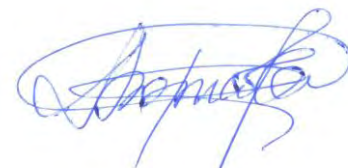


*На правах рукописи*



**Борисова Полина Алексеевна**

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

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва 2016

Работа выполнена в Курчатовском комплексе синхротронно-нейтронных исследований «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

**Научный руководитель:**

Соменков Виктор Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник Отдела нейтронных экспериментальных станций Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

**Официальные оппоненты:**

Петрунин Вадим Федорович – доктор физико-математических наук, заведующий отраслевой научно-исследовательской лабораторией Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Москва;

Шалимова Анна Владимировна – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И.П.Бардина, г. Москва.

**Ведущая организация:**

Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований, г. Дубна.

Защита диссертации состоится «15» декабря 2016 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте [www.nrcki.ru](http://www.nrcki.ru)

Автореферат разослан «10» октября 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 520.009.01,  
кандидат физико-математических наук



Мерзляков А.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Актуальность работы*

Открытие в последние десятилетия новых кристаллических форм углерода (в том числе полимерных и молекулярных) и развитие физики нанотехнологий делают 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, 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  $1500^\circ\text{C}$ ) и исследование аморфных фуллеренов  $C_{60}$  после барического и термобарического (температура до  $1450^\circ\text{C}$ , 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  $1000^\circ\text{C}$ ) 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  $800-1150^\circ\text{C}$  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  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$  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  $1500^{\circ}\text{C}$ ). 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  $1500^{\circ}\text{C}$  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  $800\text{-}1150^{\circ}\text{C}$  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  $600\text{-}1100^{\circ}\text{C}$  приводит к насыщению сплава углеродом и образованию карбидов  $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{C}$  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), 19<sup>th</sup> 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), 13<sup>th</sup> 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 Scatterin (Zaragoza (Spain), 2015), 10-ая Международная конференция Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология (Троицк (Москва) 2016).

### *Публикации*

Основное содержание работы изложено в 35 публикациях: в 10 статьях, из которых 8 опубликовано в рецензируемых журналах, входящих в перечень журналов ВАК РФ и индексируемых в Scopus и WoS и 25 тезисов докладов.

### *Структура работы и объем диссертации*

Объем работы составляет 113 страниц текста, включая 67 рисунков, 5 таблиц и 133 ссылки на литературу. Диссертация разделена на введение, пять глав, и заключение.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дано обоснование актуальности работы, определена цель и поставлены задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость исследований.

**ГЛАВА 1** (литературный обзор) содержит информацию об углеродных структурах, в частности, о строении фуллеренов и их свойствах, о влиянии на них механического размола (МР) и механоактивации в различных шаровых мельницах. Рассмотрены вопросы влияния низкого и высокого давления на кристаллический фуллерен  $C_{60}$ , результаты такого влияния отображены на



кинетических диаграммах в координатах  $p$ - $T$ , отображающих многообразие синтезированных из него структур как молекулярных (полимеры), так и атомарных (графит, алмаз).

Рассмотрены вопросы современного развития композитов с металл-матричной (Fe, Al) основой, упрочняемых наноуглеродными материалами (фуллерен, углеродные нанотрубки, графен), и перспективы разработки таких материалов. На основании проведенного анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

**ГЛАВА 2** содержит информацию об аппаратуре, методах исследования и подготовке образцов.

**ГЛАВА 3** содержит результаты исследования МР кристаллических фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в шаровой мельнице и влияния на продукты размола  $C_{60}$ : печного вакуумного отжига (до  $1500^{\circ}\text{C}$ ); квазигидростатического давления до 5 ГПа, создаваемого в сапфировых наковальнях при комнатной температуре; спекания под давлением (0,75-8 ГПа) в интервале температур 250-1350 $^{\circ}\text{C}$ .

#### *Механический размол фуллеренов и вакуумные отжиги*

Получены аморфные фазы фуллеренов  $C_{60}$  ( $a$ - $C_{60}$ ) и  $C_{70}$  ( $a$ - $C_{70}$ ) с помощью МР в шаровой мельнице. С увеличением времени МР на воздухе (и в атмосфере гелия) узкие пики  $C_{60}$  уширяются, со временем образуя широкие фуллереновые гало. Молекулы фуллерена  $C_{60}$  после МР растворяются в толуоле с характерной окраской раствора [1].

