

6. Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponosov Yu.S., Ralchenko V.G., Konov V.I., Goshchitskii B.N. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. N 3. P. 033204 (4).
7. Ralchenko V.G., Karkin A.E., Khomich A.V., Poklonski N.A., Vlasov I.I., Khomich A.A., Shiryaev A.A., Popovich A.F., Klokov A.Yu., Sharkov A.I., Aminev D.F., Poklonskaya O.N., Gorbachuk N.I. Structure, optical, electrical, thermal and acoustic properties of neutron irradiated CVD diamonds. // Materials of 4-th International Conference "Radiation interaction with material and its use in technologies". Kaunas: Technologiya. 2012. P. 342-345.
8. Вавилов В.С., Гиппиус А.А., Конорова Е.А. Электронные и оптические процессы в алмазе. М.: Наука. 1985. 120 с.;  
Vavilov V.S., Gippius A.A., Konorova E.A. Electronic and Optical Processes in Diamond. M.: Nauka. 1985. 120 p. (in Russian).
9. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin: Springer. 2001. 502 p.
10. Nistor S.V., Stefan M., Ralchenko V., Khomich A., Schoemaker D. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 12. P. 8741-8748.
11. Ralchenko V., Nistor L., Pleuler E., Khomich A., Vlasov I., Khmel'nitskii R. // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. N 10. P. 1964-1970.
12. Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Ralchenko V.G., Vlasov I.I., Konov V.I., Khomich A.V., Khmel'nitskii R.A., Trushin A.S. // Phys. Status Solidi A. 2008. V. 205. N 9. P. 2226-2232.
13. Collins A.T. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 14. P. 2641-2650.
14. Gippius A.A., Khmel'nitsky R.A., Dravin V.A., and Khomich A.V. // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. N 3-7. P. 538-541.
15. Gippius A.A., Khmel'nitsky R.A., Dravin V.A., and Khomich A.V. // Physica B: Condens. Matter. 2001. V. 308-310. P. 573-576.
16. Khomich A.V., Khmel'nitskii R.A., Khomich A.A., Poklonski N.A., Ralchenko V.G., Vlasov I.I., Trushin A.S., Karkin A.E., Lapchuk N.M., Poklonskaya O.N. Study of radiation induced defects in microwave plasma CVD polycrystalline diamond films. // Materials of 4-th International Conference "Radiation interaction with material and its use in technologies". Kaunas: Technologiya. 2012. P. 338-341.
17. Neu E., Steinmetz D., Riedrich-Möller J., Gsell S., Fischer M., Schreck M., Becher C. // New J. Phys. 2011. V. 13. N 2. P. 025012 (21).
18. Basov A.A., Rahn M., Pärs M., Vlasov I.I., Sildos I., Bolshakov A.P., Golubev V.G., Ralchenko V.G. // Phys. Status Solidi A. 2009. V. 206. N 9. P. 2009-2011.
19. Hainschwang T., Respinger A., Notari F., Hartmann H.J., Günthard C. // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. N 10. P. 1223-1234.
20. Fritsch E., Scarratt K., Collins A.T. // New Diamond Science and Technology. Mater. Res. Soc. Int. Conf. Proc., ed. R. Messier. Pittsburg. PA (1991) P. 671-676.

УДК 621.762.2

В.С. Урбанович\*, Д.В. Куис\*\*, Г.П. Окатова\*\*, Н.А. Свидунувич\*\*,  
В.М. Ойченко\*\*\*, Л.В. Баран\*\*\*\*

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАНОУГЛЕРОДА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ТОНКУЮ СТРУКТУРУ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ

(\*ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,  
\*\*Белорусский государственный технологический университет,  
\*\*\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
\*\*\*\*Белорусский государственный университет)  
e-mail: urban@ifftp.bas-net.by, root@bstu.unibel.by, brlv@mail.ru

