

**Овчинникова Ираида Николаевна**

**Закономерности формирования структуры и физико-механических свойств углеродных частиц, синтезированных из фуллеренов для армирования износостойких композиционных материалов.**

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2012 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель: Академик РАН,  
профессор Банных Олег Александрович

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук,  
профессор Капуткина Людмила Михайловна

Кандидат физико-математических наук,  
Буга Сергей Геннадьевич

Ведущая организация Физический Институт имени П.Н. Лебедева  
Российской академии наук (ФИАН)

Защита состоится «24» мая 2012 г. в 14 час. 00 мин.  
на заседании диссертационного совета Д 002.060.01  
Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 49

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке  
ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова  
справки по телефону (499) 135-44-91

Автореферат разослан «            » апреля 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.т.н., профессор



В.М. Блинов

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Последние десятилетия во всех промышленно развитых странах характеризуются усилением внимания к проблемам трения и изнашивания, вредные последствия которых глобальны. Одним из способов повышения износостойкости и улучшения трибологических свойств металлических материалов является введение в металлическую матрицу твердых армирующих частиц. В связи с этим важной научной и технической проблемой является разработка новых армирующих материалов. По современным представлениям, сочетание высокой износостойкости и низкого коэффициента трения обеспечивают материалы, обладающие твердостью и сверхупругостью, в частности, углеродные материалы с фуллереноподобной структурой. Однако такие материалы существуют только в тонких пленках. В настоящее время единственным способом получения объемных сверхупругих и твердых углеродных материалов является обработка фуллеренов высоким давлением при температурах выше порога стабильности фуллереновой молекулы. Поэтому изучение превращения фуллеренов при нагреве под давлением имеет важное значение для создания новых металлических износостойких композиционных материалов.

Успех в исследовании закономерностей формирования структурного состояния сверхупругого твердого углерода во многом определяется оптимальным выбором методов исследования и приборов конкретного назначения. Из применяющихся методов исследования углеродных материалов наиболее эффективным является спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС, в иностранной литературе - рамановской спектроскопии). Она позволяет изучать состав и строение веществ и материалов. По спектрам КРС можно судить и о фазовых переходах, т.к. число и расположение линий спектра определяется молекулярным строением фаз. В качестве преимущества высокоразрешающей конфокальной спектроскопии КРС следует отметить возможность изучать структуру и фазовые переходы в материалах в субмикронном объеме, что позволяет наблюдать самые тонкие молекулярные эффекты.

Изучение закономерностей формирования структурного состояния сверхупругого твердого углерода, обеспечивающего комплекс его физико-механических свойств, позволяет выявлять взаимосвязи структуры и свойств материалов. При этом возможно прогнозирование и управление этими свойствами, что определяет научную и практическую актуальность этого исследования.

### **Цель работы**

Целью данной работы является установление закономерностей формирования структурного состояния углеродного материала, синтезированного из фуллеренов  $C_{60}$  и неразделенной смеси фуллеренов ( $C_{60/70}$ ), обеспечивающего сочетание низкого коэффициента трения и высокой износостойкости.

### **Для этого решали следующие задачи:**

- Исследование процессов формирования структурного состояния углеродного материала, обеспечивающего его сверхупругость и высокую твердость
- Изучение влияния параметров обработки (давление и температура) на структуру и физико-механические свойства углеродных материалов, полученных из фуллеренов.
- Исследование трибологических характеристик и износостойкости композиционных материалов, армированных сверхупругими твердыми углеродными частицами

### **Объекты исследования**

Исследование закономерностей формирования структуры и физико-механических свойств в процессе синтеза углеродных частиц, из фуллеренов под давлением, выполняли на образцах композиционных материалов (КМ) на основе Fe или Co, содержащие 5-10 вес.% фуллеритов  $C_{60}$  или  $C_{60/70}$  (диаметром 5 мм и высотой 4 мм или диаметром 10 мм и высотой 5-6 мм). Также были изучены углеродные образцы диаметром 5 мм и высотой 4 мм, полученные из фуллеритов  $C_{60}$  или  $C_{60/70}$ .

### **Научная новизна работы**

- Установлены закономерности формирования структурного состояния, обеспечивающего уникальное сочетание высокой твердости и сверхупругости объемных углеродных материалов, полученных из фуллеренов под давлением. Показано, что сверхупругое состояние углеродного материала достигается при появлении в структуре графеноподобной углеродной фазы при наличии остаточных полимеризованных фуллеренов. Высокая твердость достигается после полного коллапса фуллереновых молекул.
- Систематические микроструктурные исследования частиц углеродной сверхупругой твердой фазы (СТФ) показали, что в поляризованном свете проявляется наследственная связь микроструктуры СТФ с исходно деформированными кристаллами фуллерита.
- Изучены особенности разрушения СТФ. В полученных из  $C_{60}$  частицах, связи между плоскими поверхностями раздела, унаследованными от исходных деформированных кристаллов, слабее по сравнению с остальным объемом частицы. Полученные из смеси  $C_{60/70}$  частицы показывают типичный для аморфной структуры раковистый излом.
- Изучено влияние параметров термобарической обработки до 8 ГПа на комплекс физико-механических свойств КМ. Выявлены корреляции между твердостью углеродных частиц, трибологическими характеристиками и износостойкостью КМ со структурным состоянием углеродных частиц.
- Армирование частицами СТФ, распределенными по всему объему металлической матрицы, позволяет одновременно повысить износостойкость и снизить коэффициент трения металлических материалов.

### **Практическая значимость работы**

Результаты исследования закономерностей формирования структурного состояния, обеспечивающего сверхупругость и высокую твердость углеродного

материала, полученного из фуллеренов под давлением, являются важными для создания нового класса износостойких композиционных материалов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

- Установленные закономерности влияния условий термобарической обработки на структуру и свойства углеродных фаз.
- Основные закономерности формирования структурного состояния, обеспечивающего сочетание высокой твердости и сверхупругости объемных углеродных материалов, в зависимости от фазового состава и диспертности исходных фуллеритов.
- Корреляция фрактографических особенностей с характеристиками микроструктуры СТФ.
- Повышение износостойкости и улучшение трибологических свойств КМ, обусловленные наличием в структуре КМ армирующих частиц СТФ.

#### **Достоверность научных положений, результатов и выводов**

Достоверность научных положений и выводов подтверждена согласованностью полученных данных с известными современными теоретическими представлениями о превращении фуллеритов под давлением, с результатами других исследований, установленных с помощью других методик и признанием их на российских и международных конференциях.

#### **Личный вклад соискателя**

Соискатель принимал непосредственное участие в обсуждении и постановке задачи и анализе результатов. Все экспериментальные результаты, включенные в диссертацию, получены либо самим соискателем, либо при его непосредственном участии. Анализ полученных результатов и подготовка публикаций выполнена при участии соавторов.

#### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертация соответствует специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния: п. 1 «Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления» и п.3 «Изучение

экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния».

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и библиографии. Диссертация изложена на 154 страницах, содержит 72 рисунка, 17 таблиц и список цитируемой литературы (суммарно 126 пунктов).

### **Апробация работы**

Основные положения работы представлены и обсуждены на следующих научных семинарах и конференциях: Annual World Conference Carbon (2009, Biarritz); NanoteC10 International Conference on Carbon Nanoscience and Nanotechnology (2010, Oxford); X International Conference on "Nanostructured Materials" (2010, Rome); Int. Conf. SMEC 2011 (Study of Matter at Extreme Conditions) (2011, Miami - Belize - Mexico – Miami); Internation Conference “Nanomechanical Testing in Materials Research and Development” (2011, Lanzarote, Spain); Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология (2011, Гомель, Беларусь); One day Conference/School for Young Scientists Diagnostics of Carbon Nanostructures(2009, 2011, г. Санкт-Петербург); XXVIth International winterschool on electronic properties of novel materials (2012, Kirchberg / Tirol – Austria); I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (2008, г. Суздаль); Шестая Международная Конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (2009, г. Троицк); 7-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» (2010, г. Суздаль); IV Всероссийская конференция по наноматериалам (2011, г. Москва); Второй международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech’09 (2009, г. Москва); Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (2009, 2010, 2011, г. Москва).