Было проведено нейтронографическое исследование серии порошков аморфного  $C_{60}$  и аморфного  $C_{70}$  после изотермических отжигов. Эксперимент по получению аморфного фуллерена  $C_{60}$  и исследование его структурных изменений в области высоких температур, как в работе [2], рис.1 *a*, так же показали наличие фазового перехода. По мере увеличения температуры отжига интенсивность первых фуллереновых гало затухает. При температуре выше  $900^{\circ}\text{C}$  фиксируется минимум интенсивности, в то время как большеугловые гало становятся более ассиметричными в сторону больших углов. Положения этих гало характерны не только для линий алмаза, но и для отражений  $hk0$  графита, то есть

графеноподобной фазы. При более высоком нагреве ( $1500^{\circ}\text{C}$ ) дифракционная картина меняется: помимо отмеченных выше ассиметричных гало в сторону больших углов и отражения графита  $hk0$  отчетливо виден первый графитовый пик (002), рис. 1, *a*, *б*, – такая структура характерна для турбостратного типа графита. Подобная дифракционная картина наблюдается и после МР фуллеренов  $\text{C}_{70}$ , то есть на месте исходных кристаллических пиков  $\text{C}_{70}$  появляются широкие фуллереновые гало.

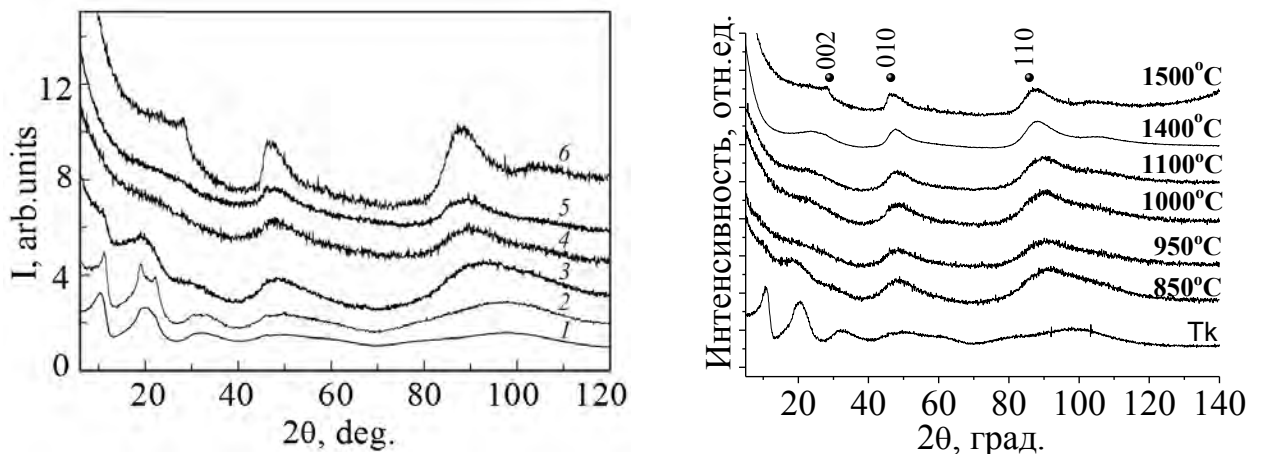
*a**б*

Рисунок 1 – Изменения нейтронограмм аморфных фуллеренов  $\text{C}_{60}$  после отжига при различных температурах (*a*)  $T$ ,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 - 20, 2 - 600, 3 - 700, 4 - 800, 5 - 1000, 6 - 1500 [2]. Нейтронограммы отжигов аморфного фуллерена  $\text{C}_{60}$  при температурах (*б*)  $T$ ,  $^{\circ}\text{C}$ : Тк - 20 , 850, 950, 1000, 1100 1400, 1500. Точками указаны отражения графита 002, 010, 110

Таким образом, при нагревании аморфный фуллерен  $\text{C}_{60}$  теряет свою молекулярную структуру (выше  $800^{\circ}\text{C}$  [2]) и переходит в атомарную, графитную фазу (выше  $1300^{\circ}\text{C}$ ), через промежуточную аморфную углеродную фазу (аТ- $\text{C}_{60}$ ,  $850\text{-}1300^{\circ}\text{C}$ ).

При нагревании аморфный фуллерен  $\text{C}_{70}$  теряет свою молекулярную структуру ( $950\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ ) и переходит в атомарную, графитную фазу (выше  $1200^{\circ}\text{C}$ ), через промежуточную аморфную углеродную фазу (аТ- $\text{C}_{70}$ ,  $950\text{-}1100^{\circ}\text{C}$ ).

