интенсивность увеличивается с ростом температуры спекания и практически не зависит от приложенного давления (рис. 55 б). В образцах, отожженных в печи без применения высокого давления, высота максимумов была значительно меньше, но также возрастает с повышением температуры.

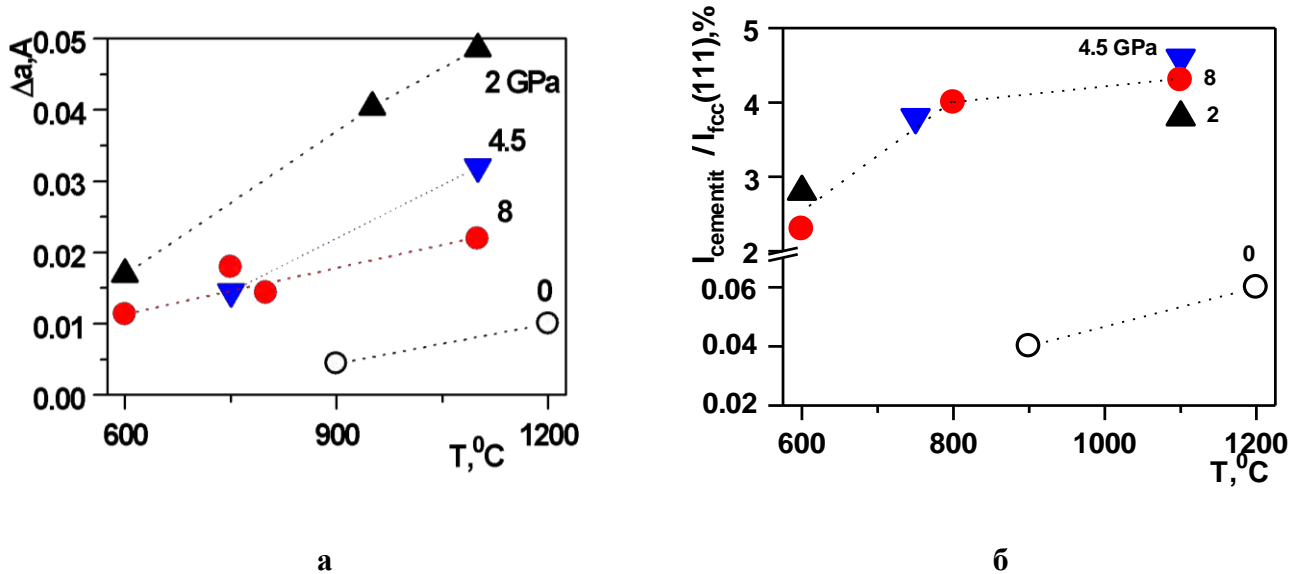


Рисунок 55 – Изменение периода ГЦК решетки Fe-Ni сплава в результате спекания (а) и относительная интенсивность максимума цементита, полученного наложением отражений (311) и (132) (по отношению к интенсивности (111) линии ГЦК фазы) (б)

Наличие углеродной фазы, четко видимой в микроструктуре, не всегда можно проследить на дифракционных спектрах. После спекания при 800°C и выше появлялся интенсивный пик графита (002) (рис.53). Относительная интенсивность пика (количество графита) (рис.56) возрастало с повышением температуры и уменьшалось с увеличением давления. Графит не наблюдался после отжигов порошка при 900°C и 1200°C в вакуумной печи.

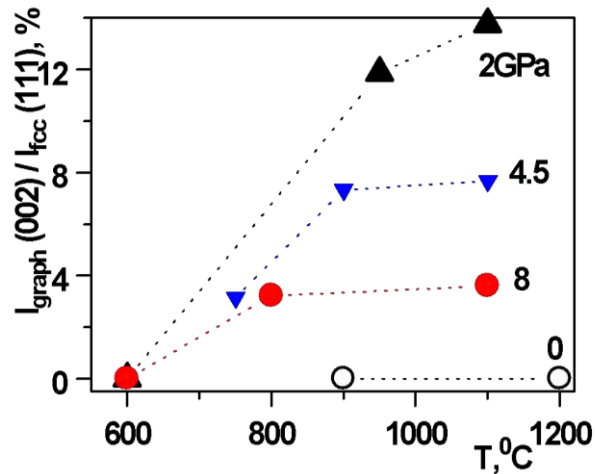


Рисунок 56 – Изменение относительной интенсивности (002) линии графита после спекания (по отношению к интенсивности (111) линии ГЦК фазы)

Типичные кривые наноиндентирования углеродных и металлических компонентов показаны на рис.57. Твердость металлической компоненты в нанобъемах составляет от 3 до 12 ГПа, микротвердость изменяется от 0,22 до 0,65 ГПа. Как и в случае изменения периода решетки мы можем наблюдать значительное барическое влияние (рис.58), а именно микро- и нанотвердость почти в три раза меньше после спекания при 8 ГПа по сравнению со спеканием при 2 ГПа. Модуль Юнга металлической компоненты, как определено при наноиндентировании, составляет 180-240 ГПа.

Свойства углеродной фазы не показывают такой четкой зависимости от температуры и давления, как в случае металлической компоненты. Микротвердость составляет 0,54-0,73 ГПа и в большинстве исследованных композитов превышает микротвердость металлической компоненты в 2-3 раза. Модуль Юнга составляет 105-120 ГПа, что значительно ниже, чем значение для металлической компоненты. Упругое восстановление при наноиндентировании углеродной фазы составляет около 20-50%, что значительно выше, чем упругое восстановление металлической компоненты (~ 5-20%, Рис.57).

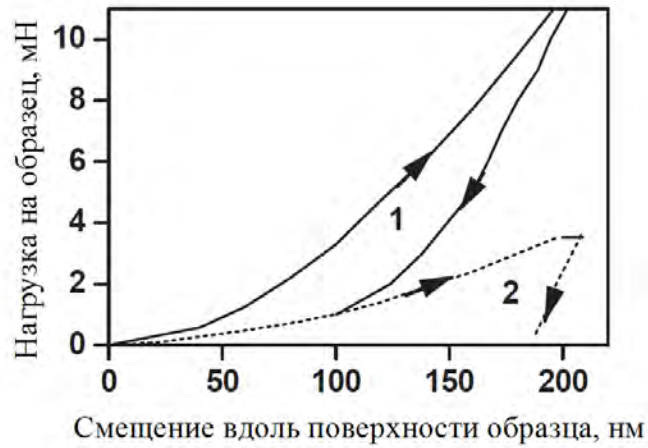


Рисунок 57 – Кривые наноиндентирования после спекания при 2 ГПа и 600 °С: (1) - компонента углерода; (2) – компонента металла

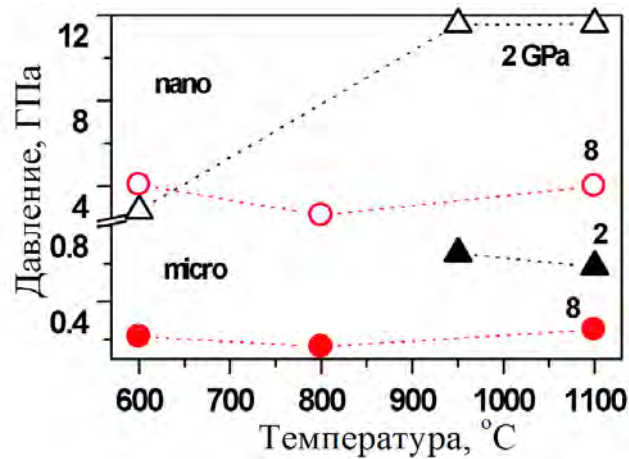


Рисунок 58 – Изменение микротвердости (нижние кривые) и нанотвердости (верхние кривые) металлической компоненты композита после спекания

Результаты показали, что при воздействии высоких температур и высоких давлений существует сильное взаимодействие между аморфным C_{60} и аустенитным железо-никелевым сплавом, что приводит к растворению углерода в решетке металла ГЦК (увеличивается параметр решетки) и формированию карбида $(Fe,Ni)_3C$, при сохранении первоначальной кристаллической структуры металлической фазы. Растворение углерода и формирование карбида естественным образом приводит к увеличению твердости металлической фазы.

Наблюдаемое увеличение периода решетки в Fe-Ni сплаве указывает на растворение углерода в аустените. Оценка концентрации углерода в твердом растворе проводили по

известной зависимости параметра решетки, Δa , аустенита от концентрации никеля C_{Ni} и углерода C_C при комнатной температуре [122]:

$$\Delta a = 0,001 \cdot C_{Ni} + 0,0316 \cdot C_C, \quad (7)$$

где Δa - параметр решетки аустенита, Å; C_{Ni} и C_C - концентрации Ni и C соответственно, масс.%.

Максимальная концентрация углерода в аустените после спекания при 2 ГПа и 1100°C около 1,5 масс.%. Это почти в два раза больше (примерно 0,7 масс.% C), чем в образце после 8 ГПа и 1100 °C. То же самое снижение C_C наблюдается с увеличением давления при других температурах. Например, при 600 °C $C_C \approx 0,5$ масс.% при 2 ГПа и $\approx 0,35$ масс.% при 8 ГПа. Наблюдаемое снижение концентрации растворенного углерода с увеличением давления можно объяснить тем фактом, что углерод, растворенный по типу внедрения, увеличивает объем сплава, чему препятствует увеличение давления так, что легирование углеродом и давление действуют в противоположных направлениях. В то же время независимость количества цементита от давления может быть связана с тем, что плотность цементита ($\sim 7,9$ г/см³) близка к плотности сплава Fe-Ni ($\sim 8,1$ г/см³). После отжига порошковой смеси в вакуумной печи, значительно меньше углерода растворяется в сплаве. Это обусловлено, по-видимому, менее тесным контактом углеродных и металлических фаз в отсутствии высокого давления. Проведено сравнение данных, полученных в этой работе по растворимости углерода, с данными других исследований. Хотя есть много публикаций на сплавах Fe-C и Fe-Ni-C при высоких давлениях (например, [121, 123–128]), большинство из них посвящены моделированию структуры ядра Земли и исследования были проведены при высоких температурах, близких к температуре плавления. Сравнение осложняется тем, что в различных исследованиях слишком разнообразные времена экспозиции образца при температуре растворения углерода. Тем не менее, некоторые сравнения могут быть сделаны. Так, в сплаве Fe-6 масс.% Ni растворимость углерода составляет 0,85 масс.% при 2000°C и 9 ГПа и уменьшается с увеличением давления до 20 ГПа [121]. В системе Fe-C также показано, что максимальная растворимость C в аустените уменьшается с 2 масс.% при 5 ГПа до 0,5 масс.% при 130 ГПа [127]. Максимальная растворимость наблюдается при эвтектической температуре, которая увеличивается с увеличением давления от 1293°C до 2979°C. Результаты, полученные в данной работе, согласуются с имеющимися в литературе данным.

Сохранение ГЦК кристаллической решетки железо-никелевого сплава с 33,2 масс.% Ni при охлаждении после спекания согласуется с литературными данными. В сплаве Fe-31 масс.%

Ni-0,02 масс.% C, имеющем состав сплава, близкий к нашему, верхняя мартенситная точка находится ниже комнатной температуры (≈ 205 K) [126]), и даже в сплаве Fe-25,3 масс.% Ni-0,73%масс.% C с более низким содержанием Ni при комнатной температуре наблюдалась стабильная ГЦК структура [124]. Механическая активация смеси железо-никелевого сплава (50 мас.% Ni) с порошком углерода (углеродных нанотрубок) не вызывает изменения кристаллической структуры [129]. Это согласуется с существованием структуры ГЦК исходного порошка после МР и после отжига при 900 и 1200 °С.