## Публикации

По теме диссертации опубликовано 32 работы в научных журналах и сборниках трудов конференций и семинаров, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность проблемы, научная новизна и практическая значимость исследования. Также обоснована необходимость применения спектроскопии КРС. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена критическому анализу литературных данных о фазовом составе, структуре и физико-механических свойствах продуктов превращения фуллеренов под давлением в зависимости от условий обработки. Рассмотрены фазовые диаграммы фуллерита  $C_{60}$  в координатах «давление-температура». Обобщены данные о фуллеренах, полученные в разных работах, и выявлены расхождения в них. Особое внимание уделено условиям получения твердого графитоподобного углерода и исследованию его структуры методом спектроскопии КРС. Отмечено, что в опубликованных данных отсутствуют сведения о корреляции между структурой и свойствами углеродных фаз в области температурного порога стабильности фуллереновой молекулы. В качестве аналога твердой графитоподобной фазы, полученной из фуллеренов под давлением, рассмотрены углеродные пленки с фуллереноподобной структурой, их механические свойства, трибологические характеристики и износостойкость. Отмечена перспективность использования сверхупругих твердых материалов для триботехнических целей. На основании обобщения и анализа литературных данных сформулирована важность изучения закономерностей формирования упругого твердого углерода из фуллеренов под давлением, механических свойств, вида разрушения и трибологических характеристик армирующих углеродных частиц для разработки физико-механических основ создания нового класса износостойких металлических композиционных материалов.



**Вторая глава** посвящена описанию объектов и методов исследования.

В работе использовались порошки Fe, Co, фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>60/70</sub>. Порошки карбонильного железа ОСЧ-6.2 и ОСЧ-13-2К имели соответственно размер частиц до 10 и до 100 мкм. Средний размер частиц порошка кобальта (99, 88%) составлял 5-12 мкм. Для армирования КМ использовали порошки: смесь C<sub>60/70</sub> полученная методом электродугового синтеза с последующей экстракцией (Soxhlet) фуллеренов парами кипящего растворителя (толуола) из фуллеренсодержащей сажи производства РНЦ «Курчатовский институт» и C<sub>60</sub> производства Института металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН (Н. Новгород). Размер и морфологические характеристики порошков C<sub>60</sub> и C<sub>60/70</sub> изучали с помощью прибора DiaInspect.OSM, представляющего собой комбинацию оптического микроскопа с видеокамерой и устройством захвата кадра под управлением специального программного обеспечения. Прибор предназначен для автоматизированной диагностики морфометрических характеристик абразивных порошков.

Качественный и количественный фазовый состав экстракта фуллеренов определялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на Хроматографе Cheminert LDC ( USA)

Плотность образцов определяли методом флотации в смесях диiodометан–ацетон в различных концентрациях, который позволяет измерять мелкие частицы массой 1 мг (точность определения плотности  $\pm 0,03 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ).

Микроструктуру КМ изучали на микроскопе Olympus (Olympus GX51), высокоразрешающем растровом двухлучевом электронном микроскопе “Quanta 3D FEG” с разрешением 1,2 нм и высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе TITAN 80-300 (FEI, США), который позволяет достичь разрешения в 0,08 нм.

Углеродные фазы исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра «Ultma 4» фирмы «Rigaku» (излучение CuK $\alpha$ , высокоскоростной детектор «D/teX», программный пакет PDXL, база данных PDF-2).

Идентификацию углеродных фаз, полученных из фуллеренов под давлением, проводили с помощью спектров комбинационного рассеяния света

на высокоразрешающем спектрометре CRM 200 фирмы WITec, оснащенный конфокальной приставкой (лазер - 532 нм, мощность лазера 0,4 mW и 10 mW для полимеризованных фаз и СТФ, соответственно). Размер лазерного пятна в фокусе составлял около 1 мкм. Обработку спектров КРС проводили с помощью программного обеспечения PeakFit и Fityk.

Твердость углеродных фаз измеряли с помощью прибора Nanohadness Tester (Швейцария, нагрузка 5 мг), микротвердомера ПМТ-3 (нагрузка до 200 г), многофункциональной испытательной установки UMT-3МО фирмы CETR (США, нагрузка от 50 до 400 г) и твердомера Виккерса (нагрузка до 20 кг).

Кратковременные трибологические испытания образцов КМ проводили в условиях сухого трения на установке ПРУ-1 (Институт машиноведения РАН) по схеме возвратно-поступательного движения образцов со скоростью 0,16 м/сек по пластине из высокоуглеродистой стали твердостью 55 HRC в течение 30 мин, под нагрузкой 50 Н и 500 Н. Испытывали образцы на многофункциональной испытательной установке UMT-3МО фирмы CETR по схеме кругового движения со скоростью 300 мм/сек в течение 2 час по контртелу из стали твердостью 62 HRC под нагрузкой 50 Н. Поверхность образцов после трибологических испытаний исследовали с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4. Испытания на абразивную изнашиваемость проводились на многофункциональной испытательной установке UMT-3МО фирмы CETR по свежему следу под нагрузкой 50 Н с линейной скоростью 1800 мм/мин по абразиву зернистостью 18 мкм. Общий путь составлял 9 м.

**В третьей главе** приведены результаты исследования кристаллической структуры и фазового состава порошков фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{60/70}$ .

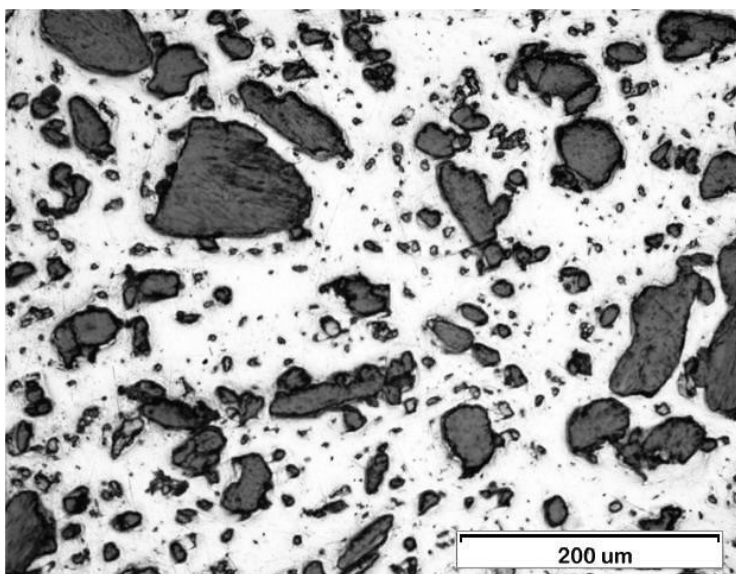
В качестве модельного материала использовался поликристаллический порошок  $C_{60}$ , содержащий 99.98%  $C_{60}$ , 0.01%  $C_{70}$ , 0.01% других углеродных соединений. Структурные исследования показали, что исходные фуллериты  $C_{60}$  представляют собой агрегаты кристаллов размером от 10 до 200 мкм (в среднем – 100 мкм). По данным рентгеноструктурного анализа  $C_{60}$  представляет собой ГЦК кристалл с параметрами решетки  $a=14,16 \text{ \AA}$ .

Частицы  $C_{60/70}$  являются агрегатами мелких кристаллов. Их средний размер составляет 50 мкм (максимальный – 450 мкм, минимальный менее 12 мкм).

По данным жидкостной хроматографии в различных пробах  $C_{60/70}$  содержание  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и высших фуллеренов составляет соответственно 50-55, 38-42, и  $\leq 6$  вес. %. Идентификация фазового состава  $C_{60/70}$  методом КРС показала наличие  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

По данным рентгеноструктурного анализа  $C_{60/70}$  представляет собой смесь различных фаз. Основной кристаллической фазой, присутствующей в представленном  $C_{60/70}$ , является кубическая форма  $C_{60}$ , кроме этой фазы содержится гексагональная форма  $C_{60}$  ( $a=10,20 \text{ \AA}$  и  $c=16,36 \text{ \AA}$ ), кубическая форма  $C_{70}$  ( $a=14,99 \text{ \AA}$ ) и аморфная составляющая, которая проявляется в появлении широких дифракционных пиков с 2 гало в области фуллереновых пиков  $11$  и  $18^\circ$  по шкале  $2\theta$ . В фазе  $C_{60}$  с ГЦК упаковкой в  $C_{60/70}$  фиксируется увеличение параметра решетки ( $a=10,20 \text{ \AA}$  вместо  $a=10,16 \text{ \AA}$ ), она представляет собой твердый раствор замещения  $C_{70}$  в  $C_{60}$ .