### *Исследование промежуточной аморфной углеродной фазы*

По результатам анализа рамановского спектра аморфного  $C_{60}$  положение мод в области  $600-1600\text{ см}^{-1}$  совпадает с положением мод для исходного кристаллического  $C_{60}$ , и заметного формирования полимеров не наблюдается. Другая картина рамановского спектра наблюдается в образце аморфного  $C_{60}$  после отжига  $1000^\circ\text{C}$  (аТ- $C_{60}$ ): на ней отчетливо выделяются линии D (около  $1350\text{ см}^{-1}$ ) и G (около  $1580\text{ см}^{-1}$ ), типичные для разупорядоченной графитной структуры.

Частицы аТ- $C_{60}$  исследовали методом просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМ ВР) и дифракцией электронов (рис.2, а, б).

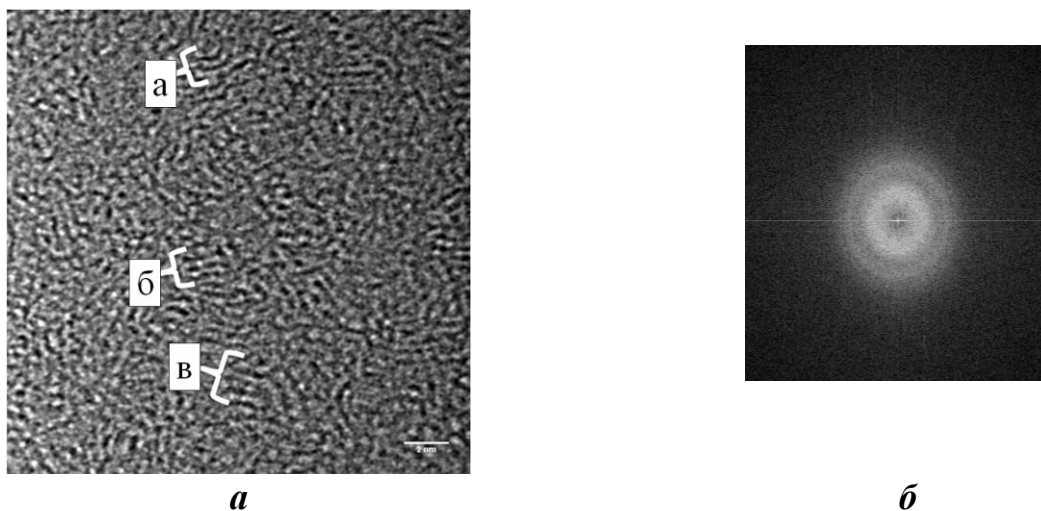


Рисунок 2 – Изображение ПЭМ ВР аТ- $C_{60}$  (слева (а)), а, б, в – выделенные участки графеновых хлопьев. Линейка в правом нижнем углу соответствует 2 нм.

Электронная дифракция (справа (б))

Как видно на изображении ПЭМ ВР, в структуре есть изогнутые углеродные цепочки, которые на некоторых участках можно выделить как малослойные (3-5 слоев) пакеты. Длина монослоя около 2 нм, а расстояние между слоями примерно 0,5-0,7 нм (рис 2, а). На дифракции электронов (рис. 2, б) наблюдаются диффузные кольца, характерные для аморфной структуры.

Таким образом, после МР фуллерена  $C_{60}$  и последующего отжига при  $1000^\circ\text{C}$  получается аморфная высокотемпературная углеродная фаза. Эта фаза

aT-C<sub>60</sub> по данным нейтронной и рентгеновской дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и рамановской спектроскопии имеет графеноподобную структуру, отличную как от исходного аморфного фуллерена C<sub>60</sub>, так и от графита. Атомы углерода в этой фазе образуют неупорядоченную аморфную структуру с частичной укладкой графеновых хлопьев в неграфитизированном углероде. Эта фаза стабильна до 1300°C, при 1400°C она переходит в разупорядоченный (аморфный) графит и при 1500°C начинается кристаллизация графита (появляются наноразмерные графитовые слои).

### *Компьютерное моделирование*

Для расшифровки атомно-молекулярной структуры аморфного фуллерена C<sub>60</sub> и промежуточной фазы был использован метод компьютерного моделирования, основанный на подгонке рассчитанных спектров дифракции нейтронов к экспериментальным спектрам (использовалась молекулярная динамика с жесткими фрагментами с варьируемым параметром парных взаимодействий атомов соседних наноструктур). Были проанализированы образцы аморфного фуллерена и продуктов его вакуумного отжига при 600-1000°C. Было показано, что в аморфном фуллерене присутствуют молекулы фуллерена или их части, а также искривленные  $sp^2$  хлопья. Доля молекул фуллеренов C<sub>60</sub> в общем числе атомов углерода монотонно убывает с увеличением температуры отжига образца, достигая нуля при 1000°C. Существенное изменение структуры образца происходит при температурах отжига в интервале от 600 до 800°C: в частности, доля молекул фуллерена C<sub>60</sub> падает в 5 раз. Выше 800°C доминируют искривленные углеродные  $sp^2$  хлопья с числом атомов от 60 до 110. Средняя кривизна углеродных  $sp^2$  хлопьев уменьшается с увеличением температуры отжига.

