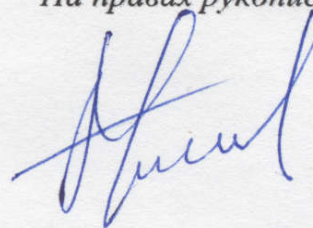


На правах рукописи



БАГРАМОВ Рустэм Хамитович

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ
ГАЗОСТАТИЧЕСКИМИ И ТЕРМОБАРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Специальность

05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

МОСКВА 2017

Работа выполнена в ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ)

Научный руководитель:

Владимир Давыдович Бланк
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк), директор

Официальные оппоненты:

Бугаков Василий Иванович

доктор технических наук,
Институт физики высоких давлений
им. Л.Ф. Верещагина Российской Академии
Наук (ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк),
заместитель директора

Ткачев Алексей Григорьевич

доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Тамбовский
государственный технический
университет», заведующий кафедрой
«Техника и технологии производства
нанопроductов»

Ведущая организация:

АО "Научно-исследовательский институт
природных, синтетических алмазов и
инструмента"
(АО "ВНИИАЛМАЗ", г. Москва)

Защита состоится 17 мая 2017 г. в 14-30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.05 при НИТУ «МИСиС» по адресу Москва, Крымский Вал дом 3, ауд. К-212.

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», ученому секретарю диссертационного совета Лобовой Тамаре Александровне.

Автореферат разослан « » 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Лобова Т.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Современное материаловедение развивается в направлении создания композиционных материалов. Разнообразие форм углерода и уникальность их свойств определяет значительный потенциал углерод-углеродных композитов, свойства которых могут удовлетворить возрастающие запросы различных отраслей современной промышленности. Особый интерес представляет разработка методов получения таких материалов без использования посторонних веществ и добавок, которые могут снижать уровень совокупных свойств.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что фуллерены, в отличие от многих других углеродов образуют при термобарическом воздействии ряд фаз и модификаций с уникальными механическими свойствами. Это делает необходимыми изучение причин такой особенности, а также определяет перспективность использования фуллеренов и фуллереноподобных веществ для получения из них новых материалов методами консолидации.

В последнее время усиливается внимание к особенностям строения веществ на наноуровне и ряд исследователей полагает, что особенность углерода образовывать «изогнутые» и «замкнутые» объекты (как фуллерены, луковицы и нанотрубки) – это базовое физическое явление. Все большее внимание уделяется «фуллереноподобным» особенностям строения, проявляющимся в «изогнутости по сферическому типу», как в фуллеренах. Считается, что «изгибание» – это один из механизмов уменьшения числа некомпенсированных связей и свободной энергии.

Имеются прямые экспериментальные свидетельства об уникальных свойствах материалов с фуллереноподобной структурой, однако значительная часть исследований или фрагментарна, или неполна, или однозначно не выявляет связь структура-свойство. Систематическое

исследование компактных наноматериалов с «изогнутыми» элементами структуры – актуальная проблема.

Исследование наноструктуры углеродов – сложная задача, поскольку экспериментальные методы или чрезвычайно локальны (как электронная микроскопия), или непросты для интерпретации. Стеклоуглероды известны давно, но относительно недавно было предложено фуллереноподобные (изогнутые и замкнутые) элементы считать основой их строения. Такой подход лучше объясняет уникальную совокупность свойств: пониженную плотность, низкую газопроницаемость, высокие механические свойства, а также химическую и температурную стойкость. По-видимому, именно фуллереноподобные особенности обеспечивают сочетание высокой твердости и сверхупругости, обнаруженное в ряде фаз, полученных термобарической обработкой фуллеренов, а также некоторых покрытий, получаемых методами осаждения из газовой фазы.

Поскольку стоимость изделий из стеклоуглерода высока, и существуют ограничения по их толщине, разработка методов получения материалов-аналогов стеклоуглерода – актуальная задача. Об актуальности и перспективности практического использования компактных (объемных) материалов с фуллереноподобной структурой говорят также экспериментальные измерения свойств ряда углеродных пленочных материалов.

