

УДК 621.762:661.666

О. П. Черногорова¹, Е. И. Дроздова¹, кандидаты техн. наук;
Н. А. Бульенков², докт. техн. наук

¹Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН,
г. Москва, Россия

²Институт физической химии РАН, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ

The synthesis of superhard phases (SHP) from fullerenes $C_{60}+C_{70}$ mixed with metal powders occurs at a relatively low pressure (3-5 GPa) and allows one to obtain large SHP particles (up to 0.5 mm) with a rather perfect aperiodic structure. The examination of the SHP structure by high-resolution electron microscopy showed the presence of locally ordered zones with a pseudohexagonal structure, although these particles are X-ray amorphous. Such structure can be considered as the nanocomposite formed by the zones of almost crystalline structure (approximants) with the intermediate regions of less ordered structure. The structures of such crystalline approximants were modeled by the method of modular design. A version of such approximants has a hexagonal lattice, and all C_{60} molecules are joined by sp^3 bonds only along the fivefold symmetry axes.

Введение

Превращения фуллеритов (молекулярных кристаллов фуллеренов) под давлением представляют значительный интерес, так как они приводят к получению твердых и сверхтвердых углеродных фаз. В большом числе работ, посвященных этой теме, в целом установлено, что при относительно низких температурах (в области стабильности фуллерита, т. е. до 800 °С), давление приводит к полимеризации фуллеритов. Согласно модели [1] полимеризация происходит по реакции [2+2] циклоприсоединения, при которой пара молекул соединяется ковалентными связями по двойной оси с переходом соответствующих 4 атомов в sp^3 состояние. Для полимеризованных состояний характерно наличие достаточно отчетливых, хотя и уширенных пиков на рентгеновских дифрактограммах и спектрах комбинационного рассеяния. Для широкого ряда продуктов превращения фуллеритов под давлением характерны широкие размытые «горбы» на рентгеновских и рамановских спектрах. Такие фазы принято относить к аморфным. Как в кристаллическом, так и в аморфном классах можно выделить «чистые» атомные состояния, в которых структурными единицами являются атом углерода и «чистые» молекулярные состояния в виде молекул C_{60} а также промежуточные полимолекулярные состояния, в которых структурными единицами являются ассоциаты молекул C_{60} . В работе [2] отмечено, что атомные структуры (графит, алмаз, аморфный углерод) образуются при температурах выше предела термической стабильности фуллерена C_{60} (1073 К), который слабо зависит от давления. В ряде работ высказано мнение, что аморфные состояния имеют структуру ближнего порядка, основной структурной единицей которого также является молекула C_{60} , а не отдельные атомы углерода, как в аморфных алмазоподобных пленках. В таких материалах, полученных при давлениях свыше 13 ГПа и температурах свыше 1000 °С, достигается ультравысокая твердость (~200 ГПа) и высокая плотность (3,2 г/см³) [3]. При более низких давлениях (примерно до 10–11 ГПа) получают разупорядоченные нанокристаллические графитоподобные (sp^2) фазы, имеющие плотность 1,9–2,3 г/см³ и твердость до 40 ГПа [4]. Структура этих фаз состоит из нанокристаллитов (кластеров размером 1,5–3 нм) с графитоподобной упаковкой атомов и типичным размером ~30 Å. Существует корреляция их взаимной ориентации на расстояниях более микронных, хотя структура является разупорядоченной, без трансляционной симметрии. Она формируется путем диф-

фузионного разрушения сфер и образования ковалентных связей. Близкие по свойствам углеродные фазы (плотность – $1,9 \text{ г/см}^3$; твердость 4000 кг/мм^2) получены и исследованы М.Е. Козловым совместно с другими исследователями под давлением 3 ГПа при 700°C в алюминии [5]. Обнаружена мезоскопическая структура, состоящая из сферических нанокластеров размером до 6 нм, которые ковалентно связаны между собой. Атомная структура нанокластеров содержит пятичленные кольца, которые, в свою очередь, вводят кривизну в графеновую решетку. В связи с присутствием пятичленных колец можно предположить, что связь носит неплоский sp^2 характер, который может коррелировать с наблюдаемой существенной твердостью.

