

УДК 533.951:548.33

**А. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун, В. В. Ярош,
Н. И. Боримчук, А. И. Даниленко,
В. Б. Зелявский** (г. Киев)

Фазовые превращения сажи при высокотемпературном ударном сжатии

Представлены исследования превращения сажи в алмаз и аморфную углеродную фазу с промежуточной плотностью ($2,9 \text{ г/см}^3$) при высокотемпературном ударном сжатии (20—32 ГПа, 2500—3500 К). Определены условия сжатия, обеспечивающие максимальный выход этих фаз. Закономерности превращений проанализированы в предположении, что аморфная фаза является промежуточной структурой на пути превращения турбостратного углерода в алмаз.

Ключевые слова: фазовые превращения, высокие давления, ударное сжатие, сажа, аморфный углерод, алмаз.

Под действием достаточно высоких давлений ударного сжатия турбостратные структуры углерода испытывают превращения с образованием алмаза и аморфной фазы $S_{\text{ам}}$, имеющей плотность $2,9 \pm 0,2 \text{ г/см}^3$, промежуточную между плотностями графита и алмаза [1—3]. В настоящей работе впервые исследовано влияние условий ударного сжатия на развитие этих фазовых превращений в саже.

Фазовые превращения сажи осуществляли в условиях высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС), основанного на использовании добавок с большей сжимаемостью и меньшей удельной теплоемкостью, чем сажа, что обеспечивало дополнительный ее нагрев при сжатии и быстрое охлаждение продуктов сжатия при разгрузке [4, 5]. В качестве добавки использовали порошок КС1, который смешивали с порошком сажи в различных соотношениях. Смеси порошков размалывали с ацетоном в течение двух часов в планетарной мельнице и просушивали, после чего помещали в кольцевой зазор цилиндрической ампулы сохранения, конструкция которой описана в [5]. Давление ударного сжатия $p_{\text{уд}}$ варьировали, используя взрывчатые вещества с различными параметрами детонации. Было проведено две серии взрывных экспериментов. Эксперименты с различным количеством добавки КС1 проводили при давлении 32 ГПа, содержание КС1 изменяли от 70 до 90 % (по массе); температура ударного сжатия $T_{\text{уд}}$ при этом изменялась от 2500 до 3500 К. Во второй серии экспериментов, проведенных при различных (от 20 до 32 ГПа) давлениях, постоянным было содержание КС1 в смеси. Методика расчета $p_{\text{уд}}$ и $T_{\text{уд}}$ изложена в [5]. Во всех экспериментах исходная относительная плотность порошковых смесей составляла 35 % от теоретической. Для оценки воспроизводимости результатов при каждом условии сжатия проводили не менее двух взрывных экспериментов.

Продукты ударного сжатия, отмытые от КС1, исследовали методом количественного рентгенофазового анализа, а затем подвергали обогащению для

удаления остаточной графитоподобной фазы. Обогащение проводили с помощью обработки в расплаве щелочей с нитратами.

Рентгеновские съемки образцов проводили на дифрактометре HZG-4A в медном фильтрованном излучении. Порошки без связки помещали в объектодержатель, который закрывали тонкой фторопластовой пленкой. Толщина порошкового образца и его насыпная плотность, а также режим получения рентгенограмм были одинаковыми для всех исследованных образцов и эталона, в том числе исходной сажи и эталонного алмаза, что позволило определять фазовый состав продуктов ударного сжатия по отношению интенсивностей одной и той же линии на различных рентгенограммах. Суммарную объемную долю плотных фаз ($C_{ам}$ и алмаза) в образцах до обогащения определяли как $V_{пл} = 100 - V_r = (1 - I_{002} / I_{002}^0) \cdot 100 \%$, где V_r — объемное содержание непревратившейся графитоподобной фазы (ГФ), I_{002} и I_{002}^0 — интегральные интенсивности линии 002 ГФ от ударно сжатого образца и исходной сажи соответственно. Объемные доли аморфной фазы ($V_{ам}$) и алмаза (V_a) в обогащенных образцах определяли подобным способом с помощью измерений интенсивности линии 311 алмаза на рентгенограммах мелкокристаллического порошка марки АСМ-1/0 и обогащенных порошков.