**В четвертой главе** изучены закономерности формирования структурного состояния углеродного материала, обеспечивающего сочетание сверхупругости и высокой твердости.



**Рис. 1.** Микроструктура КМ, полученного из смеси порошков кобальта и фуллеренов ( $C_{60/70}$ )

Показано, что в процессе прессования при давлениях 5-8 ГПа и температурах выше  $500^\circ\text{C}$  формируется беспористый КМ (рис.1). Доля углеродной фазы на поверхности шлифа КМ составляет от 7 до 14 %. Микрорентгеноспектральный анализ частиц показал, что они не содержат металла и состоят только из углерода.

Измеренная пикнометрическим методом плотность углеродных частиц, экстрагированных из КМ путем растворения матрицы, в зависимости от условий синтеза равна 1,8-2,2 г/см<sup>3</sup>.

Для изучения закономерностей формирования структурного состояния, обеспечивающего сочетание сверхупругости и высокой твердости, исследована связь структуры и свойств на пределе температурной стабильности фуллереновой молекулы на образцах с градиентом температур от центра к краю, полученных под давлением 5 ГПа. В центре образца частицы мягкие: наблюдается провал отпечатка при индентировании.

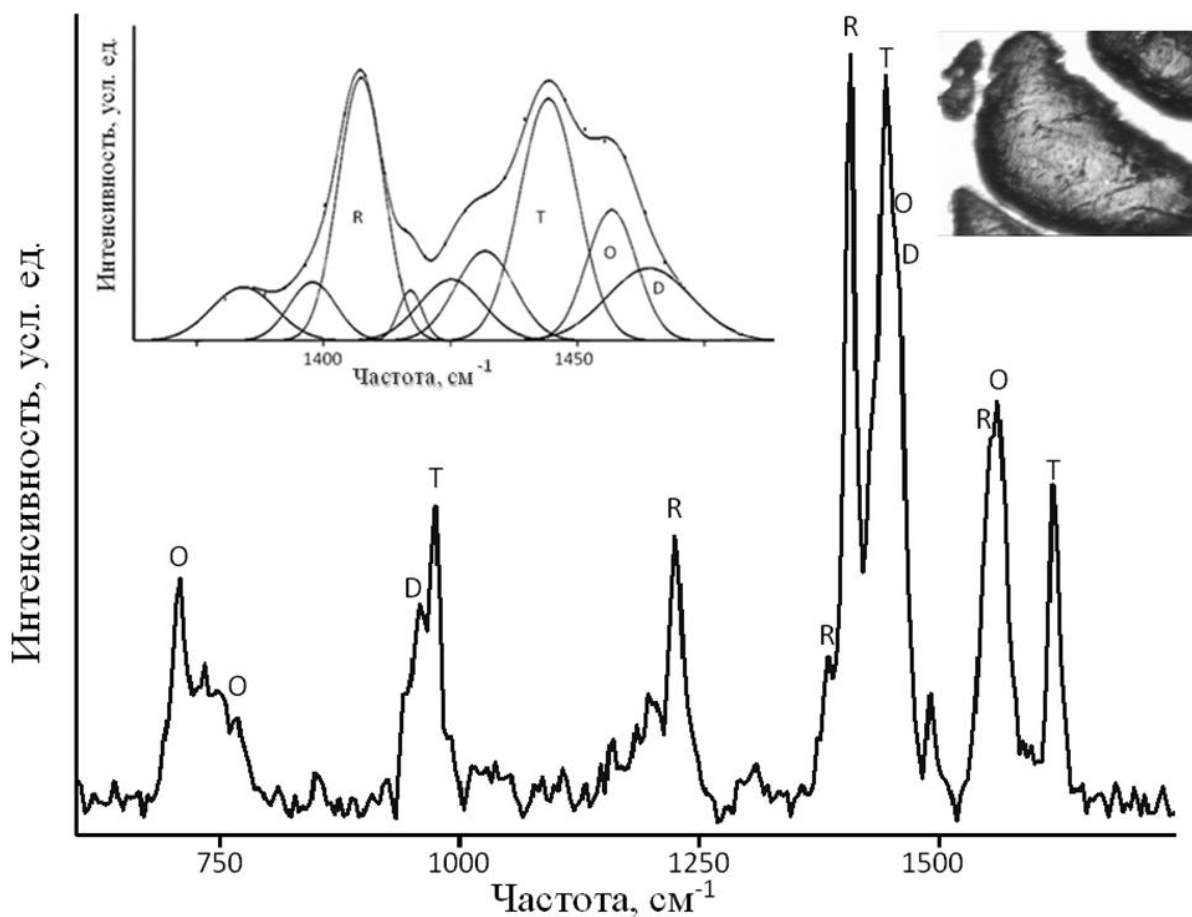


Рис.2. КРС спектр, снятый с углеродной частицы, полученной из C<sub>60</sub> при 700°C.

На вставках показаны: углеродная частица, с которой снят спектр, и разложение Ag<sub>2</sub> моды этого спектра.

Спектр КРС, снятый с частицы в центре образца, показывает, что она состоит из разных полимеризованных фаз C<sub>60</sub>: одномерной орторомбической и двумерных – ромбоэдрической и тетрагональной. Наиболее информативная

часть спектра –  $A_{g2}$  мода. По ней было показано, что доля двумерно полимеризованных фаз в 3-4 раза превышает долю одномерно полимеризованных фаз (рис.2).

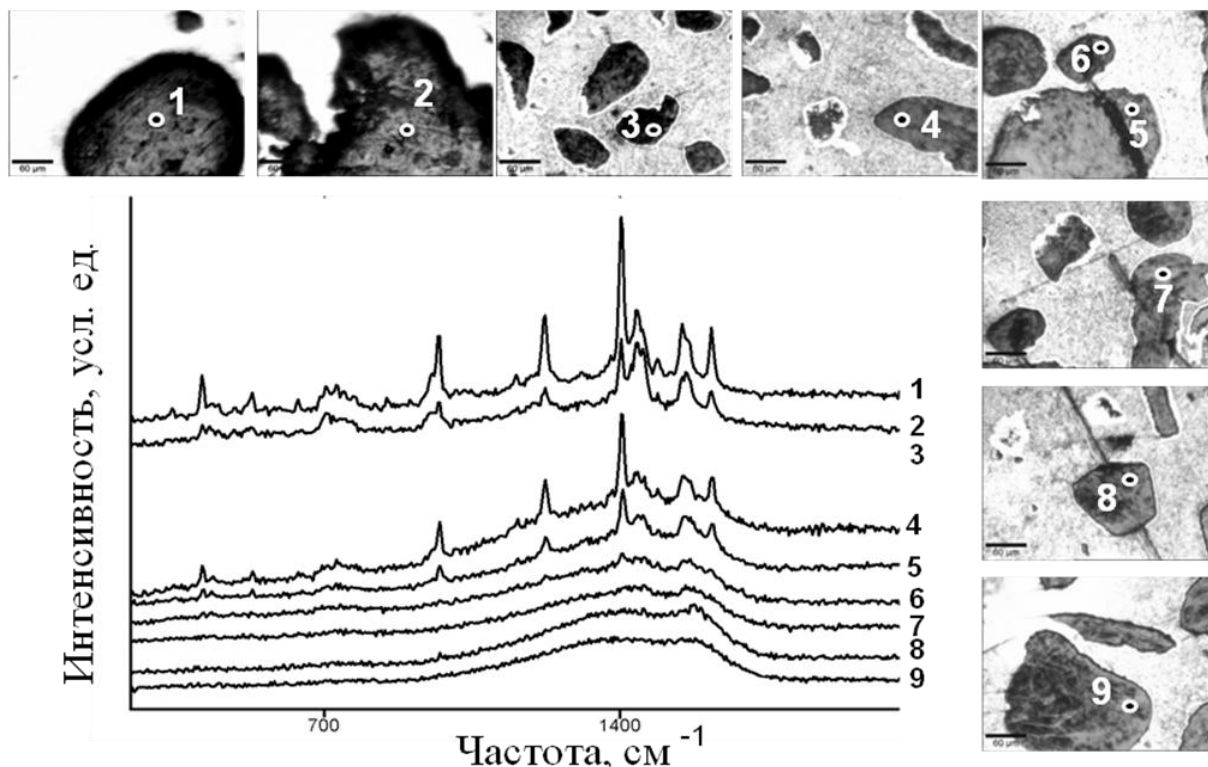


Рис. 3. Эволюция микроструктуры углеродных частиц, полученных из фуллеренов  $C_{60}$  в смеси с порошком Fe, по мере перемещения от центра к краю образца: (1) – (9) и соответствующие спектры КРС, записанные с точек 1-9.