Разрабатываемые материалы могут найти применение в изделиях с высокой износостойкостью: подшипниках скольжения, фильерах и нитеводителях в текстильном производстве, токосъемниках, износостойкой запорной арматуре, компонентах водяных и топливных насосов. Авиа и космическая промышленность предъявляют все более жесткие требования к весу и механическим характеристикам материалов.

Способы термобарической обработки были выбраны для проведения исследований, поскольку эксперименты свидетельствуют об их значительном

потенциале, при этом они пока используются недостаточно широко для получения углеродных наноматериалов с фуллереноподобной структурой.

Анализ литературы показал, что методы термобарической обработки практически не используются для получения еще одного перспективного класса материалов, которые содержат наночастицы «ядро-оболочка». При этом ключевыми элементами их структуры являются углеродные изогнутые фуллереноподобные оболочки, которые играют исключительно важную роль, обеспечивая защиту наночастиц-ядер от внешних воздействий, и предотвращают их взаимодействие друг с другом, а те в свою очередь могут иметь уникальные физико-химические свойства, обусловленные так называемым «размерным» фактором.

Материалы «ядро-оболочка», где ядро представляет собой карбид или нитрид железа могут быть использованы в устройствах холодной эмиссии, как прекурсоры при росте нанотруб и нанофибров, как контрастные вещества для ЯМР анализа, для катализа, для получения магнитных жидкостей и других целей.

Работа выполнялась в соответствии с планами НИОКР ФГБНУ ТИСНУМ, а также в рамках государственного контракта 14.583.21.0005 от 22.08.2014 года "Исследования и разработка технологий изготовления особоизносостойких материалов для производства высокоэффективного режущего и бурового инструмента".

Объект исследования настоящей работы – фуллерены C_{60} и C_{70} и родственные им структуры. **Предмет исследования** – структурные и фазовые изменения в них при газостатической и термобарической обработках.

Цель работы – комплексное исследование особенностей формирования и преобразования фуллереноподобной структуры углерода при воздействии давлений и температур, разработка способов получения углеродных материалов с низкой плотностью, высокими механическими

свойствами и упругим восстановлением, а также способов получения материалов ядро-оболочка.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Выявить особенности фазовых и структурных превращений фуллеренов в процессе газостатического и последующего термобарического воздействия.
- Выявить особенности синтеза веществ типа ядро-оболочка при термобарической обработке ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$.
- Установить влияние условий получения разрабатываемых материалов на их ключевые физико-технические характеристики.
- Определить технологические режимы получения компактных материалов с фуллереноподобной структурой и материалов ядро-оболочка, и провести тестовые испытания.

Научная новизна

1. Установлены закономерности структурных превращений при газостатической обработке в аргоне (220 МПа и 900-1800^oC) и последующей термобарической обработке (7.7 ГПа и 1350^oC) фуллеренов C_{60} и C_{70} . Установлено, что получаемые на первом и втором этапе вещества наследуют особенности, присущие фуллеренам, и характеризуются наличием слоистых изогнутых элементов, параметр структуры d_{002} (усредненное межслоевое расстояние) в которых зависит от условий получения.

2. Установлена зависимость параметра d_{002} от условий двухстадийной газостатической и термобарической обработки, проявляющаяся в том, что с ростом температуры газостатической обработки параметр d_{002} уменьшается, и определяет величину дальнейшего уменьшения Δd_{002} при последующей термобарической обработке, при этом, чем меньше d_{002} , тем выше значения модулей упругости и ниже упругое восстановление компактного углеродного материала.