Таким образом, несмотря на большое число работ, посвященных изучению структуры синтезированных из фуллеритов сверхтвердых углеродных материалов, остается нерешенным вопрос, сохраняются ли в них молекулы фуллеренов. Ни рентгеноструктурный анализ, ни различные спектральные методы не могут дать однозначного ответа на этот вопрос в случае аперриодического строения фаз. Развитие различных методов структурного моделирования позволяет надеяться, что их применение выявит потенциальные возможности структуры сверхтвердых фаз как в виде обычных алмазоподобных аморфных частиц, так и в виде аперриодических структур на основе фуллеренов C_{60} .

Настоящая работа была направлена на экспериментальное изучение структуры и свойств, а также моделирование структуры сверхтвердых углеродных частиц, полученных из фуллеритов в смеси с порошками металлов под давлением, с целью разработки новых материалов, содержащих в структуре сверхтвердые нанокompозитные углеродные частицы.

Материалы и методы их исследования

Образцы композиционных материалов на основе железа, кобальта, меди и циркония, содержащие до 10 % (по весу) фуллеритов C_{60} , C_{70} , $C_{60}+C_{70}$, были изготовлены на гидравлическом прессе ДО–138 с усилием 630 т в стандартных камерах высокого квазигидростатического давления, используемых для синтеза сверхтвердых материалов.

Фазовый состав исходных смесей фуллеренов изучен на рентгеновском дифрактометре КАРД-6. Проведено исследование осадков и выполнен фазовый анализ КМ в железной матрице.

Электронно-микроскопическое исследование экстрагированных из композитов углеродных частиц проведено на электронном микроскопе JEM–200СХ с ускоряющим напряжением 200 кВ в режиме трансмиссии с высоким разрешением по специально разработанной методике исследования таких объектов.

Структура и свойства сверхтвердой углеродной фазы, синтезированной из фуллеренов в смеси с порошками металлов

Частицы сверхтвердой углеродной фазы (СТФ) (рис. 1, а) размером 2–500 мкм были синтезированы из фуллеритов $C_{60}+C_{70}$ в смеси с металлическими порошками (Fe, Ni, Co, Cu, Ti, Zr и др.) под квазигидростатическим давлением при температурах выше 1000°C [6]. Частицы STF имеют твердость до 40 ГПа и плотность $1,8\text{--}2,0 \text{ г/см}^3$ в зависимости от условий синтеза. Работоспособность сверхтвердых углеродных частиц как армирующего компонента чрезвычайно износостойких металлических композитов, компактирование которых происходит под давлением одновременно с синтезом частиц, показана в [7]. Структура этих частиц является рентгеноаморфной. На дифракционном спектре наблюдается размытый максимум со средним значением, соответствующим $3,44 \text{ \AA}$ (см. рис. 1, б). Применение различных спектральных методов исследования не дало однозначной картины строения STF. Исследование по электронно-микроскопическим изображениям высокого разрешения показало наличие упорядоченных областей с различным псевдогексагональным строением и закономерной системой контрастных линий. В целом такая структура напоминает упорядоченные квазик-

ристаллические структуры, а не алмазоподобные аморфные структуры (рис. 2). Расстояния между этими линиями колеблются от 3,4 до 4 Å.