Обнаруженное в настоящей работе образование карбида $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$ согласуется с данными по сплавам Fe-Ni-C при высоких температурах и давлениях. Так, согласно сечению тройной диаграммы Fe-Ni-C при 1050°С и давлении 10 ГПа [120] композит, исследуемый в этой работе, должен содержать металлический твердый раствор и карбид $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$. Хотя сплавы Fe-Ni-C в [120] спекались из порошков металлов и графита при длительных выдержках (несколько часов), а, в данной работе, спекали металлические порошки с аморфным фуллереном в течение короткого времени (1 минута), в сплаве при 8 ГПа и 1100°С наблюдалась такая же структура.

Разница в микро- и нанотвердости Fe-Ni сплава может быть связана с возникновением мартенситного превращения в процессе наноиндентирования. Известно, что фазовые переходы могут происходить под индентором за счет сложного напряженного состояния [130, 131]. В случае с нашим сплавом, насыщенным углеродом, деформация повышает температуру мартенситного превращения, и оно может происходить даже при комнатной температуре [126]. С высоким содержанием углерода в сплаве (около 1 масс.%) образующийся мартенсит имеет высокую твердость и значительно увеличивает сопротивление наноиндентированию. При микроиндентировании имеется значительно больший объем деформированного металла, концентрация напряжений значительно меньше [130, 131] и мартенситного превращения не происходит.

Взаимодействие $\alpha\text{-C}_{60}$ с аустенитным сплавом, в котором отсутствуют полиморфные превращения при температуре выше комнатной, конечно, имеет ряд общих черт с тем, что происходит при взаимодействии с железом, в которых такие преобразования присутствуют, а именно: насыщение аустенита углеродом и образование карбида Fe_3C . Тем не менее, при охлаждении до комнатной температуры, аустенит претерпевает полиморфные превращения, и возникают структуры, которые отличаются друг от друга содержанием углерода от структур как отожженной, так закаленной стали. В случае Fe-Ni сплава превращений аустенита вплоть до комнатной температуры не наблюдается.

В процессе спекания не только металлическая фаза претерпевает изменения, но и углеродная фаза. Эти изменения включают в себя преобразование аморфного фуллерена в аморфный и кристаллический графит. Полученные продукты трансформации $\alpha\text{-C}_{60}$ показывают

увеличение микротвердости, что существенно превышает и микротвердость металлической компоненты и высокое упругое восстановление (рис.57). Увеличение микротвердости и упругости углеродной фазы делает ее потенциальной упрочняющей фазой в металл-матричных композитах.

При высоких давлениях с увеличением температуры кристаллический C_{60} , как известно, переходит в несколько полимерных фаз, которые при более высоких температурах превращаются в аморфный и кристаллический графит. В аморфном фуллерене этап формирования полимерных фаз отсутствует, и графит образуется при более низких температурах. В нашем ММК, линия (002) графита появляется при давлении 2-8 ГПа при 750°C и выше, в то время как в чистом аморфном фуллерене эти температуры значительно выше и достигают 1050-1300°C. Следовательно, что наличие Fe-Ni способствует превращению аморфного фуллерена в кристаллический графит. При отжиге в печи порошковой смеси аморфного фуллерена и сплава Fe-Ni, не наблюдается графита после отжига при 1200 °C, что хорошо согласуется с данными работы [77], в которой, при тех же условиях отжига аморфного C_{60} , кристаллический графит не появляется до 1500 °C. Влияние сплава Fe-Ni на этот процесс не наблюдается, по-видимому, из-за плохого контакта фуллеренов и металлического порошка, и это согласуется с относительно малым изменением параметра решетки сплава (слабая насыщенность углеродом) [9a].

Заключение к главе 4

Таким образом, показано, что между аморфным C_{60} и аустенитным сплавом Fe-33,2 масс.% Ni при высоких температурах и давлениях, возникает сильное взаимодействие, что приводит к насыщению углеродом сплава и образованию карбидов $(Fe, Ni)_3C$ при сохранении ГЦК кристаллической структуры сплава. Взаимодействие ослабляется при повышении давления от 2 до 8 ГПа, оно также снижает устойчивость аморфного фуллерена к трансформации в стабильные модификации – кристаллический графит.

Результаты исследования железосодержащих нанокомпозитов в различных термодинамических условиях позволяют выявить режимы перспективные для модификации их свойств.

ГЛАВА 5 КОМПОЗИТЫ: АЛЮМИНИЙ И СПЛАВ НА ЕГО ОСНОВЕ С ФУЛЛЕРЕНОМ

Данная глава содержит результаты дифракционных исследований металл-матричных композитов, полученных в результате спекания металл-углеродных систем на основе: алюминия - аморфного фуллерена C_{60} (при температурах 500-630°C и давлении 0,07 ГПа), алюминиевого сплава Д16 - аморфного фуллерена C_{60} (при температурах 200-700°C и давлениях 2 и 8 ГПа).

5.1. Металл-матричные композиты - алюминий с аморфными фуллеренами

Алюминиевый порошок получали путем истирания алмазным надфилем на воздухе пластинок Al (технической чистоты) толщиной 6 мм. Размер частиц составил примерно 300 мкм, предварительно поверхности пластинки зачищались. Полученный порошок смешивали с 20 масс.% а- C_{60} в размольном стакане из твердосплавного карбида вольфрама. Для сравнения были изготовлены также композиты с кристаллическим C_{60} и графитом.

Спекание без приложения давления проводили в вакуумной печи. Перед этим порошок прессовался в таблетки. Выдержка при температуре отжига составляла 5 минут, после чего образец охлаждался вместе с печью. Термобарическую обработку проводилось методом ЭПС. Металлографический анализ осуществлялся с помощью микроскопа Olympus GX-71, твердость определяли методом отскока стального шарика на твердомере ТЭМП-4, плотность – методом гидростатического взвешивания.

Как видно на нейтронограмме порошка, содержащего смесь алюминия и аморфного фуллерена, после размола и смешивания наблюдаются только линии алюминия и гало углеродной фазы (рис.59 а). Алюминий сохранил ГЦК структуру со своим обычным периодом решетки, $a=(4,039\pm 0,010)\text{Å}$, и линии не искажены, то есть пересыщенный твердый раствор внедрения углерода в алюминии не образуется, и не появляются линии карбида Al_4C_3 , как это наблюдается при длительном механическом легировании [93].

После ЭПС возникла структура, состоящая из относительно равномерно распределенных частиц углеродной фазы и алюминия (рис.59 б). Размер частиц алюминия был порядка сотен микрометров. Плотность этих спеченных образцов с 20 масс. % а- C_{60} была равна от 2,25 до 2,38 г/см³, что ниже теоретической плотности, рассчитанной по известной плотности алюминия, фуллерена или графита, на 3-10 %, и ниже плотности самого Al и сплавов на его основе, таблица 5.

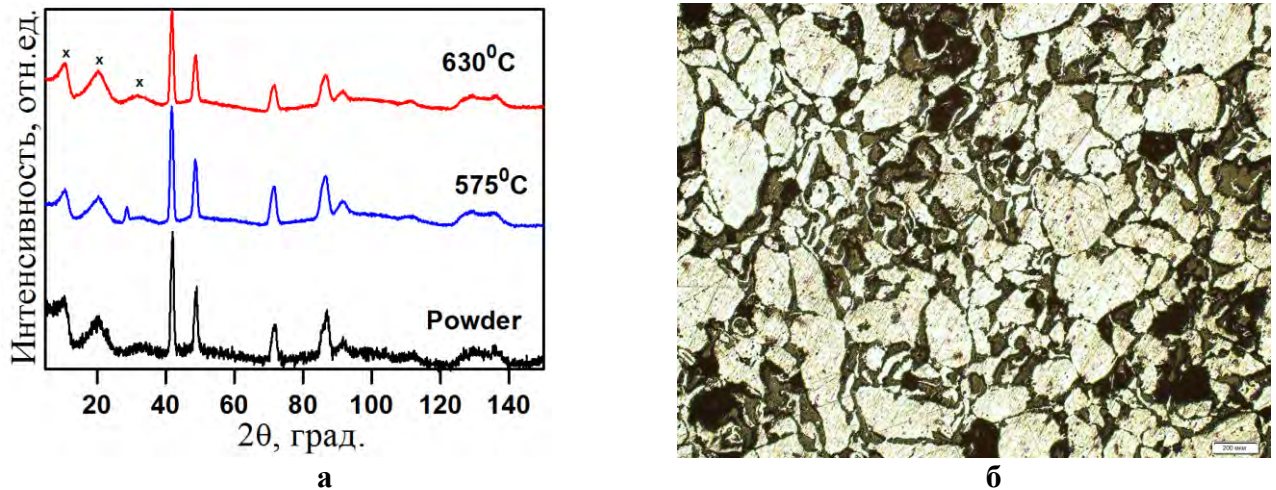


Рисунок 59 – Нейтронограммы образцов композита Al-20 масс.% а-С₆₀ после ЭПС при различных температурах (нижняя кривая-порошок без спекания). Крестики показывают гало аморфного фуллерена, линии принадлежат алюминию (а) и микроструктура (б) образца Al-20 масс.% С₆₀ аморфного фуллерена после ЭПС при 575 °С. Линейка в правом нижнем углу соответствует 200 мкм

Таблица 5 – Сравнение плотности Al, композитов и сплавов на его основе

| Металлы, сплавы, композиты | Композит Al с 20 масс. % а-С ₆₀ | Al | Сплав Д16 | Сплав Al-Mg-Li, 1420-ТГ1 (ТВ1) |
|------------------------------|--|-------|-----------|--------------------------------|
| Плотность, г/см ³ | 2,250-2,380 | 2,699 | 2,800 | 2,470 |

При ЭПС смесей Al-20 масс.% аморфного или кристаллического фуллерена в интервале температур 500-630°C в дифракционном спектре не обнаруживаются существенных изменений (рис.59 а, рис. 60): сохраняются гало или линии аморфного или кристаллического фуллерена, линии алюминия не уширяются и не смещаются, не обнаруживаются линии карбида Al₄C₃. Иными словами, взаимодействие алюминия и фуллерена сводится к образованию связей между зернами металла и углеродной фазы без фазовых превращений. Аналогичным образом ведет себя композит с 20 масс.% графита (рис.61).