В качестве исходного образца для сжатия использовали порошок сажи марки ПМ-15. Порошок имел удельную поверхность $60 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержал менее 1 % примесей (Si, S, K, Na, Cl). По данным просвечивающей электронной микроскопии порошок состоял из сферических частиц диаметром от 10 до 50 нм, на темнопольных изображениях в рефлексах 002 высвечивались субструктурные фрагменты по краям частиц (рис. 1, а, б). Микроэлектроннограммы сажи содержали размытые кольца 002, 10 и 11, кольца hkl отсутствовали (см. рис. 1, в), что свидетельствует о двумерной (турбостратной) структуре исходного порошка. Об этом же свидетельствует и рентгеновская дифрактограмма (рис. 2, кривая 1). Межслоевое расстояние составляло 0,352 нм, ширина линии 002— $6,4^\circ$ (CuK α).

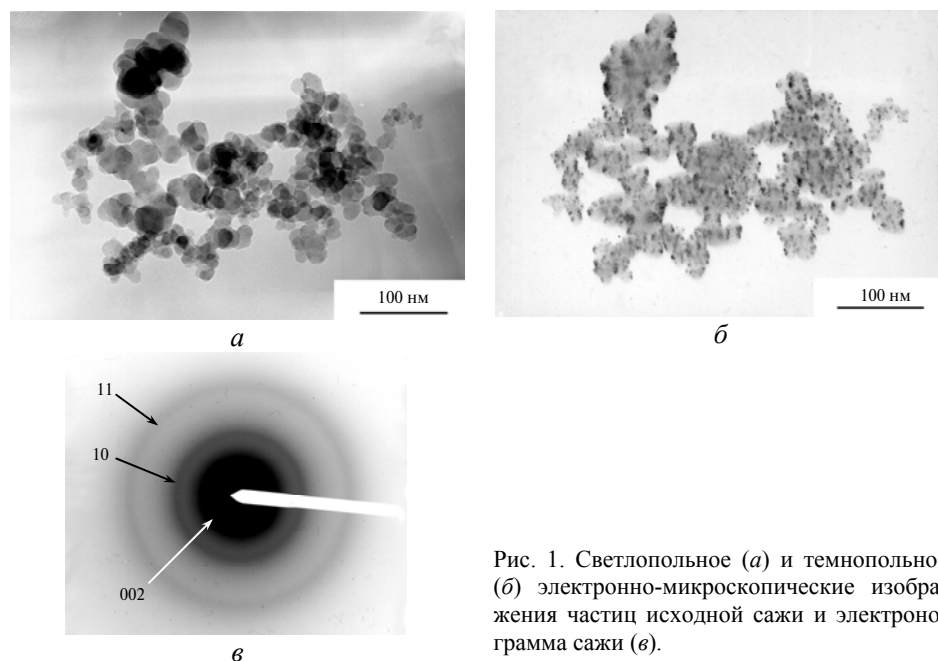


Рис. 1. Светлопольное (а) и темнопольное (б) электронно-микроскопические изображения частиц исходной сажи и электронограмма сажи (в).

В результате проведенных взрывных экспериментов были получены образцы с суммарным содержанием плотных фаз от 10 до 85 % (по объему). Примеры рентгеновских дифрактограмм необогащенных образцов с различным содержанием плотных фаз, а также дифрактограмма исходной сажи приведены на рис. 2. При небольших значениях $V_{пл}$ о присутствии плотных фаз явно свидетельствует только уменьшение интенсивности линии $002_{г}$ (см. рис. 2, кривая 2). При $V_{пл} > 50\%$ (по объему) на дифрактограммах четко проявляется самая сильная линия алмаза 111_a , а также линии 220 и 311 (см. рис. 2, кривая 3).