*Показано, что методом термобарической обработки экстрагированной фуллереновой сажи, после исчерпывающей экстракции из нее фуллеренов и добавления 10 % железа под высоким давлением, получен высокотвердый углеродный аморфно-нанокристаллический композит C-10%Fe с дисперсностью нанокристаллитов 2,5-14,5 нм в аморфной матрице, с микротвердостью включений сверхтвердой фазы до 107 ГПа, фазы "основа" – до 21,6 ГПа и плотностью 2,14-2,18 г/см<sup>3</sup>.*

**Ключевые слова:** нанокристаллиты, фуллерены, термобарическая обработка, нанокристаллиты, стеклообразный углерод

В течение нескольких последних лет авторами проведены работы в направлении поиска путей создания новых материалов на основе железа с использованием нанокристаллитов

[1]. Было показано, что в условиях спекания под высоким давлением (4-5 ГПа), при температурах 950-1200°C в нанокристаллите на основе железа с добавками нанокристаллитов углерода образование сверх-

твердой углеродной фазы происходит не только из фуллеренов, но и из других, более дешевых нанодисперсных углеродных материалов – фуллерен-содержащей сажи ( $C_{fc}$ ), многостенных нанотрубок (МНТ), фуллереновой черни. В результате было сделано предположение о ведущем влиянии на образование "сверхтвердой углеродной фазы" в композитах Fe-C дисперсности наноуглеродного компонента и технологии спекания материала.

При исследовании полученных нанокомпозитов состава Fe-3...10 масс.% C был установлен ряд характерных структурных особенностей и отличительных свойств сверхтвердой углеродной фазы серого цвета.

Во-первых:

– все образцы содержат четыре модификации данной фазы: 1 - связующая серая фаза "основа", с микротвердостью до 78 ГПа, которая хорошо шлифуется и полируется; 2 - "камневидная" серая фаза со сглаженным рельефом и микротвердостью более 30 ГПа, без следов шлифования-полирования, отпечатки индентора почти не видны; 3 - серая фаза с рельефом "зигзаг", "волнистым" без следов шлифования-полирования с микротвердостью до 80-89 ГПа, отпечатки индентора почти не видны; 4 - "гладкая темно-серая фаза" с огранкой или округлая, с микротвердостью до 36-64 ГПа, которая хорошо шлифуется и полируется;

– при измерении микротвердости углеродной серой фазы имеется ряд трудностей: многие отпечатки индентора не обнаруживаются, слабо видны, имеют сколы и микротрещины; в других случаях вместо обычных прямоугольных отпечатков видны изображения "светящихся оптических крестов", или тонко очерченных перекрестий "+" на месте диагоналей, без рельефа, или с очень слабо выраженным рельефом; при этом контуров отпечатков нет, так как это следы восстановившихся отпечатков индентора, поэтому они и не видны, что свидетельствует о высокой упругости материала; по размерам крестообразных "+" изображений отпечатков часто и определялась величина микротвердости; на части замеров были получены очень высокие значения – до 98 ГПа.

Такое поведение согласуется с данными [2] об абсолютной хрупкости материалов, которые в силу особенностей химической связи и сложности кристаллической структуры не претерпевают пластической деформации ни в какой форме даже при напряжениях, близких к теоретической прочности на отрыв. К материалам этой категории относятся вещества с прочной ковалентной связью: алмаз, бор, многие карбиды, кремний, германий и др.

Во-вторых, анализ микроструктуры всех образцов, спеченных с различными добавками нанодисперсного углерода в различных режимах, показал, что главной особенностью серой фазы "основа", выполняющей роль связующей, является плотное заполнение ею пространства между частицами железа, как если бы она находилась при спекании в жидком состоянии (рис. 1).