3. Экспериментально доказано, что в процессе газостатической обработки фуллерена C_{60} при температуре 1600^oC и давлении азота

225 МПа происходит внедрение молекулярного азота в формирующуюся фуллереноподобную структуру, а при последующей термобарической обработке при 15 ГПа и 1600⁰С атомарный азот замещает до 2%_{атомн} углерода в кристаллической решетке.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ получения компактных фуллереноподобных углеродных и углерод-азотных материалов с низкой ($\sim 2 \text{ г/см}^3$) плотностью, модулем Юнга в диапазоне 43-110 ГПа, твердостью 5.4-12.5 ГПа и упругим восстановлением не менее 80 % (Патент РФ № 2485047 от 03.11.2011).

2. Разработан лабораторный регламент на процесс получения компактного фуллереноподобных материала с высоким упругим восстановлением, основанный на двухстадийной обработке фуллерена C₆₀ в газостате и последующей термобарической обработке.

3. В рамках трехстороннего соглашения между Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, European X-ray Free-Electron Laser Facility GmbH и ФГБНУ ТИСНУМ из компактного фуллереноподобного материала с высоким упругим восстановлением изготовлено 10 комплектов рентгеноаморфных блоков для источника когерентного синхротронного излучения (Hard X-Ray Self-Seeding Setup for the European XFEL).

4. Разработан лабораторный регламент процесса получения нового материала, содержащего наночастицы карбида железа Fe₃C с фуллереноподобной оболочкой, основанный на термобарическом пиролизе ферроцена. Изготовлены экспериментальные партии образцов, испытания которых показали соответствие требованиям, предъявляемым к светоизлучающим устройствам с автоэмиссионными катодами безртутных ламп большой площади для дезинфекции воздуха и воды.

На защиту выносятся:

1. Выявленные особенности структурных и фазовых превращений при обработке фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в газостате и последующей термобарической обработки.

2. Установленные зависимости параметра d_{002} (усредненное межслоевое расстояние) от условий газостатической и последующей термобарической обработок. Установленные корреляции d_{002} и механических свойств углеродных компактных материалов.

3. Выявленные особенности структурных и фазовых превращений при термобарической обработке ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$, в результате которых формируются наноразмерные частицы карбида железа Fe_3C , защищенные фуллереноподобными оболочками.

4. Результаты тестовых испытаний компактных материалов с фуллереноподобной структурой и материалов ядро-оболочка, содержащих наночастицы карбида железа Fe_3C с фуллереноподобной оболочкой.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: 6-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 28-30 октября 2009 года, г. Троицк Московской области; 7-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства». 17-19 ноября 2010 года, г. Суздаль; 4th Seminario Intenacional de Nanociencias y Nanotechnologias. La Habana. Cuba. del 17 al 21 de septiembre de 2012; 8-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 25-28 сентября 2012 года, г. Троицк Московской области.

Публикации по теме диссертации

По теме работы опубликовано 17 печатных работ, включая 9 работ в журналах, рекомендованных ВАК, и 3 патента РФ.

Личный вклад автора

Диссертация является законченной научной работой, в которой обобщены результаты исследований, полученные лично автором и в

соавторстве. Основная роль в получении и обработке экспериментальных данных, а также анализе и обобщении результатов принадлежит автору работы. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации

Диссертация имеет объем 122 страниц; содержит 63 рисунка, 10 таблиц и 5 приложений; состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы содержащего 229 наименований.

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 представлен аналитический обзор литературы, в котором проанализированы имеющиеся теоретические данные о строении, стабильности и механизмах трансформации углеродных нанообъектов родственных фуллеренам, которые состоят из атомов с sp^2 связями между ними; а также данные по получению и преобразованию таких нанообъектов в экспериментах.

Теоретические оценки дают высокие значения энергий активации абстрактных механизмов трансформации фуллереноподобных структур типа Стоуна-Уэльса. Это коррелирует с измеренными высокими значениями энергии активации самодиффузии углерода. Механизмы превращения sp^2 структур на наноуровне, в общем, не совсем ясны.