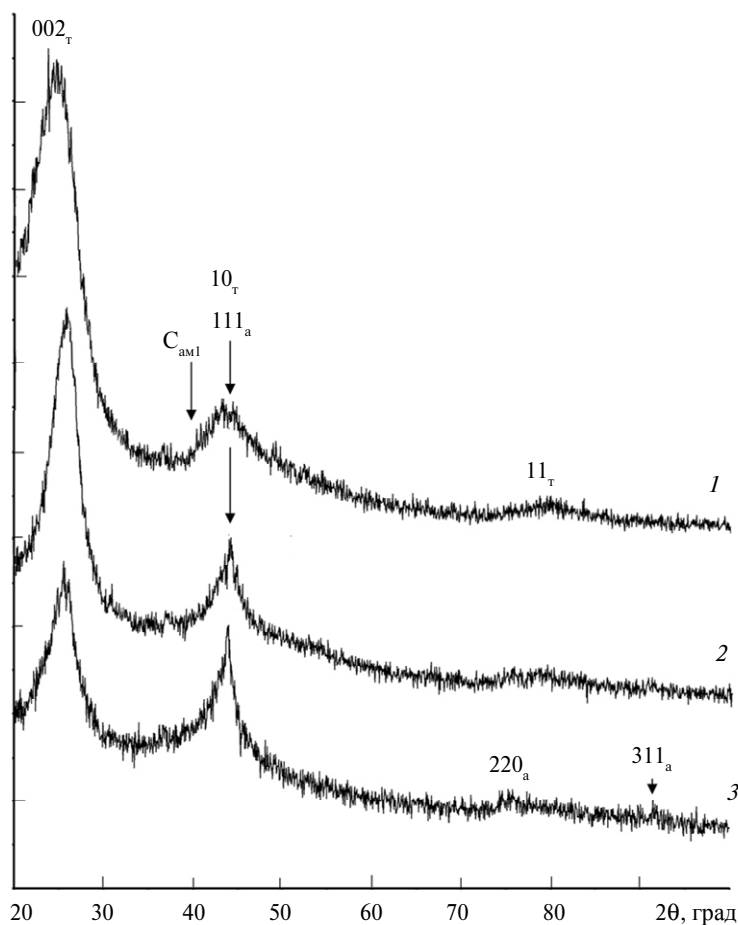


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходной сажи (1) и продуктов ее ударного сжатия с объемным содержанием плотных фаз 20 (2) и 55 (3) %.

На дифрактограммах обогащенных образцов (рис. 3) кроме линий алмаза наблюдаются два размытых гало от $C_{ам}$, первое из которых находится рядом с линией 111_a алмаза (слева от нее), а второе, более слабое — между алмазными линиями 220 и 311 . На некоторых дифрактограммах обогащенных образцов присутствует также очень слабая линия 002 от остаточной графитоподобной фазы.

Результаты определения $V_{пл}$ и $V_{ам}$ в образцах, полученных при различных температурах и постоянном давлении, приведены в табл. 1, а при различных давлениях и одинаковом содержании КС1 — в табл. 2. Как следует из приведенных данных, суммарный выход плотных фаз ($V_{пл} = V_{ам} + V_a$) возрастает с

увеличением температуры и давления ударного сжатия. С увеличением $T_{уд}$ относительное содержание $C_{ам}$ в обогащенном продукте вначале возрастает, а затем падает. При увеличении давления значения $V_{ам}$ монотонно возрастают, а V_a — уменьшаются. Максимальное относительное содержание аморфной фазы в обогащенных образцах составляло 70—75 % (по объему) и было получено при условиях опытов 13 и 24 (см. табл. 1, 2).

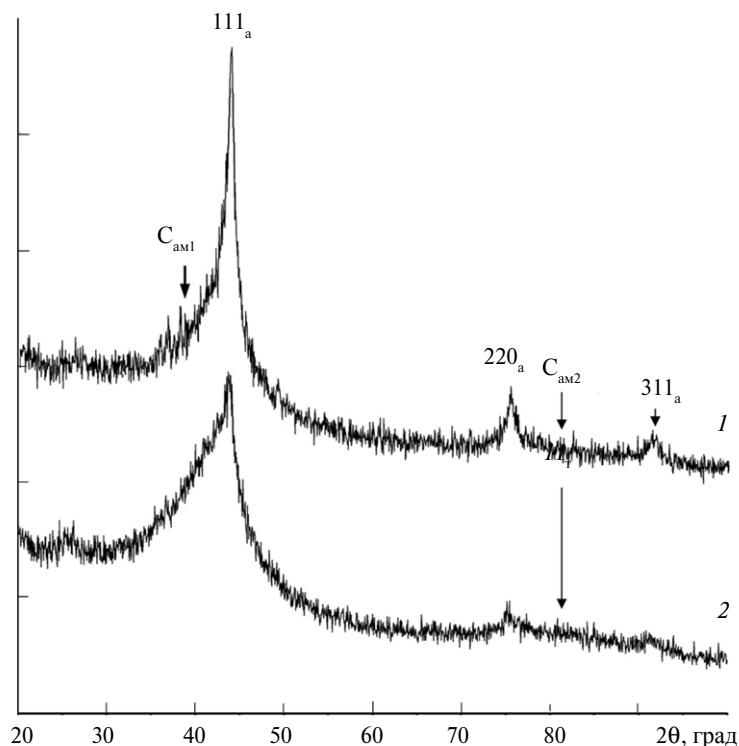


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы обогащенных продуктов ударного сжатия, содержащих 30 (1) и 83 (2) % (по объему) аморфной фазы $C_{ам}$.