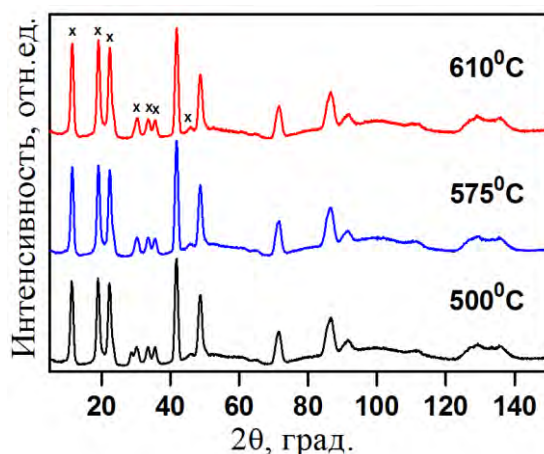


Рисунок 60 – Нейтронограммы образцов композита Al-20 масс.% кристаллического C_{60} после ЭПС при различных температурах. Крестики показывают линии кристаллического фуллерена, остальные линии принадлежат алюминию

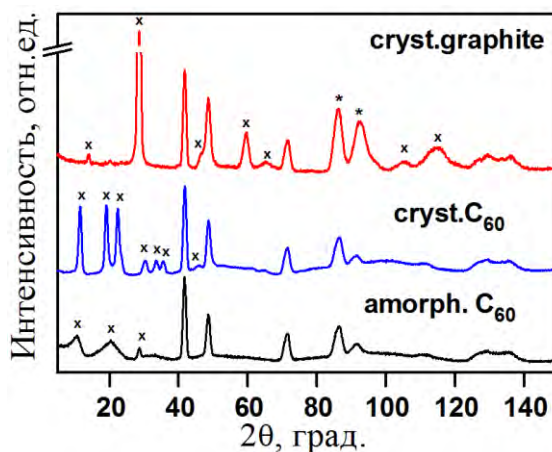


Рисунок 61 – Нейтронограммы образцов композитов Al-20 масс.% углеродной фазы после ЭПС при 575 °С. Крестики показывают линии и гало углеродных фаз, звездочки – наложившиеся линии графита и алюминия, остальные линии принадлежат алюминию

Поведение кристаллического C_{60} при спекании при высоких давлениях достаточно хорошо исследовано [47] и согласно диаграмме превращений аморфного фуллерена в исследованном диапазоне относительно низких температур и давлений сохраняется кристаллический C_{60} с ГЦК решеткой. Превращения в аморфном C_{60} исследованы в настоящей работе. Согласно этим работам, аморфный C_{60} также не должен превращаться в другие фазы при использованных условиях спекания. Таким образом, алюминий не повлиял на фазовые превращения в углеродной фазе – кристаллическом или аморфном C_{60} .

Сложнее объяснить отсутствие в спеченных образцах карбида Al_4C_3 . В некоторых работах, в которых, как и в настоящей работе, использовалось ЭПС, уже при 500 °С наблюдали

появление карбидов [23, 89, 95]. В этих работах механоактивация проводилась в инертной атмосфере, при температуре спекания образец выдерживался 600 с и углеродная фаза состояла из смеси ($C_{60}+C_{70}$) с углеродными остатками синтеза фуллеренов. Отличие настоящей работы от этих работ заключается в том, что исходный алюминиевый порошок смешивали с а- C_{60} на воздухе, что привело к образованию окисного слоя на поверхности алюминиевых частиц. Кроме того, в наших экспериментах выдержка при температуре спекания составляла несколько секунд и использовался чистый фуллерен C_{60} . Естественно, что уменьшение времени выдержки и окисная пленка препятствовали карбидообразованию. Когда при печном отжиге подняли температуру и увеличили время выдержки до 300 с, на нейтронограмме появилась сильнейшая линия карбида Al_4C_3 (рис. 62). При более высоких температурах отжига $700^{\circ}C$ и $1000^{\circ}C$ – появилось много других линий карбида.

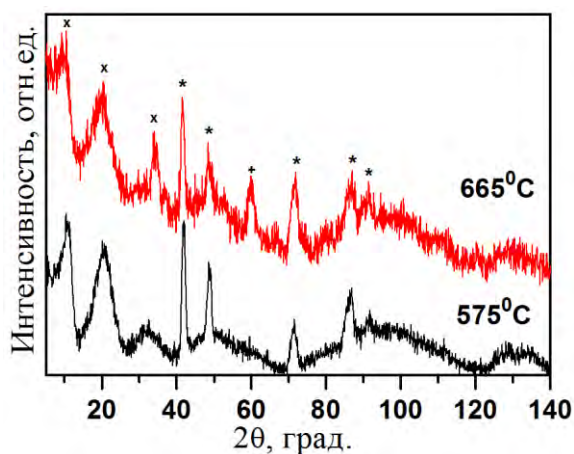


Рисунок 62 – Нейтронограммы образцов композита Al - 20 масс. % аморфного C_{60} после отжига при различных температурах. Крестики показывают гало аморфного C_{60} , звездочки – линии алюминия, знак плюс – карбид Al_4C_3

Несмотря на отсутствие изменений фазового состава, при выбранных режимах спекания возникает достаточно прочное сцепление частиц углеродной фазы и алюминия, что подтверждается также близостью плотности композита к теоретической, и происходит существенное упрочнение: твердость композита оказывается в 6-10 раз выше твердости технически чистого алюминия. Из-за меньшей плотности композита металл-фуллерен различие в удельной твердости оказывается еще больше. Это упрочнение может быть объяснено превращениями в аморфном фуллерите.

Одна из проблем композиционных материалов Al- C_{60} – охрупчивание из-за выделения карбида. Эту проблему решают, создавая технологии, при которых компактирование

производится при достаточно низких температурах. Настоящая работа также показала, что при достаточно малых выдержках при спекании можно получить композит без заметных количеств карбидов так, что образуется компактный композит с плотностью, отличающейся от теоретической не более чем на 10%, и твердостью, в несколько раз превышающей твердость алюминия. При этом не обнаружено фазовых превращений в углеродной фазе и образования карбида Al_4C_3 . Образование карбида наблюдали при отжиге при более высоких температурах.

Таким образом, в широком диапазоне температур при невысоком давлении не происходит фазовых превращений при взаимодействии аморфного и кристаллического C_{60} с алюминием, но возникает достаточно прочное сцепление частиц алюминия и углеродной фазы и происходит существенное упрочнение [10a].

5.2 Металл-матричные композиты - дюралюмин с аморфными фуллеренами

Спекание проводилось при 2 и 8 ГПа в интервале температур 200-700°C. Это было твердофазное спекание, поскольку при приложении давления температура плавления повышается и при 700°C алюминий еще не плавился. Исходный порошковая смесь предварительно спрессовывалась в таблетки диаметром 3 мм и высотой 5 мм и спекалась в ячейках типа тороид. Некоторые образцы были спечены при более высоких температурах (950°C и 1100°C, т.е. жидкофазное спекание). Микротвердость измерялась на приборе DuraScan 20.

Как видно на рис.63 (кривая 1) и рис 64 (кривая 1) на нейтронограммах смесей порошков сплава Д16 и фуллерена C_{60} наблюдаются две четкие области: углеродная (максимумы кристаллического или возникшие на их месте широкие гало аморфного фуллерена C_{60}) при малых дифракционных углах $2\theta < 40^\circ$, и металлическая – α ГЦК твердого раствора алюминия, при больших углах. На этом спектре практически не видны линии хорошо известных интерметаллидных фаз Al_2Cu (θ -фаза) и Al_2CuMg (S-фаза) и промежуточных фаз на их основе (см., например, [132, 133]). Это означает, что в исходных порошках при перемешивании в мельнице не возникло заметных фазовых превращений ни в алюминиевом твердом растворе, ни в фуллерене. Однако при нагревании этих порошков при высоких давлениях происходят фазовые превращения в каждой из составных частей металл-матричного композита.

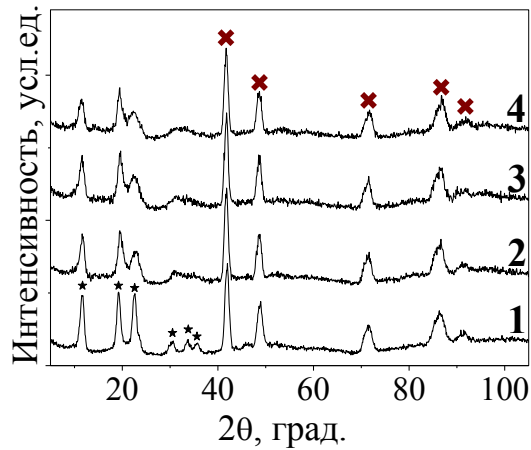


Рисунок 63 – Нейтронограммы исходного порошка Д16 с 20 масс.% кристаллического C_{60} до спекания (1) и после спекания при давлении 2 ГПа и температурах (°С): 200 (2); 500 (3); 700 (4). Крестики показывают максимумы α ГЦК твердого раствора на основе алюминия, звездочки – максимумы ГЦК решетки фуллерена

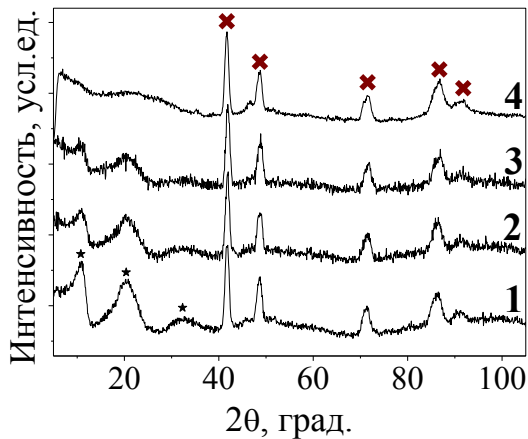


Рисунок 64 – Нейтронограммы исходного порошка Д16 с 20 масс.% аморфного C_{60} до спекания (1) и после спекания при давлении 2 ГПа и температурах (°С): 200 (2); 500 (3); 700 (4). Крестики показывают максимумы α ГЦК твердого раствора на основе алюминия, звездочки – гало аморфного фуллерена

Кристаллический фуллерен

Поведение кристаллического фуллерена C_{60} при спекании при высоких давлениях достаточно хорошо исследовано (см., например, [47]) и согласно кинетической диаграмме превращений в исследованном диапазоне температур и давлений могут возникать полимеризованные фазы, в том числе с сохранением ГЦК структуры исходного фуллерена. При этом период ГЦК решетки существенно уменьшается (на 0,23 нм) [61]. В нашем случае такая ГЦК структура получилась при меньших давлениях, чем в работе [61], однако период

решетки уменьшился примерно на ту же величину при 8 ГПа (0,18 нм) и намного меньшую (0,046 нм) при 2 ГПа (рис.65). Уменьшение периода решетки свидетельствует о полимеризации. Наблюдаемый барометрический эффект – намного более слабое уменьшение периода решетки из-за полимеризации при уменьшении давления от 8 до 2 ГПа связано с тем, что приложение давления способствует образованию фаз с меньшим объемом. Снижение давления до 0,07 ГПа (в композите кристаллический C_{60} – алюминий и дополнительные исследования на тех же образцах) привело к тому, что при нагревании период кристаллической ГЦК решетки фуллерена вообще не изменялся, т.е. полимеризация отсутствовала.

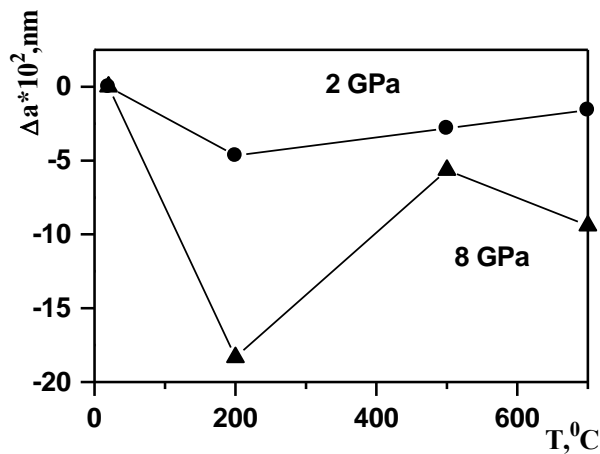


Рисунок 65 – Изменение периода ГЦК кристаллической решетки фуллерена C_{60} в композиционном материале со сплавом Д16 после спекания при различных температурах

Поведение кристаллического фуллерена C_{60} , исследованного в настоящей работе ММК отличается от поведения свободного фуллерена, описанного в работе [61]. Во-первых, полимеризованная ГЦК фаза наблюдается в настоящей работе при более низких давлениях (2 ГПа), при которых, согласно кинетической диаграмме фазовых превращений кристаллического фуллерена C_{60} [47, 61], образуются другие полимеризованные фазы. Во-вторых, период ГЦК решетки фуллерена в ММК сильно снижается при спекании при низкой температуре – 200°C и потом постепенно увеличивается с повышением температуры до 700°C (рис.65), тогда как в «свободном» C_{60} [61] период монотонно снижался при повышении температуры спекания во всей области температур, где сохраняется кристаллический фуллерен. Возможно, что описанные выше особенности поведения кристаллического фуллерена связаны с различием в условиях спекания, в частности, в длительности выдержки при температуре нагрева.