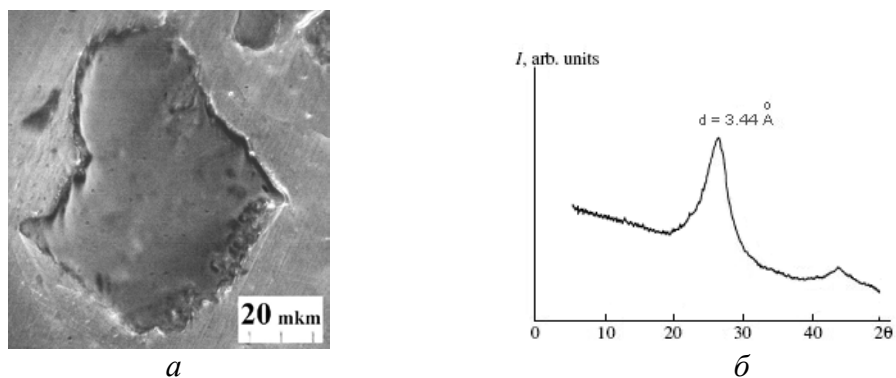


Рис. 1. Форма частицы СТФ, синтезированной под давлением из смеси ($C_{60}+C_{70}$) в металлической матрице(а); рентгеновский диффракционный спектр рентгеноаморфной структуры частиц СТФ ($Cu K\alpha$ излучение) (б).

Таким образом, хотя полученные экспериментальные данные не дают однозначного ответа на вопрос о строении аperiodических сверхтвердых фаз и не показывают, какие структурные единицы (отдельные атомы углерода или молекулы C_{60}) их образуют, однако эту системную совокупность можно использовать для определения ориентиров, необходимых при создании моделей структур СТФ. Высокая твердость (~ 40 ГПа) СТФ свидетельствует о преимущественной роли тетраэдрических sp^3 связей в образовании трехмерных структур. Измеренная низкая плотность ($1,8-2,0 \text{ г/см}^3$) СТФ позволяет предположить, что в структуре СТФ сохраняются молекулы C_{60} . Важным экспериментальным результатом является тот факт, что при использованных параметрах синтеза из чистых C_{60} СТФ не образуется: высокая твердость реализуется только при наличии в смеси не менее 15 % C_{70} . Это позволяет предположить, что сферические молекулы C_{60} при условиях синтеза стабильны, а несферические молекулы C_{70} разрушаются и являются источником «свободных» атомов углерода, необходимых для связи C_{60} в твердую фазу.

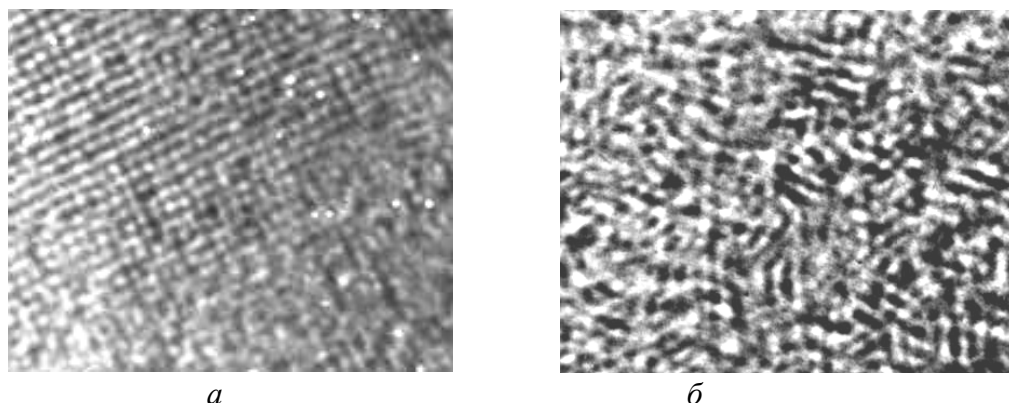


Рис. 2. Структура исходного фуллерита (ГЦК, ось [001]) (а) и «аморфной» сверхтвердой фазы (б) (высокорастворяющая электронная микроскопия).

Экспериментальные данные, полученные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, показали наличие регулярно встречающихся локальных областей с псевдогексагональным квазикристаллическим строением и областей с периодическим, но криволинейным слоистым строением (расстояние между слоями 3,3–4,0 Å) между этими локальными областями с упорядоченным строением. Следовательно, структуры из фуллеренов C_{60} , связанных между собой sp^3 связями через промежуточные «свободные» атомы углерода,

можно моделировать в виде не изначально аperiodических структур, а нанокристаллов их аппроксимантов.