Эти результаты согласуются с результатами анализа дифракционных и электронно-микроскопических данных, а также рамановских спектров и показывают, что в аморфном фуллерене присутствуют молекулы и их части, количество которых уменьшается с увеличением температуры отжига и в промежуточной фазе уже преобладают плоские графеноподобные элементы.

*Превращения аморфного фуллерена при высоких давлениях и температурах*

Исследования превращений аморфного фуллерена  $C_{60}$  методом дифракции нейтронов в области давлений до 8 ГПа и температур до  $1500^{\circ}C$  показали сохранение исходного аморфного фуллерена или образование одной из трех фаз: аморфного (разупорядоченного) графита, промежуточной фазы (aT- $C_{60}$ ) или кристаллического графита (кинетическая диаграмма фазовых превращений a- $C_{60}$ , рис.3, а). С повышением давления температуры образования аморфного и кристаллического графита снижаются.

Промежуточная фаза, образующая при отжиге аморфного фуллерена без приложения избыточного давления, существует в температурной области 1123-1573 К. Приложение даже небольшого давления (0,07 ГПа) исключает образование промежуточной фазы. Рамановские спектры показали наличие аморфного углерода и отсутствие полимеризованных фаз. По данным этих же спектров переход из аморфного фуллерена в разупорядоченный (аморфный) графит сопровождается появлением некоторого количества  $sp^3$  связей. Это приводит к повышению микротвердости.

Эта диаграмма была построена впервые в настоящей работе.

Полученные результаты позволяют сравнить превращения в аморфном и кристаллическом фуллерене  $C_{60}$  при термобарическом воздействии (рис.3, а, б).

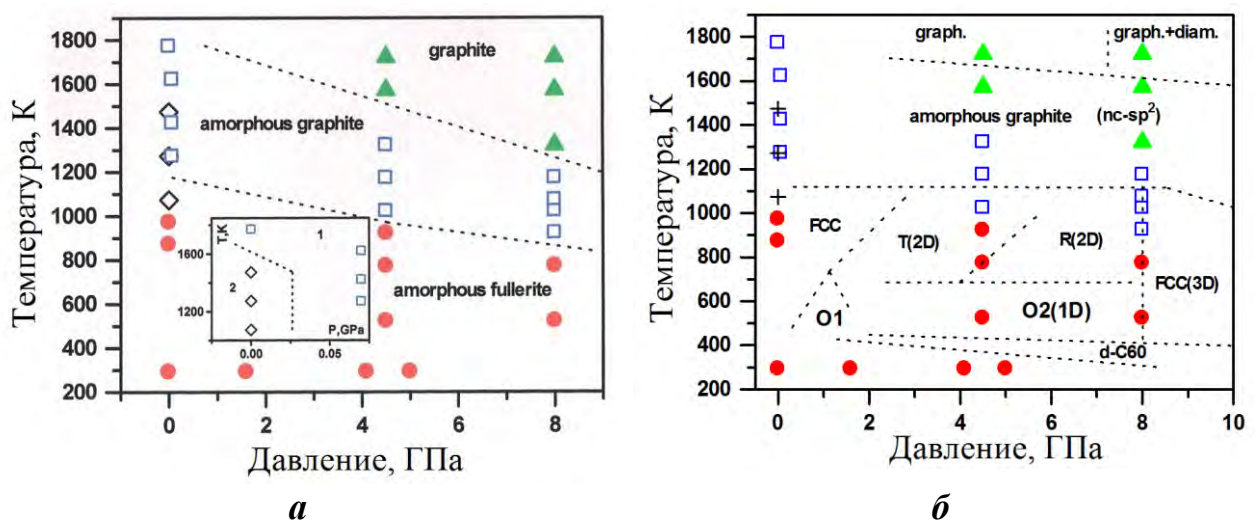


Рисунок 3 – Неравновесная (кинетическая) диаграмма фазовых превращений аморфного фуллерена  $C_{60}$  (а) и совмещенные неравновесные (кинетические)