Аморфный фуллерен

При спекании сплава Д16 с аморфным фуллереном (рис.64) три размытых гало ($2\theta \approx 11^\circ$, 20° и 32°), возникшие в результате МР фуллерена на месте трех групп максимумов кристаллического фуллерена, сохраняются до 500°C как при давлении 2 ГПа, так и 8 ГПа. С повышением температуры термобарической обработки высоты гало заметно снижаются по отношению к интенсивности сильнейшей линии (100) ГЦК раствора на основе Al. При 700°C уже произошел переход аморфного фуллерена в аморфный графит (вместо трех гало появилось одно размытое при $2\theta = 28,7^\circ$, расположенное на месте самой сильной линии графита (002)). При самой высокой температуре спекания, 1100°C , появляется самый интенсивный пик графита (002) при $28,7^\circ$. Все эти превращения хорошо согласуются с описанными нами раньше превращениями в «свободном» аморфном C_{60} и взаимодействии C_{60} с металлическим сплавом на них не повлияло.

Алюминиевый сплав Д16

Как видно из рис. 63-64, после смешивания порошка сплава Д16 с аморфным или кристаллическим фуллереном и последующим его спеканием при высоких температурах и давлениях, основной структурной металлической составляющей композита остается α ГЦК твердый раствор на основе алюминия. Согласно диаграмме состояния [132] наш сплав Д16 должен содержать ГЦК твердый раствор на основе Al, θ и S интерметаллидные фазы. Линии этих интерметаллидов не прослеживаются четко на фоне спектров углеродных фаз и ГЦК α твердого раствора на основе Al, однако период этого раствора заметно уменьшается с увеличением температуры спекания (рис.66), что свидетельствует об изменении состояния металлической составляющей в ходе спекания.

Поскольку исходный сплав Д16 не был закален, то такое изменение периода может быть связано с растворением интерметаллидных фаз в алюминии при повышенных температурах в процессе спекания и получением пересыщенного твердого раствора после сравнительно быстрого охлаждения.

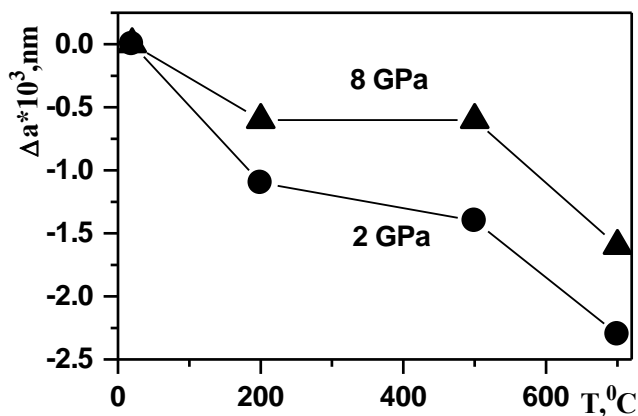


Рисунок 66 – Изменение периода решетки ГЦК твердого раствора на основе Al в ММК Д16-аморфный C₆₀ с температурой спекания

При растворении Cu в Al период кристаллической решетки уменьшается на 0,00049 нм/ат.%, а при растворении Mg – увеличивается на 0,00044 нм/ат.%, [133]. Это означает, что в нашем сплаве растворение в алюминии всего имеющегося в нем количества Cu уменьшит период решетки раствора на основе Al на $\approx 0,00086$ нм, а растворение Mg увеличит его на $\approx 0,00065$ нм. Максимальное снижение периода решетки в нашем случае составило 0,0025 нм, то есть оно не может быть объяснено растворением содержащих Cu и Mg интерметаллидных соединений. По-видимому, при спекании под высоким давлением происходит деформация и уплотнение металлической составляющей композита, сохраняющееся после снятия приложенного давления.

При взаимодействии фуллерена со сплавом Д16 линии карбида алюминия Al₄C₃ появляются при достаточно высоких температурах спекания – 950°C и 1100°C (рис.67), тогда как в других работах [23, 89] карбиды в ММК с алюминием наблюдали уже при меньших температурах, 500°C. Это различие может быть связано с небольшим временем выдержки при спекании в настоящей работе.

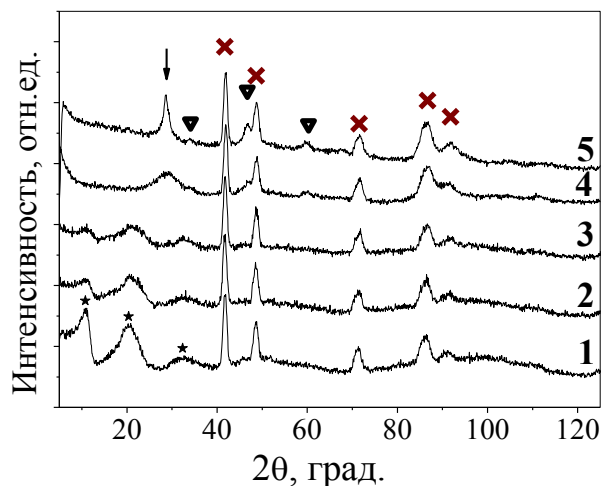


Рисунок 67 – Нейтронограммы исходного порошка Д16 с 20 масс.% аморфного C_{60} до спекания (1) и после спекания при давлении 8 ГПа и температурах ($^{\circ}C$): 200 (2); 500 (3); 950 (4); 1100(5). Крестики – максимумы α ГЦК твердого раствора на основе алюминия, звездочки – гало аморфного фуллерена; ∇ - карбид алюминия Al_4C_3 ; стрелка – (002) пик графита

Выборочные замеры показали, что микротвердость углеродной составляющей в 3-4 раза выше, чем у сплава Д16. Это связано с тем, что при превращении кристаллического [47, 61] и аморфного фуллерена в исследованном в настоящей работе районе температур и давлений образуются достаточно твердые структуры.

Проведенное исследование показало, что при компактировании композита, состоящего из алюминиевого сплава Д16 и фуллерена C_{60} взаимодействие этих составляющих сводится в основном к «диффузионной сварке» углеродной и металлической частей, в результате чего образуется сплошной композиционный материал. Однако это взаимодействие практически не влияет на фазовый состав этих частей и фазовые превращения в них происходят практически независимо друг от друга: аморфный и кристаллический фуллерен C_{60} претерпевают те же фазовые превращения, как и в свободном состоянии [47, 61]. Металлическая компонента, естественно, сохраняет при всех температурах структуру ГЦК твердого раствора, хотя, конечно, в ней должны происходить процессы растворения и выделения интерметаллидных S и θ фаз. Единственным обнаруженным признаком явного взаимодействия является образование при высоких температурах карбида Al_4C_3 . Различия в поведении кристаллического и аморфного фуллерена сводятся к известным различиям в их превращениях в отсутствие сплава.

Характер взаимодействия фуллерена C_{60} с алюминием или алюминиевым сплавом (Д16) существенно отличается от характера его взаимодействия с железом или сталью. Из-за более сильного химического взаимодействия железа с углеродом и растворения углерода в железе

при взаимодействии фуллерена с железом и сталью существенные изменения претерпевают структура и свойства металлической составляющей ММК.

Заключение к главе 5

Таким образом, при спекании алюминиевого сплава Д16 с аморфным или кристаллическим фуллереном C_{60} в широком диапазоне температур и давлений изменение строения углеродной и металлической составляющих происходят практически независимо друг от друга. Основные изменения обнаружены в углеродной составляющей. При этом образуется связь между углеродной и металлической составляющими и создается сплошной металл-матричный композит. Сопоставление между собой плотности и твердости алюминия, показывает, что интерметаллидное упрочнение в сплавах слабее, чем углеродное при сравнимой плотности.

Заключение и выводы

Углеродные материалы

По результатам комплексного исследования продуктов механического размола кристаллических фуллеренов C_{60} и C_{70} в шаровой мельнице показано, что они представляют собой аморфные фазы C_{60} и C_{70} . Их дифракционные спектры отличаются (гало образуется на месте кристаллических пиков C_{60} и C_{70} соответственно), таким образом, они подобны кинетикой аморфизации при размоле. Влияние на продукты размола C_{60} : печного вакуумного отжига (до 1500°C); спекания под давлением ($0,07\text{-}8$ ГПа) в интервале температур $250\text{-}1350^{\circ}\text{C}$; квазигидростатического давления до 5 ГПа, создаваемого в сапфировых наковальнях при комнатной температуре, оказывают существенное влияние на структуру аморфных фуллеренов C_{60} и эти результаты отличны от кристаллических фуллеренов C_{60} . Так, после МР фуллерена C_{60} и последующего отжига ($800\text{-}1300^{\circ}\text{C}$) получается аморфная высокотемпературная графеноподобная фаза аТ- C_{60} . Атомы углерода в этой фазе образуют неупорядоченную аморфную структуру с частичной укладкой графеновых хлопьев (нанокластеров) в неграфитизированном углероде. Эта фаза стабильна до 1300°C , при 1400°C она переходит в разупорядоченный графит и при 1500°C начинается кристаллизация (появляется самый интенсивный пик графита (002)).

Под влиянием высокой температуры а- C_{60} и а- C_{70} теряет свою молекулярную структуру (выше 850) и переходит в атомарную, графитоподобную фазу (выше 1300°C), через промежуточную аморфную графеноподобную фазу (аТ- C_{60} , $850\text{-}1300^{\circ}\text{C}$). Высокие температуры способствуют переходам между разными формами углерода (молекулярной и атомарной), которые в наноразмерном состоянии происходят через промежуточные структуры: кристаллический молекулярный фуллерен – аморфный фуллерен – аморфная графеноподобная фаза – аморфная графитоподобная фаза – атомарный графит.

Металл-углеродные композиты

Взаимодействия аморфного фуллерена C_{60} с металлами и сплавами в металл-матричных композитах (ММК), полученных в результате спекания металлоуглеродных систем на основе: железо – аморфный фуллерен (при температурах $800\text{-}1150^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,07$ ГПа), аустенитный железоникелевый сплав – аморфный фуллерен (при температурах $600\text{-}1100^{\circ}\text{C}$ и давлении $2, 4,5$ и 8 ГПа), алюминий – аморфный фуллерен (при температурах $500\text{-}630^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,07$ ГПа), алюминиевый сплав Д16 – аморфный фуллерен (при температурах $200\text{-}700^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,07$ ГПа) приводят к интересным результатам.

Так, при взаимодействии аморфного фуллерена с железом после спекания под небольшим давлением 0,07 ГПа в интервале температур 800-1150°C происходит насыщение железа углеродом с образованием с образованием, при последующем охлаждении, неравновесных структур – малоуглеродистого мартенсита (феррита) с высокоуглеродистым аустенитом, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали.

Между аморфным C_{60} и аустенитным сплавом Fe-33,2 масс.% Ni при высоких температурах и давлениях, возникает сильное взаимодействие, что приводит к насыщению углеродом сплава и образованию карбидов $(Fe, Ni)_3C$ при сохранении ГЦК кристаллической структуры сплава. Взаимодействие ослабляется при повышении давления от 2 до 8 ГПа, оно также снижает устойчивость аморфного фуллерена к трансформации в стабильные модификации – кристаллический графит.