Анализ работ по влиянию высоких давлений и температур на наноуглеродные вещества выявил, что значительная часть исследований посвящена созданию высокотвердых состояний углерода с sp^3 связями между атомами, для чего в качестве исходных используются фуллерены C_{60} и C_{70} , нанотрубки и другие углеродные нановещества. Практически никогда не ставилась цель направленного создания, формирования и трансформации структур, состоящих из фуллереноподобных фрагментов с sp^2 связями между

атомами углерода. Проведенный анализ показал, что методы высоких давлений и температур позволяют преодолеть ограничения, накладываемые высокими энергиями активации трансформации (по механизмам, типа Стоуна-Уэльса) и высокой энергией активации самодиффузии углерода.

Проанализированы результаты исследований, посвященных материалам, содержащим наночастицы, защищенные углеродной оболочкой. Проведенное сравнение выявило эффективность способов термического разложения веществ, содержащих металл и углерод в условиях повышенных давлений, что позволяет в отличие от способов синтеза из газовой фазы получать продукт более однородный по структуре и размеру наночастиц. На настоящий момент, сведения об использовании метода статических высоких давлений (более 1 ГПа) и температур для получения материалов «ядро-оболочка» в литературе отсутствуют.

В главе 2 дано описание использованных материалов, экспериментального и аналитического оборудования, приведены методики исследований.

Использовались порошки фуллеренов C_{60} (99.98 %) и C_{70} (99.8 %) производства ЗАО «Фуллерен-Центр» (г. Чкаловск, Нижегородской обл.); наноалмазы производства ОАО «ФНПЦ Алтай» (г. Бийск, Алтайский край); ферроцен (98 %) и меламин (99 %) (Sigma-Aldrich). Для ряда исследований исходный луковичный углерод получался методом, предложенным В.Л. Кузнецовым, для этого наноалмазы (5 нм) нагревались в вакууме ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) при 1600°C , при этом выход на режим осуществлялся в течение 60 минут, выдержка при 1600°C составляла 30 минут.

Для экспериментов при высоких давлениях до 15 ГПа и температурах 1400°C использовалась аппаратура типа «профилированные наковальни», а при повышенных давлениях газа – газостат, изготовленный в ФГБНУ ТИСЧУМ (генерируемые давления до 600 МПа и температуры до 2000°C).

Для исследований структуры использовались: дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Electron Corporation); электронный микроскоп JEM-2010

(ускоряющее напряжение до 200 кВ); сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7600F; установка для получения спектров комбинационных рассеяния света (КРС) с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектор CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments) с системой отрезающих фильтров для подавления возбуждающих лазерных линий; установка рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) PHI 5500 ESCA (мономатическое AL K α излучение, $h\nu = 1486,6$ эВ).

Исследование механических свойств проводилось на сканирующем нанотвердомере «НаноСкан 3D», методом динамического индентирования, основанном на стандарте ISO 14577 (индентор Берковича).

Эмиссионные свойства образцов испытывались в составе катодов в диодных конструкциях. Анод представлял собой стеклянную пластину с полосой проводящего слоя ИТО, на который затем наносился слой фосфора. Измерения проводились в вакуумной установке ($\approx 10^{-7}$ Торр). Расстояние анод-катод регулировалось от десятков до сотен микрон.

В главе 3 приведены результаты экспериментов по получению порошковых веществ из фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в газостате, и последующей их консолидации термобарической обработкой, а также результаты исследований термобарической консолидации луковичного углерода, полученного по известной методике В.Л. Кузнецова.

Серия предварительных экспериментов позволила установить, что молекулы фуллерены C₆₀ и C₇₀ при обработке в атмосфере инертного газа (аргон или азот) при давлениях 100-300 МПа и температурах разрушаются и образуют порошкообразные вещества, структура которых наследует особенности строения фуллеренов, что позволило выбрать параметры для основной серии экспериментов.