диаграммы температура-давление фазовых превращения кристаллического [3] и аморфного (настоящая работа) фуллерена  $C_{60}$  (*б*). Структуры, отмеченные на диаграмме, обозначены следующим образом: круги - аморфный фуллерен, ромбы - промежуточная аморфная фаза, квадраты - аморфный графит, треугольники - кристаллический графит. Вставка в нижнем левом углу (*а*) показывает: (1) область аморфного графита, (2) область промежуточной фазы. Полимеризованные кристаллические фазы на диаграмме [3] обозначены (*б*): 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<sup>2</sup> - разупорядоченная (нанокристаллическая) графитоподобная фаза

Для этого на кинетическую диаграмму превращений кристаллического фуллерена, взятую из [3], наложили данные по структурам, получающимся в аморфном фуллерене (рис.3, *б*).

Видно, что в этой цепи превращений менее плотных фаз в более плотные отсутствует одно возможное звено - превращение а- $C_{60}$  в кристаллический  $C_{60}$ . Эта необратимость процесса аморфизация ↔ кристаллизация, обнаруженная в настоящей работе для фуллерена  $C_{60}$ , отличает его от других углеродных модификаций - графита и алмаза. Отсутствие кристаллического фуллерена при превращениях аморфного фуллерена определяет также главное различие в поведении аморфного и кристаллического фуллерена при термобарическом воздействии - отсутствие в первом случае полимеризованных кристаллических фаз.

При описанных превращениях аморфного фуллерена при термобарическом воздействии существенно увеличивается микротвердость, но при этом она ниже микротвердости полимеризованных фаз, аморфного графита и аморфного алмаза, образующихся при превращении кристаллического фуллерена.

**ГЛАВА 4** содержит результаты исследований взаимодействия аморфного фуллерена  $C_{60}$  с металлами в ММК на железной основе: с железом (при температурах 800-1150 °С и давлении 70 МПа) и аустенитным железоникелевым сплавом (при температурах 600-1100°С и давлении 2, 4,5 и 8 ГПа). В результате спекания получали компактные образцы диаметром 5-10 мм и толщиной около 2 мм.

#### *Железо – аморфные фуллерены*

Дифракционная картина исходного порошка железа соответствовала объёмно-центрированной кристаллической решетке  $\alpha$ -Fe с параметром,  $a=2,860$  Å. Размер частиц железного порошка составил около 200-250 мкм. Смесь порошков Fe-(a- $C_{60}$ ) получали в результате перемешивания a- $C_{60}$  с железными гранулами с концентрациями 5, 50, 95 ат. % Fe в активаторе из твердосплавного карбида вольфрама.

При взаимодействии аморфного фуллерена с железом при спекании происходит насыщение железа углеродом с образованием неравновесных структур: малоуглеродистого мартенсита (феррита) с высокоуглеродистым аустенитом, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали (рис. 4, *а*). Основные особенности этих структур заключаются в аномальной устойчивости присутствующего в них аустенита, сильным различием в содержании углерода в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах и пересыщении феррита углеродом.

Если судить по микрофотографиям, фаза, дающая линии феррита, имеет или форму относительно равноосных зерен (образец Fe-5 ат.% C после спекания при 1000°С), типичных для феррита, или форму мартенситных игл (образец Fe-5 ат.% C после спекания при 1150°С и образец Fe-50 ат.% C после спекания при 1000°С). Углеродная фаза – аморфный фуллерен, после спекания, претерпевает фазовый переход в аморфный графит с высокой твердостью (рис. 4, *б*).