При взаимодействии аморфного фуллерена C_{60} с алюминием или алюминиевым сплавом образуется компактный композит с плотностью, отличающейся от теоретической не более чем на 10%, и твердостью, в несколько раз превышающей твердость алюминия. При этом не обнаружено фазовых превращений в углеродной фазе и образования карбида Al_4C_3 . Образование карбида наблюдалось при отжиге при более высоких температурах. При этом возникает достаточно прочное сцепление частиц алюминия и углеродной фазы и происходит существенное упрочнение.

Таким образом, исследовано строение аморфного фуллерена C_{60} , его фазовые превращения при высоких давлениях и высоких температурах и его взаимодействие с металлами (Fe, Al) и сплавами (аустенитный Fe-Ni и алюминиевый Д16) с использованием комплекса методов (нейтронной и рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, оптической микроскопии, измерения микро- и нанотвердости, а также компьютерного моделирования).

Изучение структурного поведения аморфных углеродных фаз и их взаимодействия с металлами открывает возможность дальнейших исследований по созданию новых перспективных материалов. Таким образом:

1. Получены аморфные фуллерены C_{60} и C_{70} , и установлено, что при термическом (для а- C_{60} и а- C_{70}) и термобарическом (для а- C_{60}) воздействиях аморфный фуллерен испытывает фазовое превращение из аморфной молекулярной в атомарную фазу через разные промежуточные структуры (без давления - через графеноподобную, с давлением - графитоподобную). Впервые построена кинетическая диаграмма превращений аморфного фуллерена C_{60} в координатах температура - давление, показано ее отличие от кинетической диаграммы для кристаллического фуллерена.

2. Показано, что структура промежуточной (после вакуумного отжига аморфного фуллерена C_{60} $1000^{\circ}C$) атомарной углеродной фазы является графеноподобной и содержит в себе графеноподобные хлопья, образовавшиеся в результате коллапса молекул фуллерена.
3. Обнаружено, что взаимодействие аморфного фуллерена C_{60} с железом при спекании приводит к насыщению железа углеродом с образованием неравновесных фаз: малоуглеродистого мартенсита (или высокоуглеродистого феррита) с высокоуглеродистым аустенитом со структурами отличными от структуры как отожженной, так и закаленной стали. При взаимодействии аморфного фуллерена C_{60} с аустенитным сплавом Fe-33,2 масс.% Ni имеет место барический эффект связанный с ослаблением взаимодействия между углеродной и металлической фазой при повышении давления от 2 до 8 ГПа, что связано с уменьшением растворимости углерода в аустените.
4. Показано, что взаимодействие аморфного фуллерена C_{60} с алюминием и алюминиевым сплавом Д16 превращения в углеродной и металлической составляющих происходят практически независимо друг от друга.
5. Получены компактные металл матричные композиты после спекания аморфного фуллерена C_{60} с металлами (Fe, Al) и сплавами на их основе, но из-за более сильного химического взаимодействия железа с углеродом, по сравнению с алюминием, изменения в этих композитах происходят по-разному. В случае с железом существенные изменения претерпевает структура металлических фаз, а в случае с алюминием такого не происходит, но упрочнение достигается за счет углеродной фазы.

Благодарности

Автор выражает свою искреннюю благодарность:

Соменкову В.А за руководство и помощь в выполнении данной работы;

Блантеру М.С. (МИРЭА) за совместную работу и продуктивные обсуждения результатов;

Приходько К.Е. за съемки ПЭМ ВР и СХПЭЭ, и обсуждение результатов;

Кукушкину А.Б., Неверову В.С., Волошинову В.В. за разработку метода оценки структурных свойств аморфного sp^2 углерода в приложении к аморфному фуллерену и продуктам его вакуумного отжига и совместную работу;

Бражкину В.В. и Филоненко В.П. (ИФВД РАН) за проведение спекания в ячейках типа «тороид» и обсуждение результатов;

Чувильдееву В.Н., Болдину М.С., Коткову Д.Н. (НОЦ «Нанотехнологии» ННГУ) за проведение электроимпульсного плазменного спекания;

Дементьеву А.П. за съемки РФЭС и обсуждение результатов;

Всем соавторам опубликованных работ.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Статьи:

- 1а. **Борисова П.А.**, Агафонов С.С., Глазков В.П., Дьяконова Н.П., Соменков В.А., Свиридова Т.А. / Особенности механоактивации и исследование фазового перехода в аморфных фуллеритах C_{70} // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах, сб. науч. ст. – Минск: Изд. центр БГУ. – 2011. – С.167-173.
- 2а. Агафонов С.С., **Борисова П.А.**, Глазков В.П., Соменков В.А. / Фазовые переходы в аморфных фуллеритах // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах, сб. науч. ст. – Минск: Изд. центр БГУ. – 2011. – С.174-177.
- 3а. **Borisova P.A.**, Agafonov S. S., Glazkov V. P., D'yakonova N. P., and Somenkov V. A. / Polyamorphous transition in amorphous fullerites C_{70} // Crystallogr. Rep. – 2011. – V.56. –№7. – P. 1123-1125.
- 4а. Neverov V.S., **Borisova P.A.**, Kukushkin A.B., Voloshinov V.V. / A method for diffraction-based identification of amorphous sp^2 carbon materials // J. Non-Cryst. Solids. – 2015. – V. 427. – P. 166–174.
- 5а. Neverov V.S., **Borisova P.A.**, Kukushkin A.B., Voloshinov V.V. / Diffraction-based characterization of amorphous sp^2 carbon: sensitivity to domain-like packing of nanostructures // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics – 2016. – V.7 – №1 – P.226–233.
- 6а. **Борисова П. А.**, Агафонов С. С., Блантер М. С., Глазков В. П., Соменков В. А. / Нейтронные исследования структурных изменений в аморфных фуллеритах при температурном, барическом и термобарическом воздействии // Изв. РАН. Сер. физ. – 2013. – Т.77. – №11. – С. 1634-1637.
- 7а. **Borisova P.A.**, Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V.P. / Phase transformations in amorphous fullerite C_{60} under high pressure and high temperature // J. Phys. Chem. Solids. – 2015. – V. 83. – P. 104–108.
- 8а. **Борисова П. А.**, Агафонов С. С., Блантер М. С., Соменков В. А. / Нейтронографическое исследование взаимодействия железа с аморфным фуллеритом // ФТТ – 2014. – Т.56. – Вып.1. – С. 194-197.
- 9а. **Borisova P.A.**, Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V.P., Shuklinov A.V., Vasukov V.M. / Interaction of amorphous fullerene C_{60} with austenite Fe–Ni alloy at high temperatures and pressures // J. Alloys Compd. – 2016. – V. 656. – P. 383–388.

- 10a. **Борисова П.А.**, Блантер М.С., Соменков В.А. / Нейтронографическое исследование взаимодействия аморфного и кристаллического фуллерена C_{60} с алюминием // Изв. РАН. Сер. физ. – 2014. – Т.78. – № 11. – С. 1479-1481.

Тезисы докладов:

- 11a. Полиаморфный переход в аморфных фуллеритах / **Борисова П.А.** работа выполнена под руководством Дьяконовой Н.П., Соменкова В.А. // 66-е Дни Науки Студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции, 12 – 20 апреля 2011, Москва, С. 96-97.
- 12a. Изучение и анализ механоактивации и фазового перехода в фуллеритах C_{60} / **Борисова П.А.**, Агафонов С.С., Глазков В.П., Соменков В.А. // Тезисы Вторых Московских Чтений по проблемам прочности материалов, 10 – 14 октября 2011, Черноголовка, С. 33.
- 13a. Фазовые превращения в металл-углеродных наноконпазитах / Агафонов С.С., Блантер М.С., Болдин М.С., **Борисова П.А.**, Глазков В.П., Котиков Д.Н., Соменков В.А., Шушунов М.Н. // Тезисы Вторых Московских Чтений по проблемам прочности материалов, 10 – 14 октября 2011, Черноголовка, С. 14.
- 14a. Нейтрон-синхротронные исследования фазовых переходов в аморфных фуллеритах C_{60} , C_{70} / **Борисова П.А.**, Сумароков М.А., Глазков В.П., Соменков В.А. // Тезисы докладов международной научной школы для молодежи, 31 октября – 4 ноября 2011, Дубна, С. 31.
- 15a. Исследование температурной эволюции в аморфных фуллеритах C_{60} , C_{70} / **Борисова П.А.**, Агафонов С.С., Глазков В.П., Соменков В.А. // VIII Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии», 14 – 18 ноября 2011, Москва, С. 288.
- 16a. Исследование природы и свойств высокотемпературной наноразмерной углеродной аморфной фазы на основе C_{60} / **Борисова П.А.**, Сумароков М.А., Глазков В.П. // Сборник тезисов XLVI школы ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния, 12-17 марта 2012, С.-Петербург, С. 90.
- 17a. Interaction of Amorphous Fullerite C_{60} this Iron / Blanter M.S., Boldin M.S., **Borisova P.A.**, Kotkov D.N., Somenkov V.A. // 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 18-22 june 2012, Moscow, P. 137.
- 18a. Polyamorphous transition in amorphous fullerites C_{60} and C_{70} / **Borisova P.A.**, Glazkov V.P., Somenkov V.A. // 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 18-22 june 2012, Moscow, P. 324.

- 19a. The study of structural changes in amorphous C_{60} : temperature and thermobaric effects / **Borisova P.A.**, Glazkov V.P. // International Baltic School on solid state and magnetism phenomena, 11-18 august 2012, Svetlogorsk, P. 9.
- 20a. Дифракционные исследования получения аморфных фуллеритов C_{60} в активаторах из различных материалов: SiO_2 , ZrO_2 и WC / **Борисова П.А.**, Агафонов С.С., Глазков В.П., Соменков В.А. // Тезисы докладов международной молодежной научной школы: Современная нейтронография, 24-28 сентября 2012, Дубна, С. 5.
- 21a. Изучение природы полиаморфных фазовых переходов в наноразмерных углеродных системах / **Борисова П.А.**, Агафонов С.С., Глазков В.П., Соменков В.А. // Сборник тезисов XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния», 15-19 октября 2012, Гатчина, С. 158.
- 22a. Взаимодействие аморфного фуллерита C_{60} с железом при спекании / Блантер М.С., Болдин М.С., **Борисова П.А.**, Глазков В.П., Котков Д.Н., Соменков В.А. // Сборник тезисов XXII Международного совещания и Международной молодежной конференции «Использование рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния», 15-19 октября 2012, Гатчина, С. 107.
- 23a. Взаимодействие аморфного фуллерита с железом и алюминием / Блантер М.С., **Борисова П.А.**, Соменков В.А. // Сборник тезисов VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 30 октября – 2 ноября 2012, Черногоровка, С. 10.
- 24a. Нейтронно-синхротронные исследования строения и структурных изменений в аморфных фуллеритах C_{60} при температурном, барическом и термобарическом воздействии / **Борисова П.А.**, Глазков В.П. // Сборник тезисов VII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», 30 октября – 2 ноября 2012, Черногоровка, С. 164.
- 25a. Дифракционные исследования структурных изменений в аморфных фуллеритах C_{60} после высокотемпературной обработки / **Борисова П.А.**, Агафонов С.С., Глазков В.П., Соменков В.А. // Аннотация докладов научной сессии НИЯУ МИФИ – 2013, 1-6 февраля 2013, Москва, С. 174.
- 26a. Влияния температуры и давления на структурные изменения в аморфных фуллеритах / **Борисова П.А.**, Блантер М.С., Глазков В.П., Соменков В.А. // Сборник тезисов XLVII школы ФГБУ «ПИАФ» по физике конденсированного состояния, 11-16 марта 2013, С.-Петербург, С. 104.