Моделирование твердой углеродной фазы, синтезированной из фуллеренов в присутствии металла

Для моделирования сверхтвердых фаз, полученных из фуллеритов, был выбран метод модульного дизайна, предполагающий трехмерную полимеризацию фуллеренов C_{60} из их унитарных блоков. В качестве такого строительного блока взят кластер, в котором фуллерены C_{60} как квазиатомы соединяются между собой только по направлениям их пятерных осей sp^3 связями через промежуточные одиночные атомы углерода, что позволило создать модели трехмерных структур кластеров.

Важной особенностью образования кластеров фуллеренов C_{60} , связанных sp^3 связями через пять атомов углерода, которые не связаны между собой, является то, что они образуют почти правильные тетраэдры $[C_{60}]_4$. Кроме того, возможно образование модуля в виде тригональной бипирамиды из двух тетраэдров $[C_{60}]_5$, соединенных по общей грани при использовании той же схемы полимеризации C_{60} . Теоретическая плотность структуры этого кристаллического аппроксиманта равна $1,933 \text{ г/см}^3$.

На рис. 3 показаны модели (а) димера, (б) тримера, (в) тетрамера и (г) двух тетраэдров $\{[C_{60}]_4\}_2$, соединенных по общей вершине.

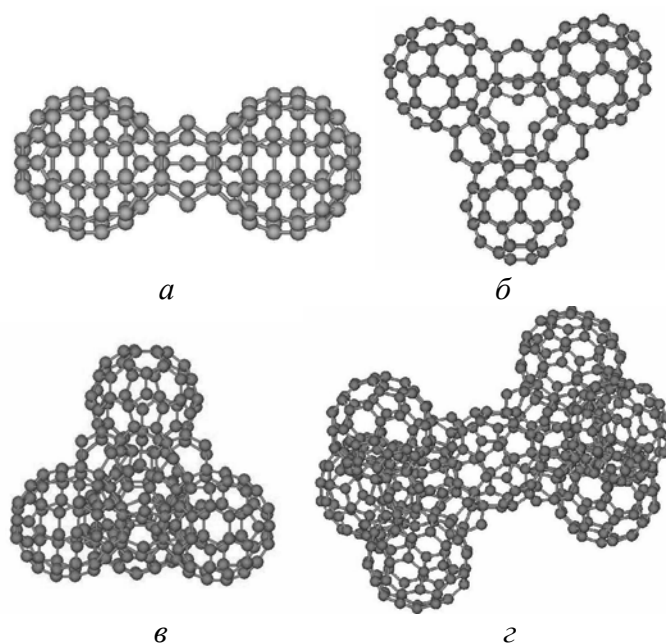


Рис. 3. Последовательные этапы полимеризации фуллеренов C_{60} : димер (а), тример (б), тетрамер (в) и комплекс $(C_{60})_7$ (г), состоящий из двух тетраэдров, соединенных по общей вершине (построения с помощью программы HYPERCHEM).

На основании результатов моделирования и сопоставления проекций моделей с электронно-микроскопическими изображениями структуры (рис. 4) можно предположить, что при синтезе происходит трехмерная полимеризация фуллеренов C_{60} через одиночные атомы углерода, связывающие пентациклы, при которой сохраняется сферическая форма фуллеренов.

Созданная модель структуры кристаллических аппроксимантов перспективна для дальнейшего решения проблемы изучения кооперативного механизма твердофазной трехмерной полимеризации фуллеренов C_{60} в кристаллической матрице частиц исходного фуллерита C_{60} с ГЦК структурой. В случае реализации этого механизма аperiodическую структуру СТФ можно рассматривать как нанокомпозит, состоящий из аппроксимантов, когерентно

соединенных менее упорядоченными областями, состоящими из тех же самых структурных инвариантов.