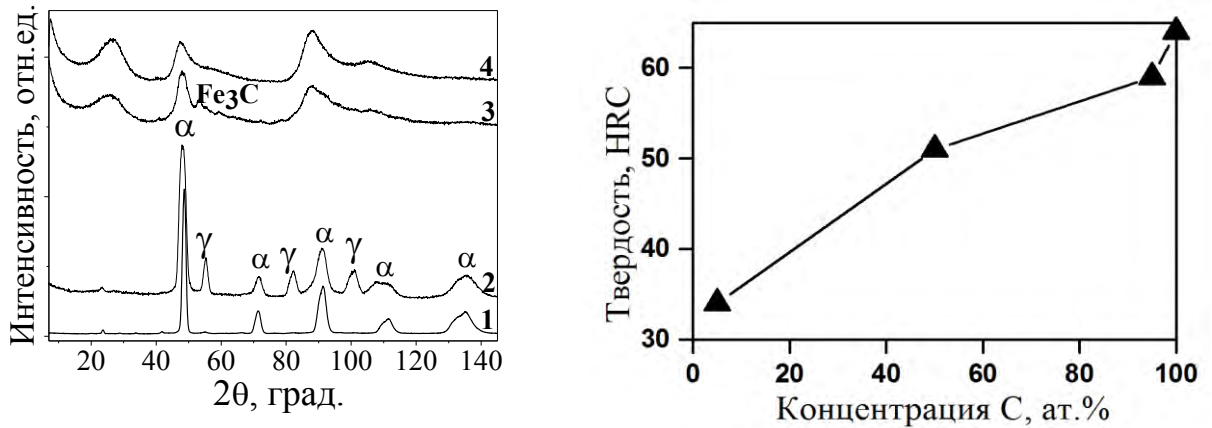


Рисунок 4 – Нейтронограммы композитов Fe-C с аморфным фуллереном после спекания при температуре 1000 °С (а): 1,2,3 – с 95, 50, 5 ат.% Fe, 4 - без железа соответственно, влияние количества углерода на твердость спеченного при 1000°С (б) композита Fe- аморфный фуллерен

В образцах с малым содержанием Fe (5 ат.%) образуется типичная структура ледебурита. Мартенсит был в образцах, в которых наблюдался также аустенит. То, что линии  $\alpha$ -Fe не расщепляются при появлении мартенсита, говорит, что этот мартенсит – малоуглеродистый [4]. Оценка концентрации углерода по периодам решетки феррита (или мартенсита) [5] и аустенита [6, 7] дает около 0,2 масс.% C для феррита (или мартенсита), при равновесной концентрации C до 0,02 %, и около 1-1,2 масс.% C для аустенита, при равновесной концентрации C до 2%. Количество аустенита, по результатам обработки нейтронограмм и рентгенограмм с помощью программ FullProf, составляет 10-15% в композитах с 5 ат.% C и достигает почти 40% в композитах с 50 ат.% C. При «обработке холодом» (охлаждение в жидком азоте) аустенит исчезает.

Таким образом, при взаимодействии аморфного фуллерена с железом происходит насыщение железа углеродом с образованием неравновесных структур, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали. Основные особенности этих структур заключаются в аномальной устойчивости присутствующего в них аустенита и сильным различием в содержании углерода в



остаточном аустените и мартенсите. Строение металлической компоненты ММК определяется полиморфными превращениями насыщенного углеродом аустенита. В то же время углеродная фаза – аморфный фуллерен – претерпевает фазовый переход в аморфный графит с высокой твердостью.

Полученные результаты показывают, что взаимодействие железа с наноразмерной (аморфной) фазой углерода приводит к образованию неравновесных фаз, так, что можно предположить, что неизвестная пока наноразмерная диаграмма состояний Fe-C отличается от классической.

*Аустенитный железоникелевый сплав – аморфные фуллерены*

Описанные в предыдущем разделе эксперименты по взаимодействию фуллерена с железом показали, что структура получаемого композиционного материала определяется как взаимодействием фуллерена с металлом при высоких температурах при спекании, так и полиморфными превращениями насыщенного углеродом аустенита при последующем охлаждении. Для разделения этих двух процессов – растворения углерода в железе и полиморфных превращений – было исследовано взаимодействие с аморфным фуллереном аустенитного железоникелевого сплава, в котором отсутствуют полиморфные превращения.

Был выплавлен аустенитный сплав Fe с 33,2 масс.% Ni и из прутка была нарезана тонкая стружка, которая измельчалась в порошок до размера частиц около 200 мкм в шаровой мельнице. Этот порошок смешивали с 25 ат.% a-C<sub>60</sub> и затем перемешивали в активаторе из твердосплавного карбида вольфрама. Металлический сплав имел ГЦК кристаллическую структуру.

Было показано, что между аморфным C<sub>60</sub> и аустенитным сплавом при высоких температурах и давлениях возникает сильное взаимодействие, что приводит к насыщению углеродом сплава и образованию карбида (легированного цементита) (Fe, Ni)<sub>3</sub>C при сохранении гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической структуры сплава. Количество растворенного углерода оценивали по увеличению периода решетки аустенита, а изменение количества карбида определяли по относительной интенсивности перекрывающихся линий (311) и (132). 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, что связано с близостью удельных объемов цементита и аустенита.

Обнаружен барический эффект: количество растворенного углерода (увеличение периода решетки аустенита  $\Delta a$ ) уменьшается при повышении давления от 2 до 8 ГПа, что связано с увеличением объема при растворении углерода по типу внедрения. При отжиге порошка в вакуумной печи увеличение периода решетки аустенита намного меньше из-за слабого контакта частиц фуллерена и сплава.