Ближе к краю образца частицы светлеют и становятся более выпуклыми. На них не виден след царапины под нагрузкой. По мере удаления от центра образца (при переходе температурного порога стабильности фуллереновой молекулы) в КРС спектрах происходит деградация пиков полимеризованных фуллеритов на фоне подъема линии спектра в диапазоне  $1000-1700\text{ см}^{-1}$ , характерного для СТФ (рис.3). Эти данные получены при съемке с пятна диаметром 1 мкм, т.е. полимеризованная структура сосуществует с новой фазой в субмикронном объеме. Подобный переход (соответствующий переходу от точки 3 к точке 9 на рис.3) можно найти и в пределах одной частицы.

На поверхности углеродной частицы, в которой превращение в СТФ не завершено (рис. 4.б), наблюдаются твердые глобулярные включения размером 20-40 нм (рис. 4.в). Разрушение происходит между этими включениями, где все еще сохраняется полимеризованная структура. Образование СТФ быстрее

протекает в наиболее дефектных участках структуры – на пересечении линий скольжения исходного деформированного ГЦК кристалла (рис. 4.а). Последним этапом превращения является их слияние.

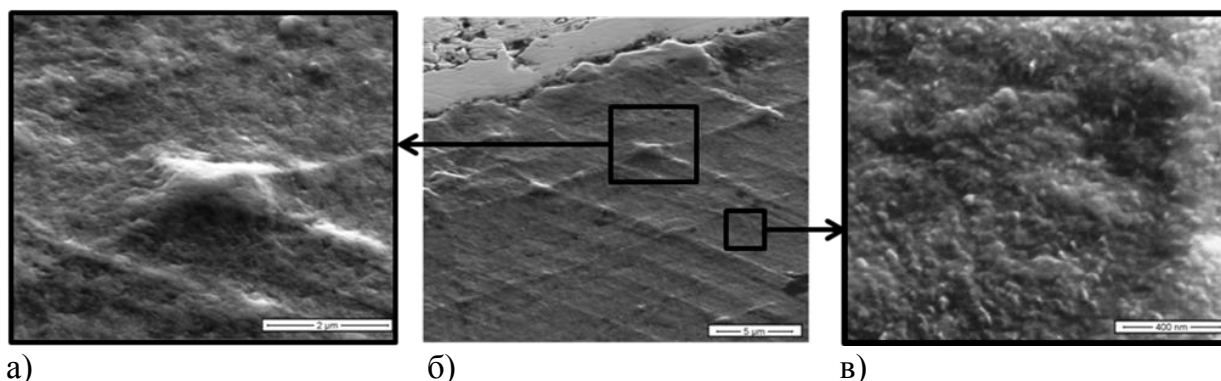


Рис. 4. РЭМ изображения поверхности углеродной частицы, в которой превращение  $C_{60}$  в СТФ не завершено: (б) общий вид, (а) и (в) - увеличенные изображения фрагментов показанных в рамках.

КРС спектр СТФ можно разложить на широкие максимумы, положения которых по литературным данным отвечают за наличие  $sp^2$  и  $sp^3$  связей (рис.5).

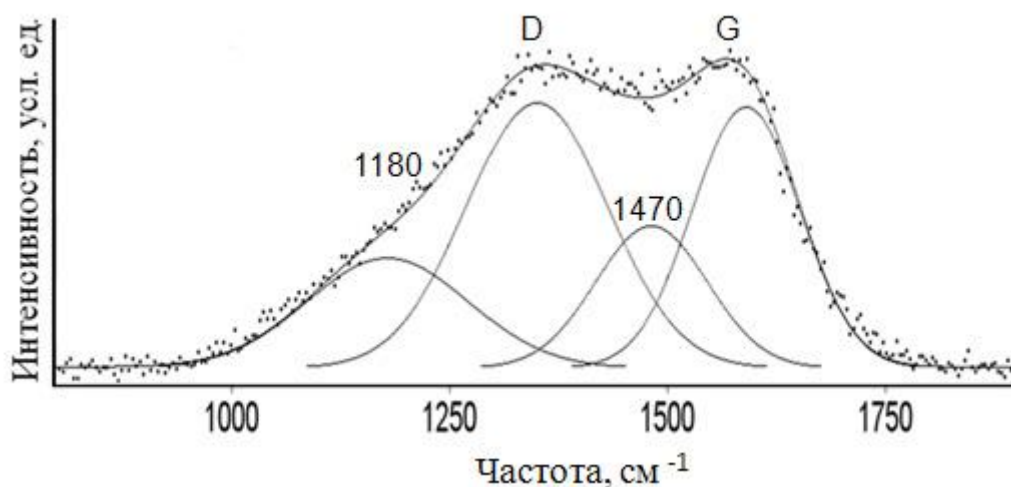


Рис. 5. Разложение КРС спектра СТФ, полученной из фуллеренов  $C_{60}$

Смесь  $C_{60/70}$  содержит дисперсные кристаллы различных фаз, в том числе значительную долю аморфных фуллеренов (как было показано выше), и соответственно закономерности превращения в  $C_{60/70}$  и в  $C_{60}$  различны. Исходные частицы  $C_{60/70}$  неоднородны по составу. Определенные объемы частиц оказываются более подготовленными к превращению в твердую фазу.

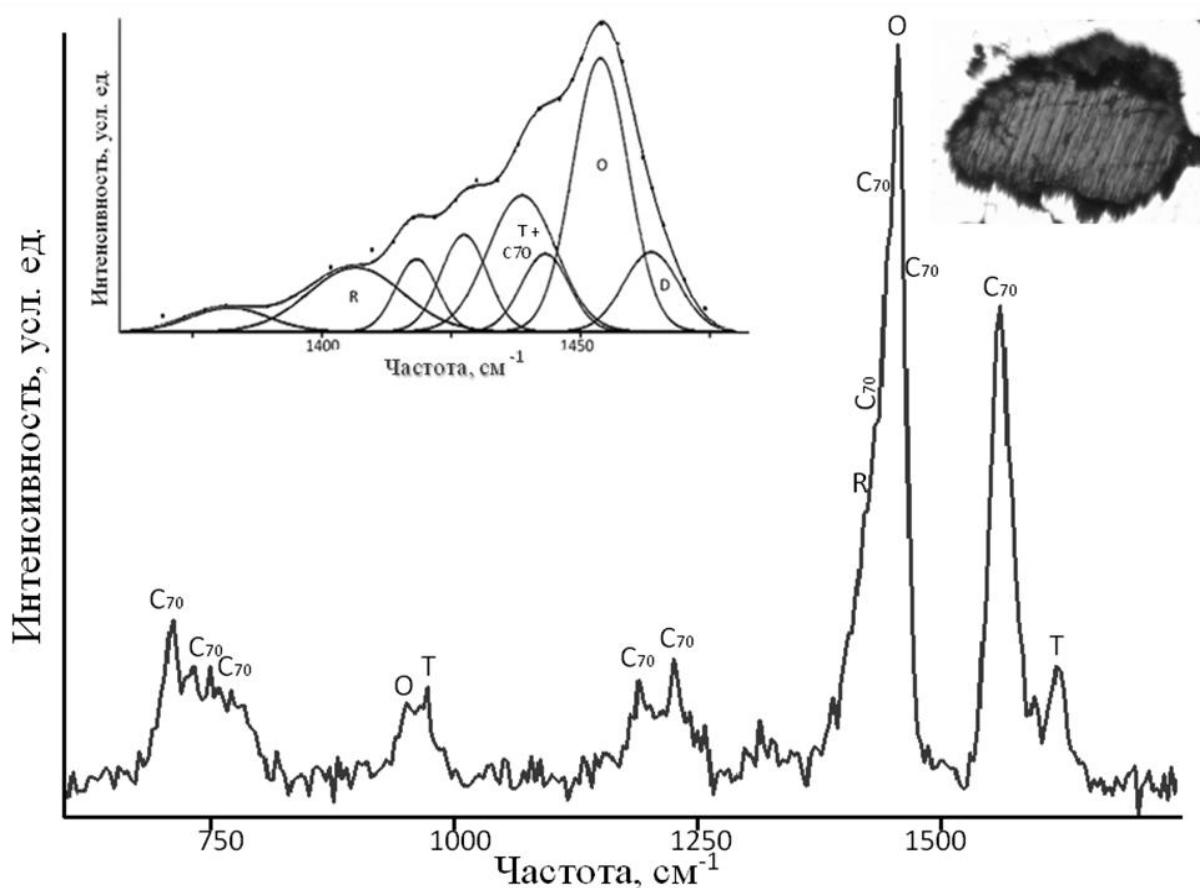


Рис. 6. КРС спектр, снятый с углеродной частицы, полученной из  $C_{60/70}$  фуллеренов при  $700^{\circ}\text{C}$ . На вставках показаны: углеродная частица, с которой снят спектр, и разложение  $A_{g2}$  моды этого спектра.