- 27a. Сочетание методов рентгеновской и нейтронной дифракции в изучении наноразмерных углеродных материалов / **Борисова П.А.**, Блантер М.С., Глазков В.П., Соменков В.А. // Тезисы докладов международной балтийской школы по физике твердого тела, 3 - 6 октября 2013, Калининград, С. 6.
- 28a. The neutron and synchrotron diffraction study of nano-sized fullerites and their interaction with metals / **Borisova P.A.**, Blanter M.S., Somenkov V.A. // 13th Surface X-Ray and Neutron Scattering Conference, Hamburg (Germany), 7-11 July 2014, P. 68.
- 29a. Phase Transitions in Nano-Structured Fullerite at Terobaric Effects / **Borisova P.A.**, Blanter M.S., Brazhkin V.V., Glazkov V.P., Somenkov V.A., Filonenko V.P. // XII International conference on nanostructured materials, 13-18 July 2014, Moscow, P. 204.
- 30a. Нейтронографические исследования фазовых превращений в аморфных фуллеритах и их взаимодействия с металлами / **Борисова П.А.**, Блантер М.С., Соменков В.А. // Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах, 27-31 октября 2014, Санкт-Петербург, С. 76.
- 31a. Нейтронографические исследования фазовых превращений в аморфном фуллерите и в металл-матричном композите аморфный фуллерит-железо-никелевый сплав / **Борисова П.А.**, Блантер М.С., Глазков В.П., Бражкин В.В., Филоненко В.П., Соменков В.А. // Сборник тезисов XLIX школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния, 16-21 марта 2015, Санкт-Петербург, С. 18.
- 32a. Phase transformations in amorphous fullerite C₆₀ under high pressure and high temperature / **Borisova P.A.**, Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V.P. // International Conference Advanced Carbon Nanostructures, 29 June-03 July 2015, St.Peterburg, P.81.
- 33a. Diffraction-based characterization of amorphous sp² carbon: sensitivity to domain-like packing of nanostructures / Neverov V.S., **Borisova P.A.**, Kukushkin A.B., Voloshin V.V. // International Conference Advanced Carbon Nanostructures, 29 June-03 July 2015, St.Peterburg, P. 221.
- 34a. Neutron diffraction study of metal-matrix composite with fullerite / **Borisova P.A.**, Blanter M.S., Brazhkin V.V., Somenkov V.A., Filonenko V.P., Shuklinov A.V., Vasukov V.M. // Book of abstracts ECNS-2015, 30 August-01 September 2015, Zaragoza (Spain), P. 101.
- 35a. Фазовые превращения в аморфных фуллеренах при высоких температурах и высоких давлениях / Блантер М.С., **Борисова П. А.**, Бражкин В.В., Соменков В.А., Филоненко В.П. // 10-ая Международная конференция Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология, 6-9 июня 2016, Троицк (Москва), С. 80-81.

Список сокращений и условных обозначений

| | | |
|--------------------|---|--|
| П | – | пятиугольник |
| Г | – | шестиугольник |
| МА | – | механическая активация |
| МР | – | механический размол |
| МВ | – | механическое воздействие |
| МС | – | механическое сплавление |
| Р | – | пентагон |
| Н | – | гексагон |
| РФЭС | – | рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия |
| СТА | – | синхронный термический анализ |
| ТГ | – | термогравиметрический анализ |
| а-С ₆₀ | – | аморфный фуллерен С ₆₀ |
| а-С ₇₀ | – | аморфный фуллерен С ₇₀ |
| аТ-С ₆₀ | – | промежуточная углеродная фаза, образованная после отжига 1000 °С а-С ₆₀ |
| ПЭМ ВР | – | просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения |
| СХПЭЭ | – | спектроскопия характеристических потерь энергии электронов |
| ОЦК | – | объемно-центрированная кубическая (решетка) |
| ГЦК | – | гранецентрированная кубическая (решетка) |
| ПК | – | простая кубическая (решетка) |
| ДСК | – | дифференциальная сканирующая калориметрия |
| ММК | – | металл-матричный композит |
| СЭМ | – | сканирующая электронная микроскопия |
| RBMD | – | молекулярная динамика с жесткими фрагментами |

Список литературы

1. Бабина В.М. Динамический синтез кристаллического карбина из графита и аморфного углерода / Бабина В.М., Бусты М., Гусева М.Б., Жук А.З., Миго А., Милявский В.В. // Теплофизика высоких температур – 1999. – Т. 37 – № 4 – С.573–581.
2. Зиатдинов А.М. Нанографены и нанографиты: синтез, строение и электронные свойства / Зиатдинов А.М. // Вестник ДВО РАН – 2006. – № 5 – С.57–64.
3. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение / Долматов В.Ю. // Успехи химии – 2001. – Т. 70 – № 7 – С.687–708.
4. Хайманн Р.Б. Аллотропия углерода / Хайманн Р.Б., Евсюков С.Е. // Природа – 2003. – № 8 – С.66–72.
5. Heimann R.B. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization / Heimann R.B., Evsvukov S.E., Koga Y. // Carbon – 1997. – V. 35 – №10 – P.1654–1658.
6. Беленков Е.А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Компьютерное материаловедение / Е. А. Беленков, В. В. Ивановская, А. Л. Ивановский – УрО РАН Екатеринбург, 2008. – С.12–17.
7. Беленков Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода / Беленков Е.А., Грешняков В.А. // Физика твердого тела – 2013. – Т. 55 – № 8. – С.1640–1650.
8. Belenkov E.A. Classification of carbon structures // VIII International Conference «Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials», 2003, Ukraine, P.730-731.
9. Kroto H.W. C₆₀: Buckminsterfullerene / Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P. // Chemical Reviews – 1991. – V. 91 – № 6 – P.1213–1235.
10. Елецкий А.В. Фуллерены и структуры углерода / Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физических наук – 1995. – Т. 165 – № 9 – С.977–1009.
11. Соколов В.И. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства / Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии – 1993. – Т. 62 – № 5 – С.455–473.
12. Золотухин И.В. Фуллерен – новая форма углерода / Золотухин И.В. // Соросовский образовательный журнал – 1996. – № 2 – С.51–56.
13. Глухова О.Е. Теоретическое изучение упругих свойств однослойных углеродных нанотрубок / Глухова О.Е., Жбанов А.И., Терентьев О.А. // Вопр. прикл. физики – 2002. – № 8 – С.39–41.

14. Томишко М.М. Многослойные углеродные нанотрубки и их применение / Томишко М.М., Демичева О.В., Алексеев А.М., Томишко А.Г., Клинова Л.Л., Фетисова О.Е. // Рос.хим.ж. – 2008. – Т.ЛII. – №5. – С.39-43.
15. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / Елецкий А.В. // Успехи физических наук – 2002. – Т. 172 – № 4 – С.401–438.
16. Meyer-Plath A. Plasma-thermal purification and annealing of carbon nanotubes / Meyer-Plath A., Orts-Gil G., Petrov S., Oleszak F., Maneck H.-E., Dörfel I., Haase O., Richter S., Mach R. // Carbon – 2012. – V. 50 – №10 – P.3934–3942.
17. Золотухин И.В. Углеродные нанотрубки / Золотухин И.В. // Соросовский образовательный журнал – 1999. – Т.3 – С.111–115.
18. Geim A.K. The rise of graphene / Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature materials – 2007. – V.6 – №3 – P.183–191.
19. Novoselov K.S. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. // Nature – 2005. – V.438 – №7065 – P.197–200.
20. Stankovich S. Graphene-based composite materials / Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. // Nature – 2006. – V.442 – № 7100 – P.282–286.
21. Елецкий А.В. Графен: методы получения и теплофизические свойства / Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. // Успехи физических наук – 2011. – Т.181 – № 3 – С.233–268.
22. Castro Neto A.H. The electronic properties of graphene / Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. // Reviews of modern physics – 2009. – V.81 – №1 – P.109–162.
23. Robles-Hernández F.C. Nanostructured metal composites reinforced with fullerenes / Robles-Hernández F.C., Calderon H.A. // JOM – 2010. – V.62 – №2 – P.63–68.
24. Santana I.I. Fullerene-metal composites: phase transformations during milling and sintering / Santana I.I., Robles Hernandez F. C., Garibay Febles V., Calderon H. A. // Solid State Phenomena – 2011. – V.172-174. – P.727–732.
25. Choi H.J. Self-assembled network structures in Al/C₆₀ composites / Choi H.J., Shin J. H., Bae D.H. // Carbon – 2010. – V. 48 – № 13 – P.3700–3707.
26. Khalid F.A. Study of microstructure and interfaces in an aluminium-C₆₀ composite material / Khalid F.A., Beffort O., Klotz U.E., Keller B.A., Gasser P., Vaucher S. // Acta Materialia – 2003. – V. 51 – № 15 – P.4575–4582.

27. Tokunaga T. Microstructure and mechanical properties of aluminum–fullerene composite fabricated by high pressure torsion / Tokunaga T., Kaneko K., Sato K., Horita Z. // *Scripta Materialia* – 2008. – V. 58 – № 9 – P.735–738.
28. Tjong S.C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets / Tjong S.C. // *Materials Science and Engineering: R: Reports* – 2013. – V. 74 – № 10 – P.281-350.
29. Тропин Т.В. Немонотонное поведение концентрации в кинетике растворения фуллеренов / Т.В.Тропин, М.В.Авдеев, В.Б.Приезжев, В.Л.Аксенов // *Письма в ЖЭТФ* – 2006. – Т. 83. – Вып.9. – С.467-472.
30. Popov M. Fulleride of aluminum nanoclusters / Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Aksenkov V., Perfilov S., Lomakin R., D'yakov E., others // *Journal of Applied Physics* – 2010. – V. 108 – № 9 – P. 094317(1-6).
31. Krätschmer W. C_{60} : a new form of carbon / Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // *Nature* – 1990. – V. 347 – № 6291 – P.354–358.
32. Kroto H.W. C_{60} : buckminsterfullerene / Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., others // *Nature* – 1985. – V. 318 – № 6042 – P.162–163.
33. Chen L.-M. Recent Progress in Polymer Solar Cells: Manipulation of Polymer:Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells / Chen L.-M., Hong Z., Li G., Yang Y. // *Advanced Materials* – 2009. – V. 21 – № 14-15 – P.1434-1449.
34. Елецкий А.В. Фуллерены в растворах / Елецкий А.В. // *Теплофизика высоких температур* – 1996. – Т. 34 – № 2 – С.308–323.
35. Безмельницын В.Н. Фуллерены в растворах / Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // *Успехи физических наук* – 1998. – Т. 168 – № 11 – С.1195–1220.
36. Valsakumar M.C. Crystal structure and disorder in solid C_{70} / Valsakumar M.C., Subramanian N., Yousuf M., Sahu P.C., Hariharan Y., Bharathi A., Sastry V.S., Janaki J., Rao G.V.N., Radhakrishnan T.S., others // *Physical Review B* – 1993. – V. 48 – № 12 – P. 9080-9085.
37. Sundqvist B. Mapping intermolecular bonding in C_{60} / Sundqvist B. // *Scientific reports* – 2014. – V. 4 – P.1-9.
38. Мастеров В.Ф. Физические свойства фуллеренов / Мастеров В.Ф. // *Соросовский образовательный журнал* – 1997. – № 1 – С.92–99.
39. David B. Crystal structure and bonding of ordered C_{60} / David B., Ibberson R.M., Matthewman J.C., Prassides K., Dennis T.J.S., Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. // *Nature* – 1991. – V. 353 – № 6340 – P.147–149.