Таблица 1. Фазовый состав образцов, полученных при различных температурах ударного сжатия и постоянном давлении 32 ГПа

№ опыта	m , % (по массе) КСI в исходной смеси	$T_{уд}$, К	$V_{пл}$,	$V_{ам}$,	V_a ,
			% (по объему) до обогащения	% (по объему) после обогащения	% (по объему)
11	70	2500	10±2	33±5	67±5
12	75	2800	40±5	60±5	40±5
13	80	3050	55±5	70±10	30±5
14	85	3300	81±2	60±10	40±10
15	90	3500	85±3	35±10	65±10

Данные о величинах $V_{ам}$ и V_a , определенные по рентгенограммам обогащенных образцов, важны для практики синтеза плотных фаз углерода динамическими методами, однако они не отражают скоростей превращения сажи в плотные модификации, поскольку не учитывают количества превращенной

исходной фазы при самом сжатии. Для оценки скоростей превращения сажи в плотные фазы авторы построили зависимости массовых долей плотных фаз в продуктах сжатия от температуры и давления. Эти зависимости показаны на рис. 4. Массовые доли плотных фаз вычисляли из соотношения

$$\zeta_i = m_i/m_0 = V_i \rho_i / (V_{\Gamma} \rho_{\Gamma} + V_{\text{пл}} V_{\text{ам}} \rho_{\text{ам}} + V_{\text{пл}} V_{\text{а}} \rho_{\text{а}}), \quad (1)$$

где m_i — масса образующейся фазы; m_0 — масса исходной сажи; ρ_i — плотность фаз. Авторы полагают, что величины ζ_i характеризуют процессы образования плотных фаз только при ударном сжатии, а возможные обратные превращения на величины ζ_i не влияют благодаря высоким скоростям закалки [6]. Как видно из рис. 4, а, зависимость массовой доли исходной сажи, превратившейся в аморфную фазу $\zeta_{\text{ам}}$, имеет максимум при некоторой температуре ударного сжатия, а доля образовавшегося алмаза $\zeta_{\text{а}}$ с ростом $T_{\text{уд}}$ монотонно возрастает. На рис. 4, а представлена также зависимость абсолютного выхода аморфной фазы $M_{\text{ам}}$ от $T_{\text{уд}}$, построенная с учетом того, что содержание сажи в исходной смеси уменьшается при увеличении содержания добавки КСІ. Эта зависимость, так же как зависимость $\zeta_{\text{ам}}$ от $T_{\text{уд}}$, проходит через максимум, но при меньшей величине $T_{\text{уд}}$.

Таблица 2. Фазовый состав образцов, полученных при различных давлениях ударного сжатия и одинаковом содержании КСІ в исходной смеси (85 % (по массе))

№ опыта	$p_{\text{уд}}$, ГПа	$V_{\text{пл}}$, % (по объему)	$V_{\text{ам}}$, % (по объему)	$V_{\text{а}}$, % (по объему)
		до обогащения	после обогащения	
21	20	10±5	5±2	95±2
22	27	65±5	35±15	65±15
23	29	60±5	45±10	55±10
24	32	80±5	75±10	25±10