Поскольку в  $C_{60/70}$  значительно меньше протяженных плоскостей неискаженной кристаллической структуры, способных к двумерной полимеризации, то полимеризованное состояние  $C_{60/70}$  сильно отличается от такового для  $C_{60}$  (рис. 6). В спектре, снятом с частицы, полученной из  $C_{60/70}$  при  $700^{\circ}\text{C}$  присутствуют пики  $C_{70}$ , одномерно полимеризованного  $C_{60}$ , а также небольшое количество 2D полимеризованных фаз  $C_{60}$ . В  $C_{60/70}$  количество двумерно полимеризованных фаз в 2-3 раза меньше, а одномерно полимеризованных фаз в 3 раза больше по сравнению с  $C_{60}$ .

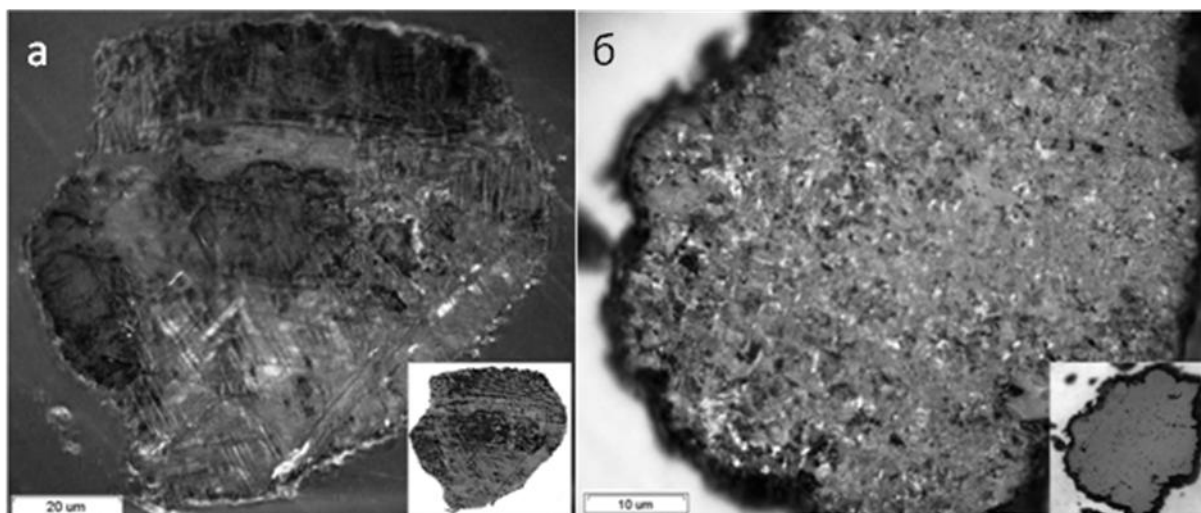


Рис. 7. Частицы СТФ, полученные из (а)  $C_{60}$  и (б)  $C_{60/70}$  в поляризованном свете.

На вставках – эти же частицы в неполяризованном свете.

С повышением температуры наблюдается распад одномерно полимеризованных фаз. На спектрах проявляются пики от более стойких двумерных полимеров  $C_{60}$ . Разложение спектра СТФ показывает наличие  $sp^2$  и  $sp^3$  связей, как и в случае с

$C_{60}$ . Анализ соотношения площадей под кривыми, полученными в результате этого разложения, выявил увеличение доли разупорядоченного  $sp^3$  углерода при повышении давления прессования до 8 ГПа.

Исследование структуры частиц СТФ с помощью оптической микроскопии в поляризованном

свете выявило наличие доменов оптической анизотропии, что указывает на наличие слоистой структуры, закономерно ориентированной в пределах каждого домена (рис. 7). Эта особенность структуры выявляется только после полного превращения и не наблюдается в частично полимеризованной области (рис. 7.а). Видимые домены соответствуют деформированному ГЦК монокристаллу, а в  $C_{60/70}$  – мелкодисперсной смеси кристаллов (рис. 7.а и 7.б).

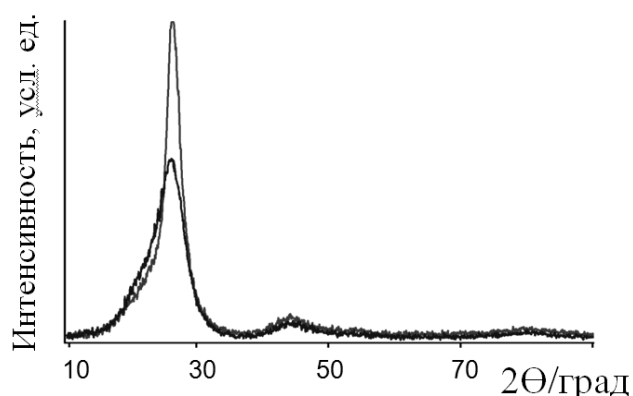


Рис. 8. Рентгеновские дифракционные спектры СТФ, полученной из (1)  $C_{60}$  и (2)  $C_{60/70}$



Рентгеновские дифракционные спектры как для фаз, полученных из  $C_{60}$  так и для фаз из  $C_{60/70}$ , типичны для фаз высокого давления из  $C_{60}$ , имеющих слоистую графитоподобную структуру (рис. 8). Дифракционные пики соответствуют отражениям (002) (100) (101) (004) (110). Межплоскостные расстояния соответствуют  $d_{002}=0,344$  нм для фазы из  $C_{60/70}$  и  $d_{002}=0,337$  нм для фазы из  $C_{60}$ , синтезированных в кобальтовой матрице при 5 ГПа. По

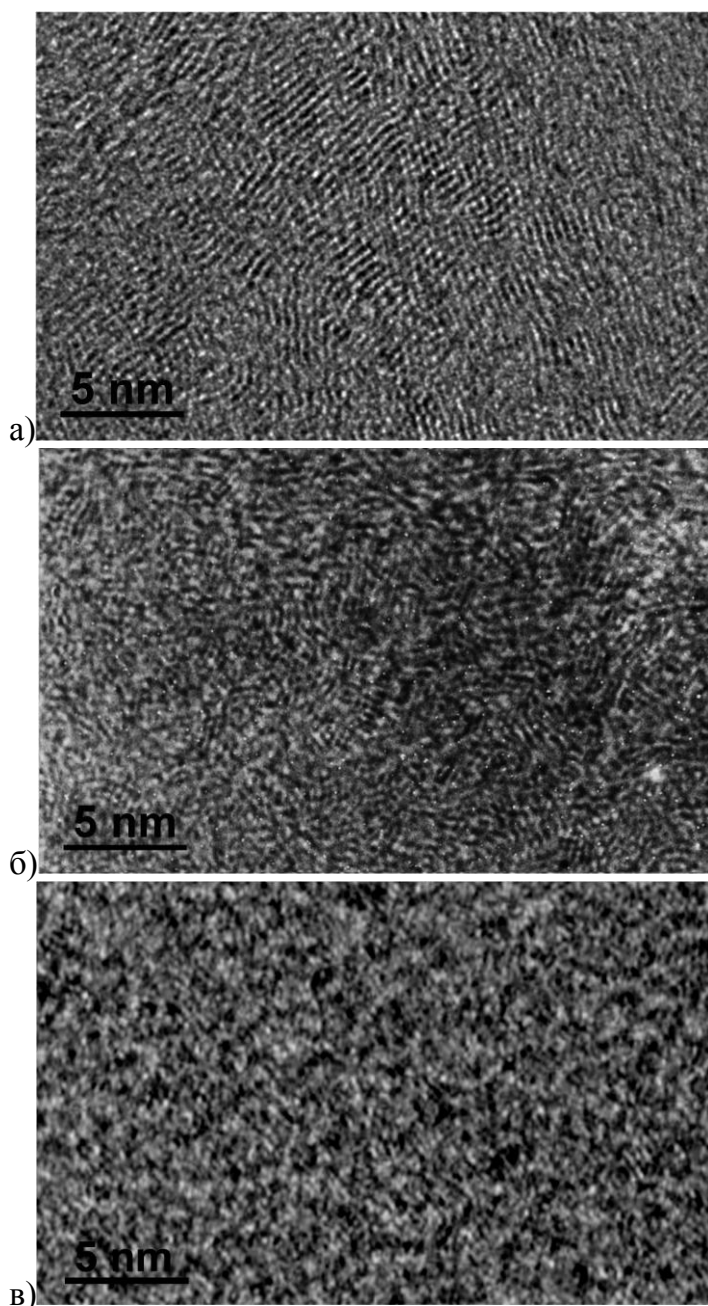


Рис.9. Структура СТФ, полученных из (а)  $C_{60}$  и (б)  $C_{60/70}$  при 5 ГПа и (в)  $C_{60/70}$  при 8 ГПа

данным рентгеноструктурного анализа, фаза, полученная из  $C_{60/70}$ , более разупорядочена, чем из  $C_{60}$ , т.к. полуширина пиков для максимума в области  $2\theta$  составляет 5 и 2,5 градуса, соответственно.