40. Sundar C.S. Thermal decomposition of C_{60} / Sundar C.S., Bharathi A., Hariharan Y., Janaki J., Sastry V.S., Radhakrishnan T.S. // *Solid state communications* – 1992. – V. 84 – № 8 – P. 823–826.
41. Мастеров В.Ф. Кристаллическая структура C_{60}/C_{70} -мембраны / Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Степанова Т.Р., Давыдов В.Ю., Коньков О.И. // *Физика твердого тела* – 1998. – Т. 40 – № 3 – С.580–583.
42. Соколов С.Н. Ударно-инициированные фазовые преарращения фуллерена C_{70} при высоких давлениях / Соколов С.Н., Милявский В.В., Бородина Т.И., Жук А.З. // *Рос.хим.ж.* – 2006. – Т. L – №1. – С.101-103.
43. Яготинцев К.А. Влияние примесных молекул кислорода на структурные и термодинамические свойства фуллерена C_{60} / Яготинцев К.А., Стеценко Ю.Е., Гальцов Н.Н., Легченкова И.В., Прохвятилов А.И. // *Физика низких температур* – 2010. – Т. 36 – № 3 – С.335–342.
44. Сименюк Г.Ю. Наноструктурированные композиты Au-C с регулируемой дисперсностью наполнителя / Сименюк Г.Ю., Захаров Ю.А., Павелко Н.В., Пугачёв В.М., Додонов В.Г., Манина Т.С. // *Вестник Кемеровского государственного университета* – 2013. – Т.1 – № 4 (56). – С.217–225.
45. Воропай А.Н. Получение Ni/C композита и исследование особенностей его формирования на пористом углеродном носителе / Воропай А.Н., Колмыков Р.П., Манина Т.С., Барнаков Ч.Н., Иванов А.В., Самаров А.В. // *Вестник КемГУ* – 2013. – Т.3 – № 3 (55). – С.66-69.
46. Багдасарова К.А. Структура и магнитные свойства металл-углеродных нанокompозитов на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и Fe / Багдасарова К.А., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Перов Н.С., Максимочкина А.В., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. // *Физика твердого тела* – 2008. – Т. 50 – № 4 – С.718–722.
47. Brazhkin V.V. Hard and superhard carbon phases synthesized from fullerites under pressure / Brazhkin V.V., Lyapin A.G. // *Journal of Superhard Materials* – 2012. – V. 34 – № 6 – P.400–423.
48. Nunez-Regueiro M. Polymerized fullerite structures / Nunez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J.-L., Béthoux O., Perroux M. // *Physical review letters* – 1995. – V. 74 – № 2 – P.278.
49. Blank V.D. Structure and properties of C_{60} and C_{70} phases produced under 15GPa pressure and high temperature / Blank V.D., Dubitsky G.A., Serebryanaya N.R., Mavrin B.N., Denisov V.N., Buga S.G., Chernozatonskii L.A. // *Physica B: Condensed Matter* – 2003. – Т. 339 – № 1 – С.39–44.
50. Davydov V.A. Structural studies of C_{60} transformed by temperature and pressure treatments / Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rakhmanina A.V., Agafonov V., Ceolin R., Szwarc H. // *Carbon* – 1997. – V. 35 – № 6 – P.735–743.

51. Давыдов В.А. Полимерные фазы высокого давления фуллерена C_{60} : синтез, идентификация, исследование свойств / Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Дзябченко А.В., Сенявин В.М., Агафонов В.Н. // Рос. хим. ж. – 2001. – Т. 45 – № 4 – С.25–34.
52. Sundqvist B. Polymeric fullerene phases formed under pressure / Sundqvist B. // Fullerene-Based Materials: Structures and Properties. – 2004. – P.85–126.
53. Нацик В.Д. Теория ориентационной релаксации в низкотемпературной фазе фуллерена C_{60} / В. Д. Нацик, А. В. Подольский // ФНТ. – 1998. – Т. 24, № 7. – С. 689–703.
54. He H. ^{13}C solid-state MAS NMR studies of the low temperature phase transition in fullerene C_{60} / He H., Dias J.T., Foulkes J., Klinowski J. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2000. – V. 2 – № 11 – P.2651–2654.
55. David W.I.F. Structural phase transitions in the fullerene C_{60} / David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.J.S., Hare J.P., Prassides K. // EPL (Europhysics Letters) – 1992. – V. 18 – № 8 – P.735–736.
56. Давыдов В.А. Определение константы скорости и энергии активации индуцируемой давлением реакции 2+2 циклоприсоединения фуллерена C_{60} / Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В., Сенявин В.М., Олейников Н.Н., Агафонов В.Н. // ФТТ – 2002. – Т. 44 – № 3 – С.532–533.
57. Alvarez-Murga M. Structural phase transitions of C_{60} under high-pressure and high-temperature / Alvarez-Murga M., Hodeau J.L. // Carbon – 2015. – Т. 82 – С. 381–407.
58. Korobov M.V. Equilibrium Phase Diagram of Polymerized C_{60} and Kinetics of Decomposition of the Polymerized Phases / Korobov M.V., Bogachev A.G., Senyavin V.M., Popov A.A., Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Markin A.V. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nonstructures – 2006. – V. 14 – № 2-3 – P.401–407.
59. A. G. Bogachev M.V.K. Isothermal and polythermal kinetics of depolymerization of C_{60} polymers / A. G. Bogachev M.V.K. // Thermochemica Acta – 2006. – V. 444 – № 1 – P.91–96.
60. Bashkin I.O. A new phase transition in the T-P diagram of C_{60} fullerite / Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer Y.M., Ponyatovsky E.G. // Journal of Physics: Condensed Matter – 1994. – V. 6 – № 36 – P.7491–7498.
61. Brazhkin V.V. Metastable crystalline and amorphous carbon phases obtained from fullerite C_{60} by high-pressure–high-temperature treatment / Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V., Voloshin R.N., Antonov Y.V., Lyapin S.G., Kluev Y.A., Naletov A.M., Mel'nik N.N. // Physical Review B – 1997. – V. 56 – № 18 – P.11465-11471.
62. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / Болдырев В.В. // Успехи химии – 2006. – Т. 75 – № 3 – С.203–216.

63. Уракаев Ф.Х. Расчет физико-химических параметров реакторов для механохимических процессов / Уракаев Ф.Х., Болдырев В.В. // Неорганические материалы. - 1999. - Т.35, № 2. - С.248-256.
64. Balch A.L. Reactions of transition metal complexes with fullerenes (C_{60} , C_{70} , etc.) and related materials / Balch A.L., Olmstead M.M. // Chemical reviews – 1998. – V. 98 – № 6 – P.2123–2166.
65. Komatsu K. Mechanochemical synthesis and characterization of the fullerene dimer C_{120} / Komatsu K., Wang G.-W., Murata Y., Tanaka T., Fujiwara K., Yamamoto K., Saunders M. // The Journal of Organic Chemistry – 1998. – V. 63 – № 25 – P.9358–9366.
66. Umemoto M. Ball Milling of Fullerene and Mechanical Alloying of Fullerene-Metal Systems / Umemoto M., Liu Z.G., Masuyama K., Tsuchiya K. // Materials Science Forum – 1999. – V. 312-314 – P.93–102.
67. Watanabe H. Solvent free mechanochemical oxygenation of fullerene under oxygen atmosphere / Watanabe H., Matsui E., Ishiyama Y., Senna M. // Tetrahedron Letters – 2007. – V. 48 – № 46 – P. 8132–8137.
68. Yelsukov E.P. Initial stage of mechanical alloying in the Fe–C system / Yelsukov E.P., Dorofeev G.A., Zagainov A.V., Vildanova N.F., Maratkanova A.N. // Materials Science and Engineering: A – 2004. – V. 369 – № 1 – P.16–22.
69. Yelsukov E.P. Structure, phase composition and magnetic properties of mechanically alloyed and annealed quasibinary Fe (70) Si (x) C (30- x) alloys / Yelsukov E.P., Maratkanova A.N., Lomayeva S.F., Konygin G.N., Nemtsova O.M., Ul'yanov A.I., Chulkina A.A. // Journal of alloys and compounds – 2006. – V. 407 – № 1 – P.98–105.
70. Zhu S.-E. Mechanochemistry of fullerenes and related materials / Zhu S.-E., Li F., Wang G.-W. // Chemical Society Reviews – 2013. – V. 42 – № 18 – P.7535–7570.
71. Курлов А.С. Модель размола порошков / Курлов А.С., Гусев А.И. // Журнал технической физики – 2011. – Т. 81 – № 7 – С.76–82.
72. Grigorieva T.F. Mechanochemical synthesis of nanocomposites / Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. // Journal of Nanoparticle Research – 2003. – V. 5 – № 5-6 – P.439–453.
73. Intrater J. Mechanical Alloying and Milling, C. Suryanarayana / Intrater J. – 2007.
74. Liu Z.G. Mechanically driven phase transition of fullerene / Liu Z.G., Ohi H., Masuyama K., Tsuchiya K., Umemoto M. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2000. – V. 61 – № 7 – P.1119–1122.
75. Liu Z.G. Structural Evolution of Fullerene during Mechanical Milling / Liu Z.G., Ohi H., Tsuchiya K., Umemoto M., Masuyama K. // Journal Of Materials Science And Technology-Shenyang – 1999. – V. 15 – P.405–409.

76. Ладьянов В.И. Деформационно-индуцированные изменения структуры фуллеренов $C_{60/70}$ при их механоактивации / Ладьянов В.И., Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Аксенова В.В., Мухгалин В.В., Рудь А.Д. // Физика твердого тела – 2013. – Т. 55 – № 6. – С.1225–1230.
77. Агафонов С.С. Полиаморфный переход в аморфных фуллеренах / Агафонов С.С., Глазков В.П., Кокин И.Ф., Соменков В.А. // Физика твердого тела – 2010. – Т. 52 – № 6. – С.1245–1247.
78. Talyzin A.V. Hydrogen adsorption by ball milled C_{60} / Talyzin A.V., Jacob A. // Journal of alloys and compounds – 2005. – V. 395 – № 1 – P.154–158.
79. Adebisi A.A. Metal matrix composite brake rotor: historical development and product life cycle analysis / Adebisi A.A., Maleque M.A., Rahman M.M., others // International Journal of Automotive and Mechanical Engineering – 2011. – V. 4 – № 1 – P. 471–480.
80. Miracle D.B. Metal matrix composites—from science to technological significance / Miracle D.B. // Composites science and technology – 2005. – V. 65 – № 15 – P.2526–2540.
81. Панфилов А.В. Синтез, структура и свойства объемных наноструктурированных алюмоматричных композиционных материалов конструкционного назначения / Панфилов А.В., Панфилов А.А., Петрунин А.В. // Нанотехника – 2007. – № 11 – С.76–81.
82. Кодолов В. Производство и использование металл-углеродных нанокомпозитов. / В. Кодолов, В. Тринеева, Ю. Васильченко, А. Захаров – Наноиндустрия, 2011. – С.24–26.
83. Боханов Б.Б. Синтез под давлением из наноразмерных порошков $\sim 30\%Fe70\%C$ магнитных композитов, содержащих алмазную модификацию углерода и карбид железа / Боханов Б.Б., Васьков Д.Г., Кмец Р., Крук Р., Маковецкий Г.И., Северин Г.М., Шипило В.Б., Янушкевич К.И. // Физика и техника высоких давлений – 2005. – Т. 15, № 3. – С. 84–88.
84. Tjong S.C. Tribological behaviour of SiC particle-reinforced copper matrix composites / Tjong S.C., Lau K.C. // Materials Letters – 2000. – V. 43 – № 5 – P.274–280.
85. Rawal S.P. Metal-matrix composites for space applications / Rawal S.P. // JOM – 2001. – V. 53 – № 4 – P.14–17.
86. Wu Y.W. Damping capacities and tensile properties of magnesium matrix composites reinforced by graphite particles / Wu Y.W., Wu K., Deng K.K., Nie K.B., Wang X.J., Hu X.S., Zheng M.Y. // Materials Science and Engineering: A – 2010. – V. 527 – № 26 – P.6816–6821.
87. Drozdova E.I. Effect of the temperature of compacting a mixture of iron and fullerite powders on the structure and properties of the produced composite material / Drozdova E.I., Tchernogorova O.P., Potapova I.N. // Russian Metallurgy (Metally) – 2006. – V. 2006 – № 6 – P.528–532.
88. Безручко Г.С. Влияние добавки фуллерена C_{60} на прочностные свойства нанокристаллической меди и алюминия при ударно-волновом нагружении / Безручко Г.С., Разоренов С.В., Попов М.Ю. // Журнал технической физики – 2014. – Т. 84 – № 3. – С.69–74.