Типичные кривые наноиндентирования углеродных и металлических компонентов показаны на рис.5, *а*. 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 можно наблюдать значительное барическое влияние (рис.5, *б*), а именно, микро- и нанотвердость почти в три раза меньше после спекания при 8 ГПа по сравнению со спеканием при 2 ГПа. Разница в микро- и нанотвердости Fe-Ni сплава может быть связана с возникновением мартенситного превращения в процессе наноиндентирования. 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, и мартенситного превращения не происходит.

Свойства углеродной фазы не показывают такой четкой зависимости от температуры и давления, как в случае с металлической компонентой. 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 компоненты на основе металла. Упругое восстановление при наноиндентировании углеродной фазы составляет около 20-50%, что значительно выше, чем упругое восстановление металлической компоненты (5-20 %, Рис. 5, *а*).

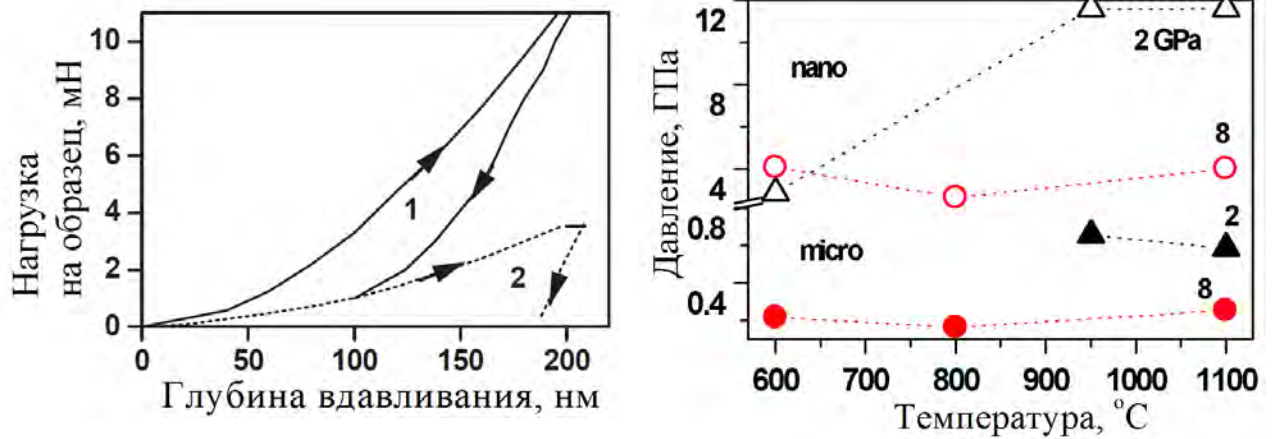
*a**б*

Рисунок 5 – Кривые наноиндентирования после спекания при 2 ГПа и 600 °С:

(1) – углеродная компонента; (2) – металл (*a*) и изменение микротвердости (нижние кривые) и нанотвердости (верхние кривые) металлической компоненты композита после спекания (*б*)

В целом показано, что аморфный фуллерен после спекания превращается в фазы и структуры более твердые и упругие, чем металлическая компонента, и может являться хорошей упрочняющей составляющей металл-матричных композитов.

**ГЛАВА 5** Результаты, приведенные выше, показывают, что в процессах взаимодействия фуллерена с железом и сплавом большую роль играют высокая растворимость углерода в аустените и полиморфные превращения. В этой главе описаны результаты взаимодействия фуллеренов с алюминием, практически не растворяющим углерод и не имеющим полиморфизма. В ней представлены результаты исследования взаимодействия аморфного и кристаллического фуллерена  $C_{60}$  с алюминием (при температурах 500-630 °С и давлении 70 МПа) и с алюминиевым сплавом Д16 (при температурах 200-1100 °С и давлении 2 и 8 ГПа).

#### *Алюминий – аморфные фуллерены*

Алюминиевый порошок получали путем истирания алмазным надфилем на воздухе пластинок Al (технической чистоты). Размер частиц составил примерно 300 мкм. Полученный порошок смешивали с 20 масс.%  $a-C_{60}$  в размольном

стакане из твердосплавного карбида вольфрама. Для сравнения были изготовлены также композиты с кристаллическим  $C_{60}$  и графитом.

При спекании алюминия с 20 масс.% аморфного или кристаллического фуллерена  $C_{60}$  на дифракционном спектре не обнаруживаются существенных изменений: сохраняются гало или линии аморфного или кристаллического фуллерена, линии алюминия не уширяются и не смещаются, не обнаруживаются линии карбида  $Al_4C_3$ . Иными словами, взаимодействие алюминия и фуллерена сводится к образованию связей между зернами металла и углеродной фазы без фазовых превращений.