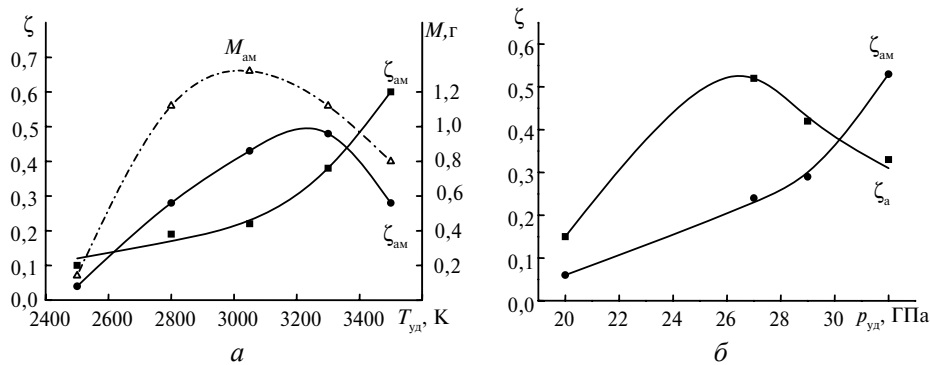


Рис. 4. Зависимости массовых долей аморфной фазы и алмаза ($\zeta_{\text{ам}}$, $\zeta_{\text{а}}$) в продуктах ударного сжатия, а также абсолютного выхода аморфной фазы ($M_{\text{ам}}$) от температуры (а) и давления (б) ударного сжатия.

Основываясь на полученных зависимостях выхода плотных фаз от температуры, обсудим возможные механизмы их образования. Промежуточное значение плотности аморфной фазы дает основание считать, что она является промежуточной структурой на пути превращения сажи в алмаз:



Присутствие $C_{\text{ам}}$ во всех исследованных образцах свидетельствует о том, что скорость первой стадии реакции (2) превышает скорость второй. Предположим, что алмаз образуется только из аморфной фазы, и определим степень превращения аморфной фазы в алмаз как $\zeta_{\text{ам}} = m_a/m_{\text{пл}}$. Сделанные для этого случая расчеты величины ζ_1 показали, что при росте $T_{\text{уд}}$ от 2500 до 3050 К степень превращения уменьшается, что невозможно для термически активируемых превращений (а структурные характеристики аморфной фазы и алмаза однозначно говорят о диффузионном характере превращения, которое должно быть термически активируемым). Авторы рассмотрели также другой вариант, когда образование алмаза происходит двумя путями: часть алмаза образуется из аморфной фазы, а другая часть — непосредственно из сажи. В этом случае оценки величин ζ_i ($\zeta_{a1} = m_{a1}/(m_{\text{пл}} - m_{a1})$, $\zeta_{a2} = m_{a2}/(m_{\text{саж}} - m_{\text{пл}} + m_{a1})$) для двух процессов показывают их рост с температурой (при определенных соотношениях между m_{a1} и m_{a2}). Следовательно, второй вариант более реалистичен для процесса ударного сжатия сажи. Этот вариант превращения позволяет объяснить наблюдаемую зависимость выхода $C_{\text{ам}}$ от температуры (см. рис. 4, а) тем, что только при $T > 3200$ К скорость образования алмаза из $C_{\text{ам}}$ становится выше, чем скорость его образования из сажи.

Зависимости массовой доли плотных фаз в продуктах сжатия от давления приведены на рис. 4, б. Здесь выход аморфной фазы монотонно растет с давлением, а выход алмаза проходит через максимум. Для объяснения этих закономерностей заметим, что рост температуры в использованной схеме ударного сжатия происходит постепенно. Температура близкая к максимальной достигается при подъеме давления до 20—25 ГПа, а дальнейшее сжатие близко к изотермическому [5]. В связи с этим изменение величин ζ_i для $p_{\text{уд}} > 25$ ГПа (см. рис. 4, б) в основном определяется фактором давления. Если рассматривать образование $C_{\text{ам}}$ как некоторое деформационное разупорядочение исходной структуры, то рост доли $C_{\text{ам}}$ в продуктах сжатия с ростом давления представляется вполне закономерным. Уменьшение же доли алмаза при росте давления выше 27 ГПа отражает конкуренцию двух процессов: быстрого образования $C_{\text{ам}}$ и более медленного процесса роста кристаллов алмаза.

Рассмотрим теперь результаты исследования структуры продуктов ударного сжатия.

На рис. 5 приведено темнопольное изображение обогащенного порошка, содержащего 70 % $C_{\text{ам}}$ и 30 % алмаза. Видно, что отдельные частицы обогащенного продукта содержат в основном алмазные зерна, тогда как другие частицы соответствуют аморфной фазе. На микроэлектронограммах от скоплений алмазных зерен наблюдаются сплошные кольца алмаза 111, 220 и 311. Большинство зерен имеют размеры 3—5 нм, а некоторые достигают 30 нм. Большую часть объема образца занимают “бесструктурные” образования, дающие на микроэлектронограммах только гало от $C_{\text{ам}}$, максимумам которых соответствуют значения $S_1 = 29,1 \pm 0,5 \text{ нм}^{-1}$ и $S_2 = 53,4 \pm 1 \text{ нм}^{-1}$, где $S = 4\pi \sin\theta/\lambda$ (для определения S_1 и S_2 в качестве внутреннего эталона были использованы расположенные рядом алмазные зерна).