На электронно микроскопических снимках видны пакеты изогнутых плоскостей (рис. 9). Для СТФ, полученной из  $C_{60}$  и  $C_{60/70}$  при 5 ГПа, высота такого пакета из 5-8 плоскостей в среднем составляет 2-3 нм, при этом средняя длина пакета – 2-2,5 нм (рис. 9.а и 9.б). В структуре СТФ, полученной из  $C_{60/70}$  при 8 ГПа, наблюдаются длинные (до 80 нм) скопления разориентированных (угол разориентировки до  $10^\circ$ ) мелких кластеров из 3-5 плоскостей высотой до 1 нм и длиной 1-2 нм (рис. 9.в). Учитывая то, что структуру

таких кластеров с малым числом плоскостей в пакете нельзя отнести к графиту, можно определить эти кластеры как участки нанографеновой структуры.

В пятой главе приведены исследования свойств углеродных частиц. Для частиц, полученных из  $C_{60}$  и из  $C_{60/70}$ , характерно отсутствие следов пластической деформации после царапания алмазной пирамидой под нагрузкой до 2 Н. Разработан новый способ экспрессной оценки механических свойств с помощью фиксации области контакта алмазной пирамиды с поверхностью углеродной частицы (рис. 10). Оценивать твердость таких упругих материалов можно и по методу Оливера-Фарра с регистрацией кривых нагружения и разгрузки. Кривые микроиндентирования частиц демонстрируют эволюцию механических свойств продуктов превращения фуллеренов под давлением при

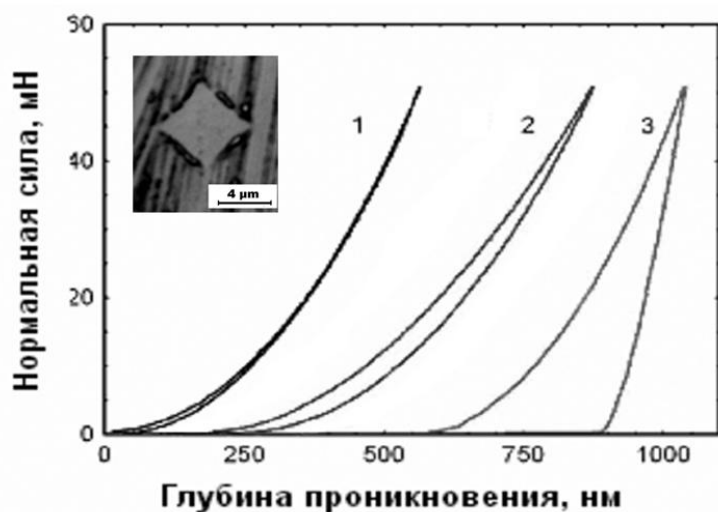


Рис. 10. Кривые микроиндентирования частиц СТФ, полученных из  $C_{60/70}$  (1) и  $C_{60}$  (2), и науглероженной Fe матрицы (3). На вставке показан след индентирования алмазной пирамидой при нагрузке 50 г. на поверхности частицы СТФ после разгрузки.

(до 90%), но твердость его остается низкой. При царапании такой частицы остается след, хотя после индентирования отпечаток не наблюдается. Частицы СТФ (рис. 10) характеризуются высокой твердостью (9 – 35 ГПа) и высоким упругим восстановлением (85-95%). Вид кривой не меняется с изменением нагрузки практически до макроуровня. Данные по твердости, модулю упругости и межплоскостному расстоянию макрообразцов и армирующих КМ

переходе температурного порога стабильности фуллереновой молекулы. Для полимеризованных фуллеритов характерно относительно небольшое упругое восстановление (около 45%) при низкой твердости (3,3 ГПа). В промежуточном состоянии материал приобретает сверхупругость при микроиндентировании

микрочастиц значительно различаются в зависимости от типа исходных фуллеренов ( $C_{60}$  и  $C_{60/70}$ ), давления и температуры синтеза. Максимальная твердость наблюдается у частиц, полученных в КМ из  $C_{60/70}$  при 8 ГПа. По отношению твердости к модулю упругости образцы и частицы СТФ относятся к сверхупругим материалам типа CNx.

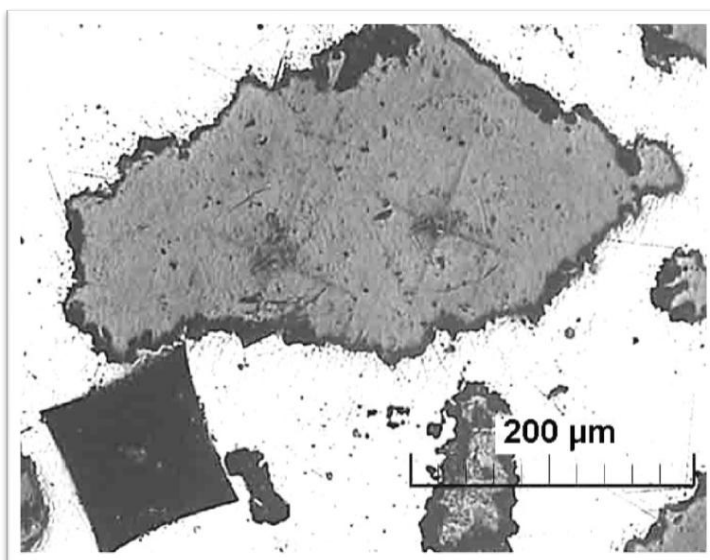


Рис. 11. Отпечатки диагоналей индентора и трещины в частицах СТФ, полученных из  $C_{60/70}$ , после индентирования под нагрузкой 20 кг и отпечаток индентора в высокоуглеродистой Fe матрице КМ.

В современных публикациях показано, что такое отношение твердости к модулю упругости не только коррелирует с упругим восстановлением, но и определяет поведение материала в условиях трения и износа. При этом частицы выдерживают нагрузку до 20 кг при индентировании по Виккерсу, после чего остаточная деформация выражается в наличии слабых крестообразных вмятин от ребер пирамиды-индентора и захлопнувшихся кольцевых трещин в области контакта частицы СТФ с индентором (рис. 11). После индентирования отсутствуют радиальные трещины, длину которых обычно используют для оценки трещиностойкости керамических материалов. Таким образом, эти частицы характеризуются высокой трещиностойкостью.

Фрактографические исследования поверхностей разрушения СТФ, образовавшихся при ударном нагружении, показали, что частицы, полученные из  $C_{60}$ , ломаются по плоским поверхностям раздела, унаследованным от исходного деформированного ГЦК кристалла (рис. 12.а). Полученные из  $C_{60/70}$  частицы имеют раковистый излом, типичный для аморфных материалов (рис. 12.б).

Таким образом, частицы  $C_{60/70}$  имеют более высокую твердость и превосходят частицы из  $C_{60}$  по отношению твердости к модулю упругости. Они являются более перспективными для армирования КМ.