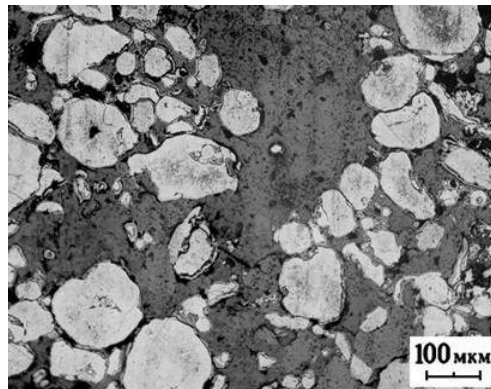


Рис. 1. Морфология серой фазы "основа" в образце 90% Fe-10% масс  $C_{fc}$

Fig.1. The morphology of gray phase "basis" in the sample of 90wt.%Fe-10 wt.% fullerene-containing ( $C_{fs}$ ) soot

На основании анализа полученных результатов было сделано предположение, что в наших условиях консолидации нанокристаллического углерода при термобарической обработке под высоким давлением появление жидкой фазы может быть обусловлено смещением границ раздела графит – жидкость – пар – алмаз на фазовой диаграмме углерода в область более низких давлений и температур в соответствии с известной закономерностью, что с увеличением дисперсности кристаллитов происходит снижение температуры фазовых превращений [3].

В результате анализа полученных структурных данных и известных закономерностей нами была предложена идея создания нового композита – C-Fe с преобладанием сверхтвердой углеродной фазы на основе наноуглерода и обратным соотношением компонентов железа и углерода.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сверхтвердого композита на основе наноуглерода использовался высокоэнергетический метод консолидации порошковых материалов – термобарический под высоким давлением.

В качестве исходных использовались нанопорошок экстрагированной фуллереновой сажи ( $C_{эfc}$ ) и микропорошок карбонильного железа с размером частиц 5-100 мкм в соотношении 90 масс.%  $C_{эfc}$  : 10 масс.% Fe.

В качестве наноуглеродного компонента использовалась экстрагированная фуллереновая сажа ( $C_{эфс}$ ) после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов из продукта электродугового испарения графита (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), рис. 2.

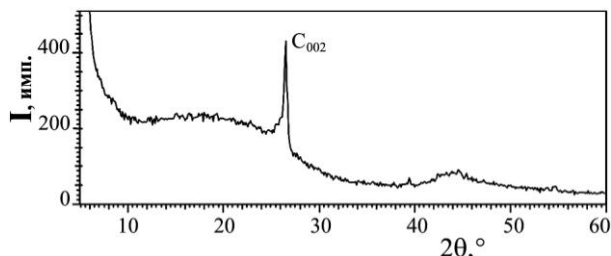


Рис. 2. Дифрактограмма фуллереновой сажи  $C_{эфс}$  с "аморфным гало" и линией графита  $C_{002}$   
Fig. 2. X-ray diffraction of  $C_{эфс}$  with "amorphous halo" and graphite  $C_{002}$  line

Прессованные заготовки в виде дисков диаметром 11 мм и высотой 5 мм спекали при давлении 4 ГПа и температурах 1100-1500 °С в устройстве высокого давления типа наковальни с углублениями со ступенчатой рабочей поверхностью [4]. Задание и контроль параметров процесса спекания производились с помощью контроллера спекания КС-5 [5].

Образцы Эфс-15...18 нанокompозита  $C_{эфс}$ -10 масс. % Fe спекались при температурах 1200 °С (Эфс-15) и 1500 °С (Эфс-16...18), время спекания составляло, соответственно, 120, 120, 43 и 30 с.

Полученные образцы исследовались методами световой (СМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа EDX, измерения микротвердости.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование в световом микроскопе спеченных образцов показало, что микроструктура нанокompозита С-10% Fe представляет собой сплошную сверхтвердую углеродную фазу серого цвета, содержащую ряд ее модификаций различных оттенков и морфологии (рис.3). При этом в спеченных образцах нанокompозита отсутствует зеренная структура, что характерно для аморфного состояния. Полученный высокотвердый углеродный нанокompозит является суперлегким – его удельный вес находится в пределах 2,14÷2,18 г/см<sup>3</sup>.