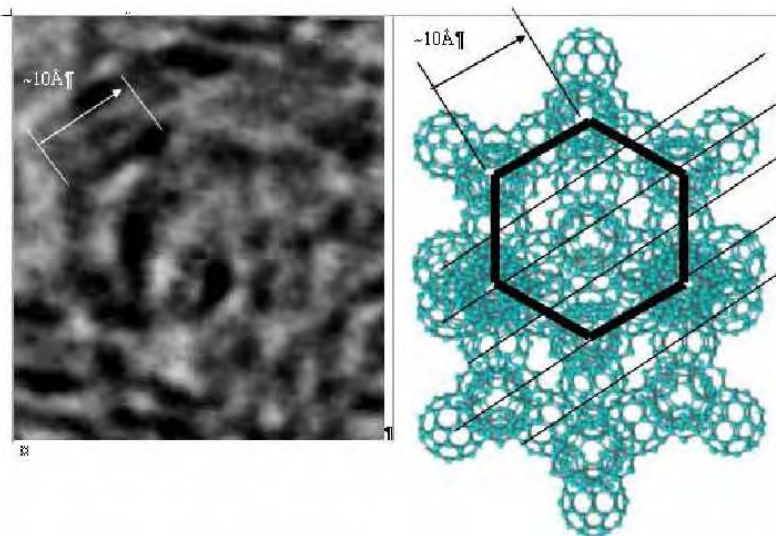


Рис. 4. Сопоставление структуры сверхтвёрдого углерода (ВРЭМ) и проекции модели на плоскость [100] исходного фуллерита.

Выводы

1. Синтез сверхтвёрдой углеродной фазы ($HV = 40$ ГПа) из фуллеренов $C_{60}+C_{70}$ в смеси с порошками металлов под давлением 3–5 ГПа при температурах выше 1000 °С позволяет получить крупные частицы (до 0,5 мм) с весьма совершенной аperiodической структурой. Такие частицы имеют плотность 1,8–2,0 г/см³ и являются рентгеноаморфными.
2. Изучение строения частиц СТФ методом электронной микроскопии высокого разрешения показало наличие в них локально упорядоченных областей с псевдогексагональным строением. Такую структуру можно рассматривать как наноккомпозит, состоящий из участков с почти кристаллическим строением (аппроксимантов) и прослоек с менее упорядоченной структурой, состоящих из тех же самых структурных инвариантов, между которыми нет различимых границ.
3. Моделирование структур кристаллических аппроксимантов проводилось методом модульного дизайна. На основании результатов моделирования и сопоставления проекций моделей с электронно-микроскопическими изображениями структуры сделано предположение о том, что при синтезе происходит трехмерная полимеризация фуллеренов C_{60} через одиночные атомы углерода, связывающие пентациклы, при которой сохраняется практически сферическая форма фуллеренов. Результаты моделирования согласуются с полученными экспериментальными данными.

Литература

1. Rao A. M., Zhou P. Photoinduced polymerization of solid C_{60} films // Science. – 1993. – **259**, № 5097. – P. 955–957.
2. Давыдов В. А., Кашеварова Л. С., Рахманина А. В., и др. Индуцированная давлением поликонденсация фуллерена $C\{60\}$ // Письма в ЖЭТФ. – 1996. – **63**, №10. – С. 778–783.
3. Blank V. D., Serebryanaya N. R., Dubitsky G. A., et al. Polymerization and phase diagram of solid C_{60} after high-pressure-high-temperature treatment // Phys. Lett. A. – 1998. – **248**. – P. 415–422.

4. Tat'yanin E. V., Lyapin A. G, Mukhamadiarov V. V., et al. Mechanism of formation of the superhard disordered graphite-like phase from fullerite C₆₀ under pressure // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – **17**. – P. 249–256.
5. Kozlov M.E., Hirabayashi M., Nozaki K., et al. Superhard form of carbon obtained from C₆₀ at moderate pressure // Synthetic metals. – 1995– **70**. – P. 1411–1412.
6. Tchernogorova O. P., Drozdova E. I., Bannykh O. A., et al. Wear Resistance of Metallic Composites with Diamond-Like Carbon Particles // Russian Metallurgy (Metally). – 2003. – № 2. – P. 174–178.

Поступила 21.06.2006 г.