Для установления атомной структуры аморфной фазы построение функции радиального распределения не представлялось возможным из-за присутствия алмаза во всех исследованных образцах. Поэтому авторы использовали так называемый “метод проб и ошибок”, сравнивая найденные значения S_i со значениями, полученными расчетным путем для тех углеродных структур, плотность которых близка к $C_{\text{ам}}$. Были рассмотрены два вида моделей. Мо-

дель первого вида представляла собой аморфизованную структуру углерода, построенную только на sp^2 связях, ориентированных в трех измерениях, а не в двух, как в графитных слоях. Из описанных в литературе моделей такого вида была выбрана гипотетическая гексагональная структура *H-6* [7, 8] с шестью атомами в элементарной ячейке и расчетной плотностью $3,17 \text{ г/см}^3$. Расчет координационных сфер этой структуры в кристаллическом состоянии и вычисление функций структурного фактора $F(S)$ для различного числа атомов в аморфизованных кластерах были проведены авторами ранее [3]. Модели второго вида представляли собой аморфные углеродные структуры, плотность которых зависит от соотношения долей sp^2 и sp^3 связей, возрастая с увеличением доли связей sp^3 [9]. Подобными структурами обладают напыленные углеродные пленки [10].

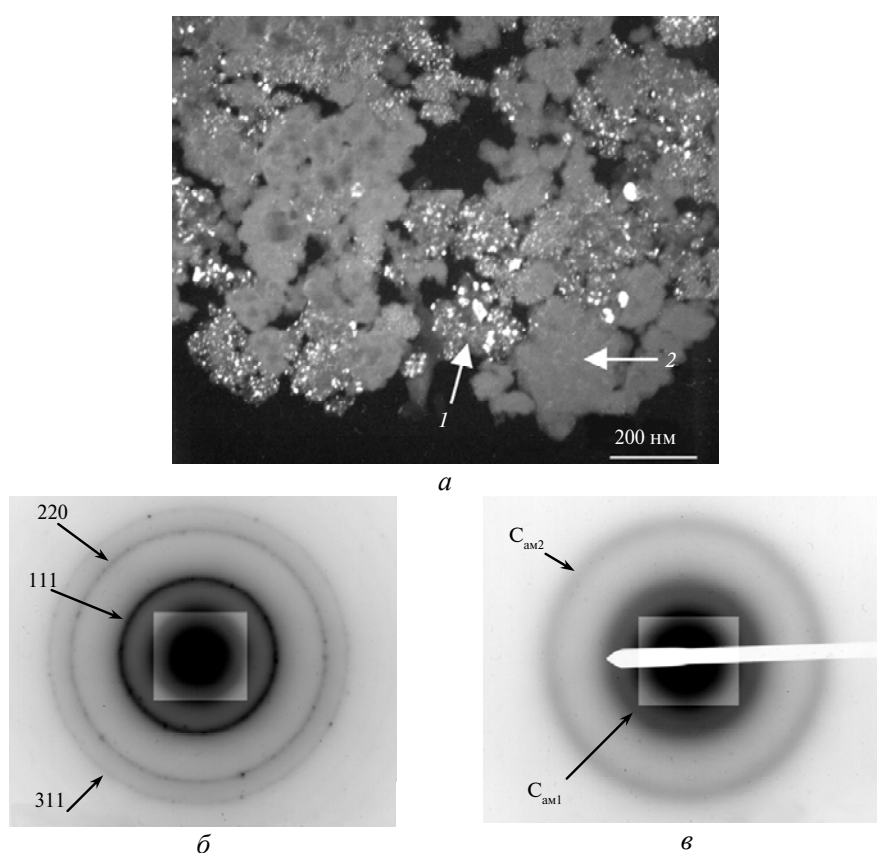


Рис. 5. Темнопольное изображение (а) и электронограммы (б, в) фаз обогащенного порошка, содержащего 70 % (по объему) $C_{ам}$ и 30 % (по объему) алмаза (стрелками 1 и 2 указаны области, от которых получены электронограммы).