На основании данных рентгеновской дифракции (рисунки 1), комбинационного рассеяния и электронной микроскопии (рисунок 2) установлено, что порошки C₆₀ и C₇₀ после обработки при давлении аргона

220 МПа, температурах 900, 1400 и 1750 °С в течение 60 минут имеют структуру, состоящую из фуллереноподобных нанофрагментов. Обнаружено, что C_{70} в условиях аргон/220МПа/1750°/50мин превращается не только в аморфный углерод, но также в небольших количествах в нанотрубки. Интерпретация данных рентгеновской дифракции проводилась с учетом результатов для луковичного углерода О.О. Михалюка и Г.А. Дубицкого, а также подхода описанного в работах С.Г. Ястребова. Дифрактограммы (рисунок 1) имеют общие особенности, характерные для луковичных структур: характерный косой фон; асимметричные, смещенные и уширенные дифракционные пики; при этом отсутствуют отражения, характеризующие трехмерную периодичность. Эти особенности могут быть обусловлены радиальной периодичностью в многослойных луковичных структурах, модулирующих графитоподобную сетку. В результате появляются только двумерные отражения типа 002, 100, 110.

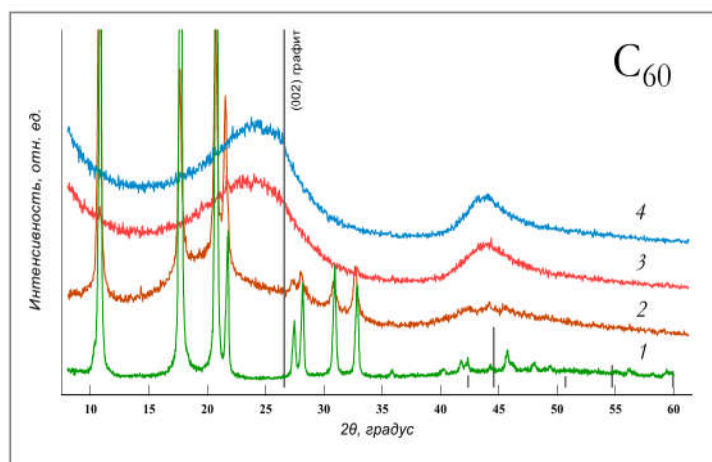
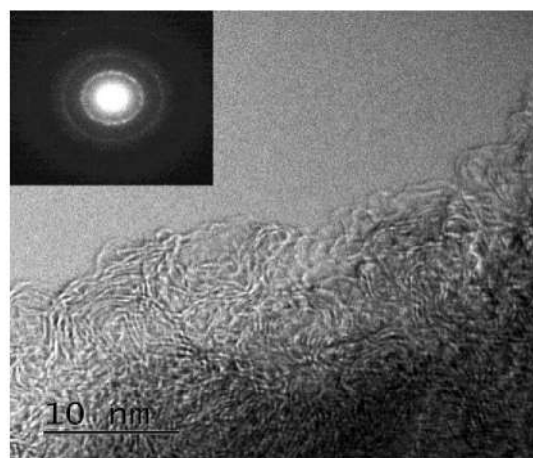


Рисунок 1 – Зависимость спектров рентгеновской дифракции от параметров обработки C_{60} в газостате: 1) исходный фуллерен C_{60} ; 2) аргон/220МПа/900°С/50мин; 3) аргон/220МПа/1400°С/50мин; 4) аргон/220МПа/1750°С/50мин. Штрихдиаграмма соответствует графиту (PDF 41-1487).

Рисунок 2 – Характерный вид структуры образцов, полученных обработкой C_{60} и C_{70} в газостате (образец C_{60} / аргон/220МПа/1400°С).



Специально проведенный эксперимент показал, что обработка при аналогичных температурах (1100^oC) фуллерена C₆₀ в вакууме не приводит к образованию фуллереноподобной структуры, что согласуется с результатами, полученными другими авторами. Таким образом, было показано, что повышенные давления играют ключевую роль для формирования указанной структуры.