Микроструктура образцов нанокompозита С-10%Fe состоит из серой фазы 3-х модификаций [6]: 1 – серая фаза "основа" в подавляющем количестве (рис. 3) находится при спекании в квазижидком состоянии, микротвердость – до 21,6 ГПа, 2 – включения сверхтвердых частиц с релье-

фами "зигзаг" и "зигзаг крапчатый", без следов шлифования, полирования, с различной морфологией поверхности и микротвердостью до 107 ГПа; 3 – "гладкая темно-серая" фаза с огранкой или округлая, с микротвердостью до 36 ГПа. Встречаются также выделения белого цвета (до 2-3%) – это частицы на основе Fe с высокой для Fe микротвердостью – 9,2... 10,8 ГПа.

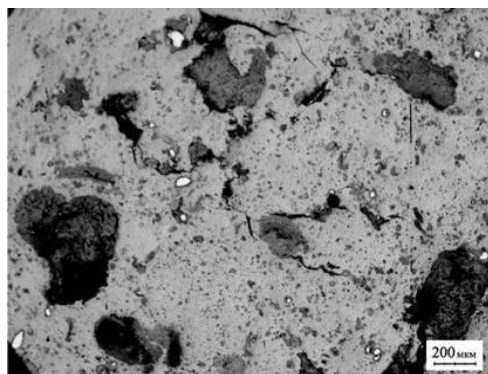


Рис.3. Микроструктура образца Эфс-17 из шихты  $C_{эфс}$  -10 масс.% Fe  
Fig. 3. Microstructure of sample of fullerene-extracted soot (Efs-17) from the charge  $C_{эфс}$  -10 wt. % Fe

Исследованием нанокompозита С-10%Fe в СЭМ установлен ряд характерных структурных особенностей серой фазы [6]:

- поверхность сверхтвердых частиц с рельефами "зигзаг", "крапчатый", "зигзаг крапчатый" оказалась составленной из сросшихся в разной степени "шаровидных" частиц разной морфологии и размеров (рис. 4) в зависимости от температуры и времени спекания; при низком разрешении светового микроскопа такой рельеф создает характерные "зигзаги" и "крапчатость";

- в публикации [7] приведены модели стеклоглерода, состоящие из графитоподобных  $sp^2$ -фрагментов и из фуллереноподобных  $sp^2$ -фрагментов; согласно одной из моделей стеклоглерод имеет глобулярную структуру; вид поверхности частиц серой фазы с рельефом, названным нами "зигзаг крапчатый", очень похож на одну из этих моделей стеклоглерода; термин "глобулярная" вполне характеризует структуру поверхности частиц с рельефом "зигзаг крапчатый", особенно при исследовании в сканирующем электронном микроскопе, где наблюдались "шаровидные" частицы (рис.4); это и позволяет термин "шаровидные" заменить термином "глобулярные";

- каждая из "глобул" с повышением микроскопического разрешения оказывается состоящей, в свою очередь, из еще более дисперсных "глобул", спаянных между собой, с образованием прочной "малиновидной" структуры; элементный микроанализ показал, что

сверхтвердые частицы с "глобулярным" рельефом состоят из углерода – С [6];

- вид связующей серой фазы "основа" в изломе (СЭМ) почти гладкий, характерный для стеклообразного полностью аморфного, некристаллического углерода [6], дифракция рентгеновских лучей которого показывает только "аморфное гало" [8]; это согласуется также с тем, что поверхность разрушения аморфных материалов при растяжении гладкая [2];

- серая фаза "основа" состоит из углерода с включениями железа от 1,8 до 7-10 масс.%, что близко к заложенному в шихту количеству – 10% Fe, распределено железо достаточно равномерно в виде дисперсных частиц различного размера [6];

- анализ строения частиц белого цвета на основе Fe [6] показал, что частицы железного порошка являются катализаторами зарождения сверхтвердой фазы: это убедительно иллюстрируется микроструктурой – серая фаза покрывает их, образуя твердый каркас; в продольном изломе обнаружено, что частицы Fe располагаются в центре больших частиц сверхтвердой фазы;

- микротвердость серой фазы с рельефом "зигзаг" и "зигзаг крапчатый" в образцах Эфс-15, 16, 17, 18 составляет, соответственно, 31,5 (1 Н), 81 (0,5 Н), 107 (5 Н) и 26,8 (0,25 Н) ГПа. В скобках указана величина нагрузки.