В табл. 3 вместе с характеристиками синтезированной в ударных волнах фазы $C_{ам}$ приведены расчетные данные для аморфизованной структуры *H-6* [3], а также экспериментальные данные, полученные методом нейтронографии пленок так называемого “тетраэдрического аморфного углерода” (taC) [10]. Особенностью дифракционных картин от этих структур (так же как и от $C_{ам}$) является отсутствие максимумов в области 002_r ($S_r \approx 18 \text{ нм}^{-1}$). Заметим также, что плотность, указанная для гипотетической структуры *H-6*, соответствует ее

кристаллическому состоянию, а в аморфном она может быть более низкой из-за отсутствия дальнего порядка (как, например, в аморфном алмазе [9]).

Таблица 3. Характеристики аморфных структур углерода

Аморфный углерод	Метод получения	sp^3 , %	ρ , г/см ³	S_1 , нм ⁻¹	S_2 , нм ⁻¹
$C_{ам}$	ударное сжатие		2,9	28,9	53,4
$H-6$	гипотетическая аморфизованная структура	0	< 3,14	28,6	53,2
taC	тонкопленочная технология	84	3,0	30	53

Из сравнения данных, приведенных в табл. 3, следует, что по значениям плотности и характеристикам S_i синтезированной фазы $C_{ам}$ достаточно хорошо соответствуют и аморфизованная структура $H-6$, и структура taC, хотя они принципиально различны: первая из них является трехмерной структурой только sp^2 связей, а вторая содержит большую долю sp^3 связей.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить оптимальные условия ударного сжатия сажи, обеспечивающие максимальный выход алмаза и аморфной фазы углерода, а также установить некоторые важные закономерности образования этих фаз. В дальнейшем для решения вопроса о реальной структуре аморфной фазы необходимо наряду с дифракционными методами исследования использовать спектроскопические методы, позволяющие установить характер гибридизации углеродных орбиталей.

1. Боримчук Н. И., Зелявский В. Б., Курдюмов А. В. и др. Механизм прямых фазовых превращений сажи и угля в алмаз при ударном сжатии // ДАН СССР. — 1991. — **321**, № 1. — С. 95—98.
2. Курдюмов А. В., Островская Н. Ф., Зелявский В. Б. и др. Структурные особенности нанодисперсных алмазов динамического синтеза // Сверхтв. материалы. — 1998. — № 4. — С. 23—29.
3. Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Зелявский В. Б. и др. Структура промежуточной углеродной фазы, образующейся при ударном сжатии ультрадисперсных углеграфитовых материалов // Порошк. металлургия. — 2006. — № 1/2. — С. 104—111.
4. Боримчук Н. И., Курдюмов А. В., Ярош В. В. Закономерности образования плотных модификаций углерода и нитрида бора в условиях ударного сжатия // V Всесоюз. совещ. по детонации, Красноярск, 5—12 авг. 1991 г.: Сб. докл. — Красноярск, 1991. — Т. 1. — С. 43—47.
5. Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии. — Киев: Изд-во Куприянова, 2005. — 192 с.
6. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В., Боримчук Н. И., Ярош В. В. Оценка p , T -условий, реализуемых при высокотемпературном ударном сжатии нитрида бора в цилиндрической ампуле сохранения // Физика и техника высоких давлений. — 2005. — **15**, № 6. — С. 71—83.
7. Tamor M. A., Hass K. C. Hypothetic superhard metal // J. Mater. Res. — 1990. — **5**, N 11. — P. 2273—2276.
8. Liu A. J., Cohen M. L., Hass K. C., Tamer M. A. Structural properties of a three-dimensional all sp^2 phase of carbon // Phys. Rev. B. — 1991. — **43**, N 8. — P. 6742—6745.
9. Beeman D., Silverman J., Lynds R., Andersen M. R. Modeling studies of amorphous carbon // Ibid. — 1984. — **30**, N 2. — P. 870—875.
10. Gilkes K. W. R., Gaskell P. H., Robertson J. Comparison of neutron-scattering data for tetrahedral amorphous carbon with structural models // Ibid. B. — 1995. — **51**, N 18. — P. 12203—12312.

Ин-т проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины

Поступила 25.06.09