Приведенные в таблице 1 данные позволили установить, что параметр d_{002} (усредненное межслоевое расстояние), характеризующий структуру образцов, полученных из C₆₀ и C₇₀ в газостате, уменьшается с увеличением температуры обработки. В таблице 1 приведены также данные оценки методом EDS содержания кислорода. Видно, что оно не превышает 1 %_{атомн} во всех образцах.

Таблица 1 – Параметр d_{002} и содержание кислорода, оцененное методом EDS в образцах, полученных из C₆₀ и C₇₀ в газостате

	Условия обработки в газостате	d_{002} , Å	Содержание кислорода, % _{атомн}
C ₆₀	аргон/220МПа/50мин/ 900 °C	-	-
	аргон/220МПа/50мин/1400 °C	3.76	0,54
	аргон/220МПа/50мин/1750 °C	3.73	0,48
C ₇₀	аргон/220МПа/50мин/900 °C	3.87	0,99
	аргон/220МПа/50мин/1400 °C	3.77	0,82
	аргон/220МПа/50мин/1750 °C	3.72	0,87

Проведенная следующая серия экспериментов позволила выявить основные закономерности влияния термобарической обработки (P=7.7÷15 ГПа, T=500÷1400^oC) на структуру и свойства луковичного углерода, который в свою очередь был получен из наноалмазов по методике В.Л. Кузнецова (термообработка наноалмазов в вакууме при 1600^oC в течение 30 минут).

На основании данных рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния и прямых наблюдений (рисунок 3) установлено, что луковичная структура, полученная из наноалмазов, устойчива к воздействиям до 15 ГПа и 1400 °С. С использованием методики оценки соотношения sp^3/sp^2 (метод РФЭС) предложенной Е.А. Скрылевой и Н.Ю. Шульгой (НИТУ «МИСиС»), установлено, что повышение плотности образцов при увеличении давления и температуры происходит в результате превращения $sp^2 \rightarrow sp^3$ связей углерода. При этом после воздействия 15 ГПа и 1400 °С плотность составила $\sim 2.42 \text{ г/см}^3$, а относительное количество sp^3 связей $\sim 38\%$ (таблица 2).

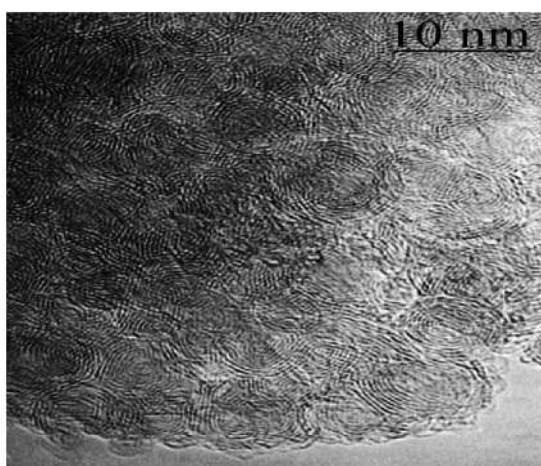


Рисунок 3 – Структура образца ЛСУ/15ГПа/1400°С.

Результаты, приведенные в таблице 2, показывают, что плотность, твердость и относительное количество sp^3 растут с увеличением параметров обработки (давления и температуры).

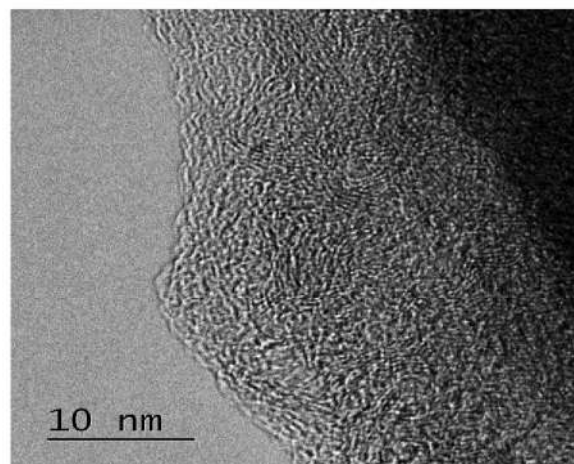
Таблица 2 – Влияние термобарической обработки на: параметр d_{002} структуры, плотность ρ , твердость HV и долю sp^3 связей ($X(C_{sp^3})/X(C)$).