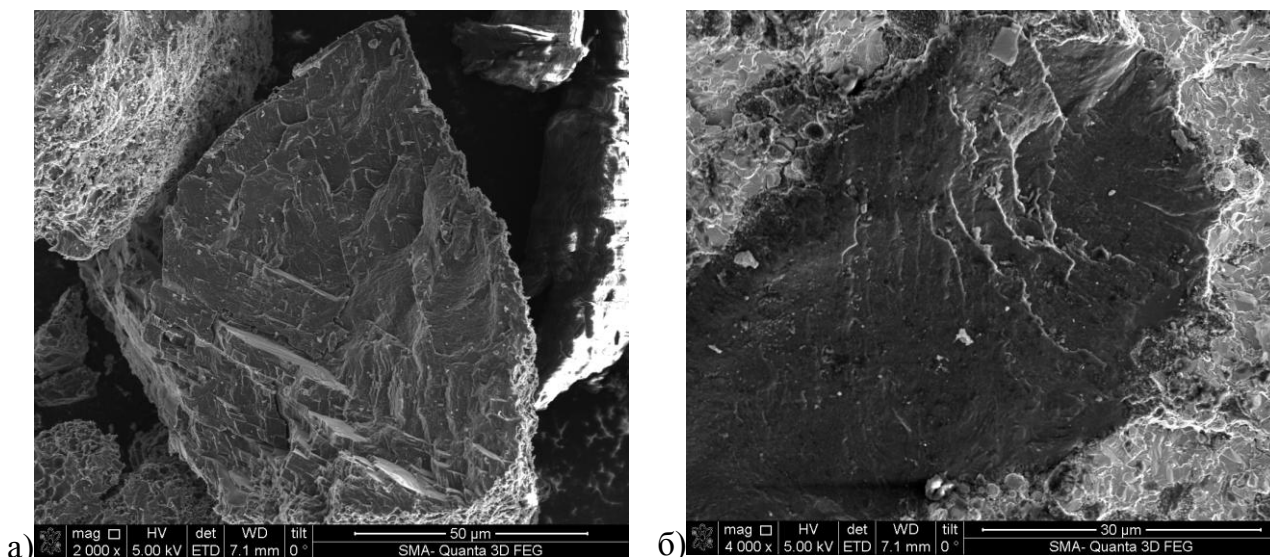


Рис. 12. Поверхности разрушения частиц СТФ, полученных при давлении 5 ГПа из фуллеренов  $C_{60}$ (а) и  $C_{60/70}$  (б)

**Шестая глава посвящена** исследованию структуры и свойств композиционного материала.

В процессе высокотемпературного прессования смеси порошков железа и фуллеритов углерод диффундирует из фуллеритов в Fe матрицу. Диффузия углерода наиболее активно протекает по границам гранул исходного железа. Это приводит к неоднородному упрочнению Fe матрицы при температурах прессования до  $1000^{\circ}\text{C}$ . При  $1000^{\circ}\text{C}$  и выше микротвердость матрицы становится однородной и достигает 11 ГПа.

Трибологические характеристики, полученные в разных работах обычно трудно сравнивать, например, для  $CN_x$  разброс коэффициента трения составляет величину от 0,08 до 0,45, что связывают не только с различиями в микроструктуре пленок, но и с недостаточной стандартизацией трибологических испытаний.

В нашем случае трибологические свойства КМ на Fe и Co основе исследованы на установке Института машиноведения РАН по схеме возвратно-поступательного движения. Коэффициент трения  $f_{\text{КМ}}$  с железной и кобальтовой матрицами составляет 0,08 и 0,04, соответственно, что в 5 раз ниже, чем у Fe и Co образцов без армирующих частиц сверхупругой твердой фазы (0,4 и 0,2, соответственно). Трибологические испытания КМ на основе Co, проведенные в ИМЕТ РАН по схеме кругового движения, подтвердили снижение коэффициента

трения КМ по сравнению с матричным металлом. В процессе трибологических испытаний поверхность частиц в зоне контакта выглаживается - шероховатость поверхности частиц снижается от 360 до 140 нм.

Трибологические испытания КМ продолжительностью 6 часов показали, что частицы практически не изнашиваются, площадь контакта остается

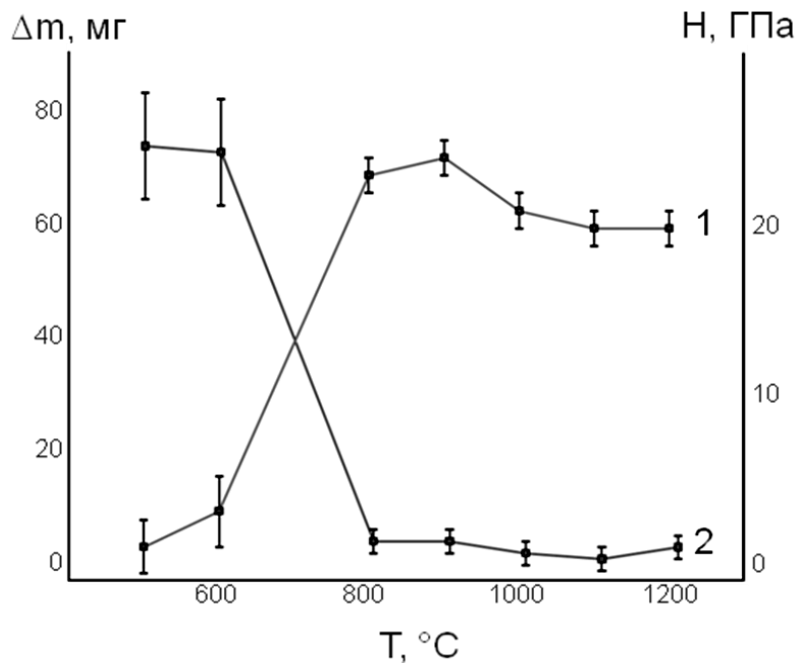


Рис. 13. Влияние температуры синтеза на твердость углеродных частиц (1) и абразивную износостойкость (потерю веса) КМ (2), изготовленного из смеси Fe-5% C<sub>60/70</sub>.

небольшой и фактическое давление на частицы оказывается очень высоким (до 4000 МПа). Абразивную износостойкость КМ исследовали в температурном интервале перехода от полимеризованного фуллерита к СТФ. При образовании СТФ происходит резкое повышение износостойкости

– на рис.13 она представлена в виде потери веса при изнашивании.

На серии образцов с разным размером армирующих частиц исследована последовательность изменения износостойкости и трибологических характеристик в зависимости от температуры синтеза (табл.1). Показано, что образцы, армированные крупными частицами, содержащими в структуре остаточные полимеры имеют коэффициент трения выше, а износостойкость ниже чем у образцов с частицами СТФ. При высоких температурах синтеза происходит частичная графитизация мелких частиц, что также повышает коэффициент трения и снижает износостойкость. Износостойкость КМ на кобальтовой основе в 40 раз выше, чем у чистого кобальта.

**Таблица 1.** Температура синтеза КМ, размер исходных фуллеритов, твердость и состав углеродных частиц и свойства КМ (износостойкость и коэффициент трения)

Размер исходного фуллерита, мкм	Более 315	От 60 до 315	Менее 60
Температура, °С	800	От 800 до 1200	1200
Состав углеродной частицы	Полимеризованный фуллерит + СТФ	СТФ	Частичная графитизация СТФ
Твердость углеродной частицы, ГПа	7	15	11
Потеря веса КМ, мг	65	3	30
$f$ КМ	0,8	0,17	0,25

Износостойкость КМ на железной основе, содержащего частицы СТФ в 5-7 раз выше, чем у известных износостойких сталей, что в сочетании с низким коэффициентом трения позволяет считать исследованные КМ очень перспективным триботехническим материалом.

**В заключении** сформулированы общие выводы по диссертационной работе.

1. Исследовано влияние фазового состава исходных фуллеритов ( $C_{60}$  и  $C_{60/70}$ ), их дисперсности и условий термобарической обработки (температуры от 500 до 1500°С и давления 5 и 8 ГПа) на структуру и свойства углеродных образцов (диаметром 5 мм и высотой 4 мм) и углеродных частиц (50 – 100 мкм), армирующих композиционные материалы, полученные из смеси порошков металлов (Co, Fe) и порошков фуллеритов.