89. Hernandez F.R. Nanostructured Al/Al₄C₃ composites reinforced with graphite or fullerene and manufactured by mechanical milling and spark plasma sintering / Hernandez F.R., Calderon H.A. // *Materials Chemistry and Physics* – 2012. – V. 132 – № 2 – P.815–822.
90. Liao Jin-zhi Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites / Liao Jin-zhi, Tan. M.-J, Sridhar I. // *Materials & Design* – 2010. – V. 31 – P.S96–S100.
91. Yang K. Inter-tube bonding, graphene formation and anisotropic transport properties in spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube arrays / Yang K., He J., Su Z., Reppert J.B., Skove M.J., Tritt T.M., Rao A.M. // *Carbon* – 2010. – V. 48 – № 3 – P.756–762.
92. Харанжевский Е.В. Лазерное спекание нанокompозитов Fe–Ni / Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д. // *Физика металлов и металловедение* – 2011. – V. 111 – № 1. – P.6-12.
93. Streletskii A.N. Mechanochemistry of hexagonal boron nitride: 1. Destruction and amorphization during mechanical treatment / Streletskii A.N., Permenov D.G., Streletzky K.A., Bokhonov B.B., Leonov A.V. // *Colloid journal* – 2010. – V. 72 – № 4 – P.544–552.
94. Gesing T.M. The crystal structure and chemical properties of U₂Al₃C₄ and structure refinement of Al₄C₃ / Gesing T.M., Jeitschko W. // *Zeitschrift für Naturforschung B* – 1995. – V. 50 – № 2 – P.196–200.
95. Garibay-Febles V. Production and characterization of (Al, Fe)-C (graphite or fullerene) composites prepared by mechanical alloying / Garibay-Febles V., Calderon H.A., Robles-Hernandez F.C., Umamoto M., Masuyama K., Cabanas-Moreno J.G. // *Materials and Manufacturing Processes* – 2000. – V. 15 – № 4 – P.547–567.
96. Glazkov V.P. Superpositional many-detector systems and neutron diffraction of microsamples / Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A., Shil'shtein S.S. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* – 1988. – V. 264 – № 2 – P.367–374.
97. Rietveld H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement / Rietveld H.M. // *Acta Crystallographica* – 1967. – V. 22 – № 1 – P.151–152.
98. Shelekhov E.V. Programs for X-ray analysis of polycrystals / Shelekhov E.V., Sviridova T.A. // *Metal Science and Heat Treatment* – 2000. – V. 42 – № 8 – P.309–313.
99. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) / Головин Ю.И. // *Физика твердого тела* – 2008. – Т. 50 – № 12 – С.2113–2141.
100. Мощенок В.И. Наноиндентирование и нанотвердость материалов / Мощенок В.И. // *Автомобильный транспорт* – 2008. – № 22 – С.151–153.

101. Orru R. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering / Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. // *Materials Science and Engineering: R: Reports* – 2009. – V. 63 – № 4 – P.127–287.
102. Khvostantsev L.G. Device of toroid type for high pressure generation / Khvostantsev L.G., Vereshchagin L.F., Novikov A.P. // *High Temp.-High Pressures* – 1977. – V. 9 – № 6 – P.637–639.
103. Торок Г. Исследование аномальной кластеризации C_{60} в толуоле методом малоуглового рассеяния нейтронов / Торок Г., Лебедев В.Т., Cser. L. // *Физика твердого тела* – 2002. – Т. 44 – Вып.3. – С. 546-547.
104. Ruoff R.S. Solubility of fullerene (C_{60}) in a variety of solvents / Ruoff R.S., Tse D.S., Malhotra R., Lorents D.C. // *The Journal of Physical Chemistry* – 1993. – V. 97 – № 13 – P.3379–3383.
105. Сидоров Л.Н. Газовые кластеры и фуллерены / Сидоров Л.Н. // *Соросовский образовательный журнал* – 1998. – № 3 – С.65–71.
106. Li J.-C. The effects of the vacuum sublimation process on the composition of C_{60}/C_{70} films / Li J.-C., Yu T., Ye M.-S., Fan X.-J. // *Thin solid films* – 1999. – V. 345 – № 2 – P.236–239.
107. Никонова Р.М. О влиянии температуры на устойчивость фуллеренов/фуллеренов / Никонова Р.М., Поздеева М.А., Ладьянов В.И., Аксенова В.В. // *Вестник Удмуртского университета* – 2007. – № 4. – С.58–66.
108. Tuinstra F. Raman spectrum of graphite / Tuinstra F., Koenig J.L. // *The Journal of Chemical Physics* – 1970. – Т. 53 – № 3 – P.1126–1130.
109. Schwan J. Raman spectroscopy on amorphous carbon films / Schwan J., Ulrich S., Batori V., Ehrhardt H., Silva S.R.P. // *Journal of Applied Physics* – 1996. – Т. 80 – № 1 – P.440–447.
110. Сморгонская Э.А. Исследование углеродной структуры композитных пленок а-C: H (Cu) и а-C: H (Co) методом рамановской спектроскопии / Сморгонская Э.А., Иванов-Омский В.И. // *Физика и техника полупроводников* – 2005. – Т. 39 – № 8 – С.970–975.
111. Ferrari A.C. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / Ferrari A.C., Robertson J. // *Physical review B* – 2000. – V. 61 – № 20 – P.14095–14107.
112. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / Ferrari A.C., Robertson J. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* – 2004. – Т. 362 – P.2477–2512.
113. Букалов С.С. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. // *Российский химический журнал* – 2006. – Т. 50 – № 1 – С.83–91.

114. Курдюмов Г.В. Превращения в железе и стали / Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин – Наука, 1977. – С.238.
115. Cheng L. Lattice changes of iron-carbon martensite on aging at room temperature / Cheng L., Van der Pers N.M., Böttger A., De Keijser T.H., Mittemeijer E.J. // Metallurgical Transactions A – 1991. – Т. 22 – № 9 – P.1957–1967.
116. Ridley N. Lattice parameters of Fe-C austenites at room temperature / Ridley N., Stuart H., Zwell L. // Trans Met Soc Aime – 1969. – Т. 245 – № 8 – P.1834–1836.
117. Ridley N. Partial molar volumes from high-temperature lattice parameters of iron-carbon austenites / Ridley N., Stuart H. // Metal Science – 1970. – Т. 4 – № 1 – P.219–222.
118. Глебов В.А. Исследование структуры стали 12Х12М1БФР, модифицированной добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок / Глебов В.А., Бакулина А.С., Ефремов И.В., Щетинин И.В., Ягодкин Ю.Д., Глезер А.М., Рашковский А.Ю., Вайнштейн Д.Л. // Металловедение и термическая обработка металлов – 2010. – № 7. – С. 30-33.
119. Морохов И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц / Морохов И.Д., Петин В.И., Трусов Л.И., Петрунин В.Ф. // Успехи физических наук – 1981. – Т.133 – В. 4 – С. 653-692.
120. Rohrbach A. The stability of Fe-Ni carbides in the Earth's mantle: Evidence for a low Fe-Ni-C melt fraction in the deep mantle / Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W., Wijbrans C.H., Klemme S. // Earth and Planetary Science Letters – 2014. – V. 388 – P.211–221.
121. Narygina O. Phase relations in Fe-Ni-C system at high pressures and temperatures / Narygina O., Dubrovinsky L.S., Miyajima N., McCammon C.A., Kantor I.Y., Mezouar M., Prakapenka V.B., Dubrovinskaia N.A., Dmitriev V. // Physics and Chemistry of Minerals – 2011. – V. 38 – № 3 – P.203–214.
122. Nedolya A.V. XRPD application for laser-treated surface of Fe-based alloys study / Nedolya A.V. // Il Nuovo Cimento D – 1997. – V. 19 – № 2-4 – P.609–615.
123. Nakajima Y. “Carbon in the core” revisited / Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K. // Physics of the Earth and Planetary Interiors – 2009. – V. 174 – № 1 – P.202–211.
124. Nadutov V.M. Anti-Invar properties and magnetic order in fcc Fe-Ni-C alloy / Nadutov V.M., Kosintsev S.G., Svystunov Y.O., Garamus V.M., Willumeit R., Eckerlebe H., Ericsson T., Annersten H. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2011. – V. 323 – № 22 – P.2786–2791.
125. Rohrbach A. The stability of Fe-Ni carbides in the Earth's mantle: Evidence for a low Fe-Ni-C melt fraction in the deep mantle / Rohrbach A., Ghosh S., Schmidt M.W., Wijbrans C.H., Klemme S. // Earth and Planetary Science Letters – 2014. – V. 388 – P.211–221.

126. Guimaraes J.R.C. The mechanical-induced martensite transformation in Fe–Ni–C alloys / Guimaraes J.R.C., Rios P.R. // *Acta Materialia* – 2015. – V. 84 – P.436–442.
127. Lord O.T. Melting in the Fe–C system to 70 GPa / Lord O.T., Walter M.J., Dasgupta R., Walker D., Clark S.M. // *Earth and Planetary Science Letters* – 2009. – V. 284 – № 1 – P.157–167.
128. Huang E. Phase relationships in Fe–Ni alloys at high pressures and temperatures / Huang E., Bassett W.A., Weathers M.S. // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)* – 1988. – V. 93 – № B7 – P.7741–7746.
129. Azadehranjbar S. Development of NiFe-CNT and Ni₃Fe-CNT nanocomposites by mechanical alloying / Azadehranjbar S., Karimzadeh F., Enayati M.H. // *Advanced Powder Technology* – 2012. – V. 23 – № 3 – P.338–342.
130. Golovin Y.I. Size effects in the hardness of fcc metals on micro-and nanoscales / Golovin Y.I., Vasyukov V.M., Korenkov V.V., Stolyarov R.A., Shuklinov A.V., Polyakov L.E. // *Technical Physics* – 2011. – V. 56 – № 5 – P.642–645.
131. Pharr G.M. The indentation size effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations / Pharr G.M., Herbert E.G., Gao Y. // *Annual Review of Materials Research* – 2010. – V. 40 – P.271–292.
132. Wang S.C. Precipitates and intermetallic phases in precipitation hardening Al–Cu–Mg–(Li) based alloys / Wang S.C., Starink M.J. // *International Materials Reviews* – 2005. – V. 50 – № 4 – P.193–215.
133. Lu H. Precipitation behavior of AA2618 / Lu H., Kadolkar P., Nakazawa K., Ando T., Blue C.A. // *Metallurgical and Materials Transactions A* – 2007. – V. 38 – № 10 – P.2379–2388.