Рис. 4. Фрактограмма частиц серой фазы с рельефом "зигзаг крапчатый". Образец Эфс-17, СЭМ

Fig. 4. Fractograph of gray phase particles with a relief "zigzag spotted". Sample Efs-17, SEM

Анализ результатов рентгенодифрактометрического исследования нанокompозита С-10% Fe с преобладанием нанокompозитной фазы показал:

- на дифрактограммах образцов нанокompозита С-10%Fe, состоящего на ~90% из сверхтвердой углеродной серой фазы в интервале углов  $2\theta \approx 18...32^\circ$  имеются самые интенсивные размытые линии спектров сложного профиля с сильной асимметрией со стороны больших углов (рис. 5); с ними по положению совпадает "гало" нанокompозита Fe-10%С [1, 6];

- разложение профиля дифрактограмм на отдельные линии-синглеты 1, 2, 3 (рис. 5) показало, что в нем содержится несколько наложенных рентгеновских линий с широкими, размытыми пиками – "аморфные гало" (рис. 5, линии 2, 3) с центрами тяжести, располагающимися в интервале, соответствующем межплоскостным расстояниям  $d=3.4-3.6 \text{ \AA}$ , характерном для сверхупругих и твердых углеродных частиц, как показано авторами [9];

- расчет параметров тонкой структуры, проведенный по положению и полуширине линий-синглетов образцов Эфс-15...18 с применением программы [10] показал, что размер кристаллитов практически углеродного нанокompозита находится в пределах 1,4...16,3 нм;

- согласно [11, 12], фаза с размерами кристаллитов 1,3...2,0 нм является аморфной; такое строение имеет сверхтвердая серая фаза "основа" со стеклообразным рельефом в образцах Эфс-15, 17, 18 [6];

- фаза с размером кристаллитов 2,5...14,5 нм является нанокристаллической; она представлена сверхтвердыми частицами с глобулярным рельефом во всех образцах Эфс-15...18 (рис. 4);

- линия-синглет 1 (рис. 5), приходится на основной пик (002) графита, идентифицированного при фазовом анализе несколькими карточками картотеки JCPDS [13]; однако в микроструктуре образцов нанодисперсного композита  $C_{\text{эфс}}-10\% \text{ Fe}$  нет признаков присутствия графита, который наблюдался в модельных образцах с графитом, полученных в нашей работе [1].

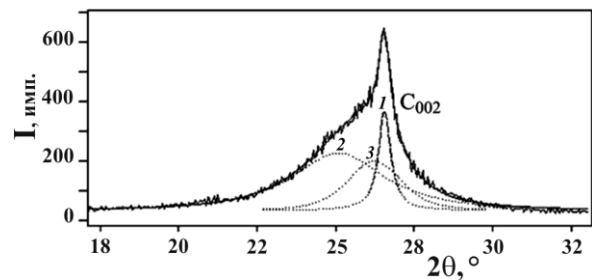


Рис. 5. Дифрактограмма образца Эфс-15 с разложением профиля на синглеты

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the sample Efs-15 with profile deconvolution on singlets

Полученные результаты представляют интерес в связи с публикацией учеными из Геофизической Лаборатории Карнеги (США) о новой аллотропной форме супертвердого углерода – аморфном алмазе [14], имеющем потенциальное преимущество перед обычным алмазом – его твердость является изотропной – то есть одинаковой во всех направлениях. Твердость же обычного алмаза зависит от направления в кристаллической решетке.