2. Установлено, что превращения в  $C_{60}$  и  $C_{60/70}$  под давлением 5 – 8 ГПа протекают по неодинаковым схемам. Рассчитаны относительные доли одномерно (орторомбическая фаза) и двумерно (ромбоэдрическая и тетрагональная фазы) полимеризованных фуллеритов на разных стадиях коллапса фуллереновой молекулы путем разложения спектров комбинационного рассеяния света. Показано, что для  $C_{60}$  при коллапсе фуллеренов и образовании СТФ прекурсором являются в основном двумерно (2D) полимеризованные фазы (более 70%), а для  $C_{60/70}$  – в основном одномерно (1D) полимеризованная фаза (более 50%). Образование сверхупругой твердой углеродной фазы (СТФ) в деформированных ГЦК кристаллах  $C_{60}$  быстрее протекает в местах повышенной

концентрации дефектов кристаллического строения (на пересечении линий скольжения).

3. Показано, что частицы СТФ наследуют геометрическую конфигурацию, а также субструктуру деформированных кристаллов исходных фуллеритов. Частицы СТФ, полученных из  $C_{60}$  демонстрируют террасное разрушение. Эти фрактографические особенности коррелируют с характеристиками микроструктуры, унаследованными от прекурсора – двумерно полимеризованной фазы. Полученные из  $C_{60/70}$  частицы показывают раковистый излом, типичный для аморфной структуры что согласуется с наследованием структуры прекурсора – одномерно полимеризованной фазы.

4. Полученные из  $C_{60}$  и  $C_{60/70}$  при давлениях 5-8 ГПа СТФ различаются по микротвердости, рассчитанной по методу Оливера-Фарра с помощью кривых нагружения-разгрузки, в пределах 9 – 35 ГПа, модулю упругости в пределах 33-188 ГПа и степени упругого восстановления при индентировании от 89 до 95%. Наибольшая твердость достигается на армирующих частицах СТФ, полученных из  $C_{60/70}$  фуллеренов в Со матрице под давлением 8 ГПа.

5. Разложение спектров КРС частиц СТФ показывает наличие  $sp^2$  и  $sp^3$  связей. По соотношению площадей под пиками установлено, что для частиц СТФ, полученных из  $C_{60/70}$  при давлении 8 ГПа, количество разупорядоченного  $sp^3$  углерода увеличивается по сравнению с частицами СТФ, полученными при меньших давлениях или из  $C_{60}$ .

6. При трибологических испытаниях по возвратно-поступательной и круговой схемам коэффициент трения КМ, армированного частицами, полученными из  $C_{60}$ , снижается в 2 раза, а износостойкость повышается в 10 раз по сравнению с характеристиками матричного металла. Коэффициент трения КМ, армированного частицами, полученными из  $C_{60/70}$ , снижается в 5-6 раз, а износостойкость повышается в 40-60 раз по сравнению с характеристиками матричного металла.

7. При повышении температуры прессования при давлении 5 ГПа выше температур порога стабильности фуллереновой молекулы твердость углеродной частицы в КМ увеличивается в 3 раза из  $C_{60}$  и в 8 раз из  $C_{60/70}$ . Это приводит к

снижению коэффициента трения в 3 и 5 раз и повышению износостойкости в 13 и в 40 раз, соответственно.

8. В основе уникальной комбинации свойств лежит структура, состоящая из кластеров многослойного (до 8 слоев) графена. С уменьшением размера графенового кластера растет площадь сопряжения со смежными кластерами, которая, по-видимому, осуществляется посредством  $sp^3$  связей.

### **Основные публикации по теме диссертации**

1. Овчинникова И.Н. Использование системы управления базами данных Microsoft Access для анализа режимов получения износостойких композиционных материалов на основе "металл - фуллерен" // Перспективные материалы. 2008. Вып. 6, ч. 2. С. 371-373.

2. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Овчинникова И.Н., Ашкинази Е.Е. Трибологические свойства металлических композиционных материалов, армированных частицами сверхупругого твердого углерода // Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология». 2010. Том 53 № 10. С. 118-121.

3. Дроздова Е.И., Черногорова О.П., Потапова (Овчинникова) И.Н. Структура и свойства композиционного материала на основе железа, содержащего в объеме сверхтвердые углеродные фазы, полученные из фуллерита // Металлы. 2006. №6. С. 48-52.

4. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Овчинникова И.Н. Влияние давления на образование сверхупругих твердых частиц в системе металл-фуллерен и трибологические свойства композиционных материалов, армированных такими частицами // Металлы. 2011. № 2. С. 63-70.

5. Банных О.А., Овчинникова И.Н., Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Сиротинкин В.П. Структура и особенности разрушения сверхупругих твердых углеродных материалов, полученных из фуллеритов под давлением // Металлы. 2011. № 5. С. 10-16.

6. Chernogorova O., Drozdova E., Ovchinnikova I., Soldatov A., Ekimov E. Structure and properties of superelastic hard carbon phase created in fullerene-metal composites by high temperature-high pressure treatment // Journal of Applied Physics. Прошла рецензирование и сдана в печать в 2012 г.

7. Овчинникова И.Н. Влияние давления при синтезе на структуру и



свойства сверхупругой твердой фазы, полученной из фуллеренов // Сборник статей 6-ой Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 2009. С. 547-549.

8. Банных О.А., Черногорова О.П., Блинов В.М., Дроздова Е.И., Овчинникова И.Н. Износостойкие металлические композиционные материалы, армированные сверхупругими твердыми углеродными частицами // сб. Неделя металлов в Москве. Москва. ОАО АХК ВНИИМетМаш им. акад. А.И.Целикова, 2010. С. 120-128.

9. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Blinov V.M., Ovchinnikova I.N., Bul'enkov N.A. Structure and Properties of Superelastic Hard Carbon Phase Obtained from Fullerenes by HTHP Treatment for the Reinforcement of Wear-Resistant Metallic Composites // сборник трудов Annual World Conference Carbon. Biarritz - France. 2009. P. 904-1 – 904-4.

10. Ovchinnikova I., Drozdova E., Chernogorova O. Nanostructure and mechanical properties of superelastic hard material obtained from fullerene soot extract under pressure // Proc. Nano 2010 X International Conference on "Nanostructured Materials". Rome. 2010. P. 281.

11. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Ovchinnikova I.N., Soldatov A.V. Structure and Properties of Superelastic Hard Carbon Phase Created in Fullerene-Metal Composites by High Temperature-High Pressure Treatment // Proceedings of Int. Conf. SMEC 2011 (Study of Matter at Extreme Conditions). Miami - Belize - Mexico - Miami. 2011. P. 68.

12. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Ovchinnikova I.N., Blinov V.M. Mechanical Properties of Superelastic Hard Carbon Materials Produced by High-Pressure High-Temperature Treatment of Fullerenes // Abstracts of International Conference "Nanomechanical Testing in Materials Research and Development". Lanzarote - Spain. 2011. P. 56.

13. Овчинникова И.Н., Дроздова Е.И., Черногорова О.П. Трибологические характеристики и износостойкость композиционных материалов, полученных из смеси порошков металла и фуллерита // тезисы международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология (поликомтриб-2011)». Гомель – Беларусь. 2011. С. 164.

14. Ovchinnikova I.N. High-resolution Raman microscopic study of C<sub>60</sub> fullerite transformation upon HPHT treatment // proc. One day Conference/School for Young Scientists Diagnostics of Carbon Nanostructures. St Petersburg – Russia. 2011. P. 33.
15. Ovchinnikova I.N. Hardness measurement of the superelastic particles obtained from fullerenes under pressure // One-day Conference/School for Young Scientists "Diagnostics of Carbon Nanostructures". St Petersburg – Russia. 2009. P. 23.
16. Ovchinnikova I.N., Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Soldatov A. Structure and physical properties of nanoclustered graphene synthesized from C<sub>60</sub> fullerene under high pressure and high temperature // XXVIth International winterschool on electronic properties of novel materials. Kirchberg / Tirol – Austria. 2012. P. 47.
17. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Овчинникова И.Н. Особенности образования сверхупругого твердого углерода из фуллеренов в металлической среде под давлением // Труды 7-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». Суздаль. 2010 г. С. 421.
18. Овчинникова И. Н., Особенности трибологических испытаний металлических композиционных материалов, армированных сверхупругими твердыми углеродными частицами // Тезисы VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 2010. С. 164-165.
19. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Овчинникова И.Н., Закономерности формирования структуры, обеспечивающей сверхупругость и высокую твердость продуктов превращения фуллеренов под давлением // Тезисы IV Всероссийской конференция по наноматериалам. Москва. 2011. С. 352.
20. Овчинникова И.Н. Структура и свойства продуктов превращения фуллеритов C<sub>60</sub> под давлением в температурной области потери стабильности молекулы фуллерена // тезисы VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Москва. 2011. С. 183-184.