Несмотря на отсутствие изменений фазового состава, при выбранных режимах спекания возникает достаточно прочное сцепление частиц углеродной фазы и алюминия, и плотность композита близка к теоретической, так, что упрочнение алюминиевой матрицы в отсутствии фазовых превращений и растворения углерода обусловлено наличием и свойствами углеродной добавки.

#### *Алюминиевый сплав Д16 – аморфные фуллерены*

Пруток сплава дуралюмин, марки Д16, диаметром 20 мм промышленного производства (4,17 Cu, 1,32 Mg и 0,61 Mn, масс.%, основа Al) в исходном состоянии после прокатки был превращен, путем сверления, в стружку, потом в шаровой мельнице – в порошок. Этот порошок смешивали в активаторе шаровой мельницы с порошками аморфного или кристаллического фуллерена (20 масс.%). На нейтронограммах наблюдаются две четкие области: углеродная (максимумы кристаллического или гало аморфного фуллерена  $C_{60}$ ) при малых дифракционных углах  $2\theta < 40^\circ$  и металлическая – пики ГЦК твердого раствора алюминия – при больших углах. На дифракционных спектрах практически не видны линии хорошо известных интерметаллидных фаз:  $Al_2Cu$  ( $\theta$ -фаза) и  $Al_2CuMg$  (S-фаза) и промежуточных фаз на их основе. 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, и все сводится в основном к

«диффузионной сварке» углеродной и металлической частей, в результате чего образуется сплошной композиционный материал.

В аморфном фуллерене происходит уменьшение высоты гало, в кристаллическом - размытие дальних пиков и значительное уменьшение периода ГЦК решетки, что свидетельствует о полимеризации.

Как и следовало ожидать, характер взаимодействия фуллерена  $C_{60}$  с алюминием и алюминиевым сплавом принципиально отличается от его взаимодействия с железом и сплавом: в первом случае металлическая и фуллереновая составляющие почти не влияют друг на друга, тогда как во втором случае взаимодействие фуллерена с металлом существенно изменяет структуру и свойства последнего. Изучение структурного поведения аморфных углеродных фаз и взаимодействия с металлами открывает возможность дальнейших исследований по созданию новых перспективных материалов.

### ***Выводы***

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.

*Основное содержание работы изложено в следующих статьях:*

[1] **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.

[2] 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.

[3] **Borisova P.A.**, Agafonov S. S., Glazkov V. P., D'yakonova N. P., and Somenkov V. A. / Polymorphous transition in amorphous fullerites  $C_{70}$  // Crystallogr. Rep. – 2011. – Vol.56. – №7. – P. 1123-1125.

[4] **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.

[5] **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.

[6] **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.

[7] **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. – Vol. 83. – P. 104–108.

[8] 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. – Vol. 427. – P. 166–174.

[9] **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. – Vol. 656. – P. 383–388.

[10] 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. – Т.7 – №1 – P.226–233.

### Список цитируемой литературы

1. Безмельницын В.Н. Фуллерены в растворах / В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь // Успехи физических наук – 1998. – Т. 168 – № 11 – С.1195-1220.

2. Агафонов С.С. Полиаморфный переход в аморфных фуллеренах / С.С. Агафонов, В.П. Глазков, И.Ф. Кокин, В.А. Соменков // Физика твердого тела – 2010. – Т. 52 – Вып.6. – С.1245-1247.

3. Brazhkin V.V. Hard and superhard carbon phases synthesized from fullerites under pressure / V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin // Journal of Superhard Materials – 2012. – V. 34 – № 6 – P.400-423.
4. Курдюмов Г.В. Превращения в железе и сталях / Г. В. Курдюмов, Л. М. Утевский, Р. И. Энтин – Наука, М. – 1977. – С.238.
5. Cheng L. Lattice changes of iron-carbon martensite on aging at room temperature / L. Cheng, N.M. Van der Pers, A. Böttger, T.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer // Metallurgical Transactions A – 1991. – V. 22 – № 9 – P.1957-1967.
6. Ridley N. Lattice parameters of Fe-C austenites at room temperature / N. Ridley, H. Stuart, L. Zwell // Trans Met Soc AIME – 1969. – V. 245 – № 8 – P.1834-1836.
7. Ridley N. Partial molar volumes from high-temperature lattice parameters of iron-carbon austenites / N. Ridley, H. Stuart // Metal Science – 1970. – V. 4 – № 1 – P.219-222.