## ВЫВОДЫ

Методом термобарической обработки не содержащей фуллеренов экстрагированной фуллереновой сажи (после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов) с добавлением 10 % железа под высоким давлением получен высокопрочный углеродный аморфно-нанокристаллический композит с дисперсностью нанокристаллитов 2,5-14,5 нм в аморфной матрице, с микротвердостью включений сверхтвердой фазы до 107 ГПа, фазы "основа" – до 21,6 ГПа и плотностью 2,14-2,18 г/см<sup>3</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Окатова Г.П., Свидуневич Н.А., Куйс Д.В., Урбанович В.С., Ойченко В.М., Корженевский А.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90-99;  
**Okatova G.P., Svidunovich N.A., Kuis D.V., Urbanovich V.S., Oiychenko V.M., Korzhenevskiy A.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 90-99 (in Russian).
2. Разрушение. Т. 7. Ч. 1. Неорганические материалы. / Под ред. Г. Либовиц. Перевод с англ. М.: Мир. 1976. 640 с.;  
Destruction. V. 7. Part 1. Inorganic materials. / Ed. G. Libovits. Transl. from Engl. M.: Mir. 1976. 640 p. (in Russian).
3. **Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н.** Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат. 1984. 224 с.;  
**Morokhov I.D., Trusov L.I., Lapovok V.N.** Physical phenomena in ultradisperse media. M.: Energoatomizdat. 1984. 224 p. (in Russian)
4. **Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Кучинский В.М.** // Весці АНБ. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1994. № 1. С. 42-45;  
**Mazurenko A.M., Urbanovich V.S., Kuchinskiy V.M.** // Proc. National Acad. Sci. Belarus. Phys-Tech. Sci. 1994. N 1. P. 42-45 (in Russian).
5. **Urbanovich V.S., Shkatulo G.G.** // Powder Metall. Met. Ceram. 2003. V. 42. N 1-2. P. 19-23.
6. **Урбанович В.С., Куйс Д.В., Окатова Г.П., Свидуневич Н.А., Ойченко В.М., Баран Л.В.** // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 500-510;  
**Urbanovich V.S., Kuis D.V., Okatova G.P., Svidunovich N.A., Oiychenko V.M., Baran L.V.** // Abstr. of 8<sup>th</sup> Int. Conf. «Carbon: Fundamental Problems of Science, Materials Science, Technology». Troitsk: Trovant. 2012. P. 500-510 (in Russian).
7. **Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л.** Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование. Научн. изд. УрО РАН. 2008. 165 с.;  
**Belenkov V.A., Ivanovskaya V.V., Ivanovskiy A.L.** Hybrid nanodiamonds and related carbon materials. Computer simulation. Sci. edition UrD RAS. 2008. 165 p. (in Russian).  
[www.2spi.com/catalog/mounts/vitreous.php](http://www.2spi.com/catalog/mounts/vitreous.php).
8. **Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А.** // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5-6. С. 150-157;  
**Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Blinov V.M., Bulienkov N.A.** // Rossiyskie nanotekhnologii. 2008. V. 3. N 5-6. P. 150-157 (in Russian).
10. **Протасова Н.А.** Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов. Дис. ... к.т.н. М.: Всеросс. институт авиационных материалов. 20 с. 1993;  
**Protasova N.A.** X-ray diffraction study of the fine structure of single crystal blades from nickel alloys. Dissertation for candidate degree on technical sciences. M.: ARIAM. 1993 20 p. (in Russian).
11. **Гусев А.И.** // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 1. С. 65-82;  
**Gusev A.I.** // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1998. V. 168. N 1. P. 65-82 (in Russian).
12. **Григорянц А.И., Сафонов А.Н.** Методы поверхностной лазерной обработки. Кн. 3. М.: Высш. школа. 1987. 191 с.;  
**Grigoryants A.I., Safonov A.N.** Methods of surface laser treatment. Book 3. M.: Vysshaya shkola. 1987. 191 p. (in Russian).
13. Powder Diffraction File PDF-2 Data Base (Sets 1-52 plus 65 plus 70-89). International Center for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273 U.S.A. Release 2002 PDF-2.
14. <http://www.carnegiescience.edu>.