№	Образец, условия получения	d_{002} , Å	ρ , г/см ³	HV , ГПа	$X(C_{sp^3})/X(C)$, ± 5 %
1.	наноалмаз/вакуум/1600°С/30мин	3.54	–	–	–
2.	наноалмаз/вакуум/1600°С/30мин + 7.7ГПа/500°С/1мин	3.46	2.05	2.5	5
3.	наноалмаз/вакуум/1600°С/30мин + 7.7ГПа/1350°С/1мин	3.32	2.17	5.7	12
4.	наноалмаз/вакуум/1600°С/30мин + 15ГПа/500°С/1мин	3.39	–	–	–
5.	наноалмаз/вакуум/1600°С/30мин + 15ГПа/1400°С/1мин	3.28	2.42	12	38

Полученные данные по влиянию термобарической обработки на структуру луковичного углерода, полученного из наноалмазов, были учтены при выборе параметров для следующей серии экспериментов по термобарической обработке фуллереноподобного углерода, полученного из C_{60} и C_{70} в газостате.

Было установлено, что термобарическая обработка (7.7 ГПа, 1350 °С) порошковых веществ, полученных из C_{60} и C_{70} в газостате, консолидирует их, при этом результаты рентгенодифракционных и электронно-микроскопических (рисунок 4) исследований свидетельствуют о наследовании консолидированными образцами структуры порошковых веществ, и сохранении «изогнутых» углеродных фуллереноподобных нанофрагментов (рисунок 4).

Рисунок 4 – Характерная структура образца, после газостатической и термобарической обработки (образец C_{60} /аргон/220МПа/1400°С/50минут+7,7 ГПа/1350 °С/1 мин).



Представленные в таблице 3 сводные данные указывают на наличие связи плотности (ρ), модуля Юнга (E), микротвердости (H) и упругого восстановления (R) консолидированных образцов от параметров двухступенчатой обработки. Анализ этих данных (таблица 3) позволил установить корреляцию механических свойств и параметра d_{002} структуры, которая отражена на рисунке 5. Чем меньше d_{002} , тем выше модуль Юнга E и твердость H . Так, если $d_{002}=3.37 \text{ \AA}$, то $E=111 \text{ GPa}$ и $H=12.5 \text{ ГПа}$. Если $d_{002}= 3.52 \text{ \AA}$, то $E=42.7 \text{ GPa}$ и $H=5.4 \text{ ГПа}$.

Таблица 3 – Параметр d_{002} , плотность (ρ), модуль Юнга (E), микротвердость (H) и упругое восстановление (R) образцов, полученных обработкой C_{60} и C_{70}

	№	Условия обработки в газостате	Условия термобарической обработки	d_{002} , Å	ρ , г/см ³	E , ГПа	H , ГПа	R , %
C_{60}		без обработки	$P=7.7$ ГПа $T=1350$ °C $\tau=1$ мин	3.41	2.14	75.75	10.5	86.1
	1*	Ar/220МПа/50мин/900 °C		3.37	2.16	111.0	12.5	81.0
	2*	Ar/220МПа/50мин/1400 °C		3.52	1.98	53.1	8.1	86.3
	3*	Ar/220МПа/50мин/1750 °C		3.52	2.01	50.2	7.9	91.2
C_{70}	4*	Ar/220МПа/50мин/900 °C		3.46	2.07	67.3	12.0	93.4
	5*	Ar/220МПа/50мин/1400 °C		3.50	2.01	56.5	8.1	95.8
	6*	Ar/220МПа/50мин/1750 °C		3.52	2.00	42.7	5.4	94.7

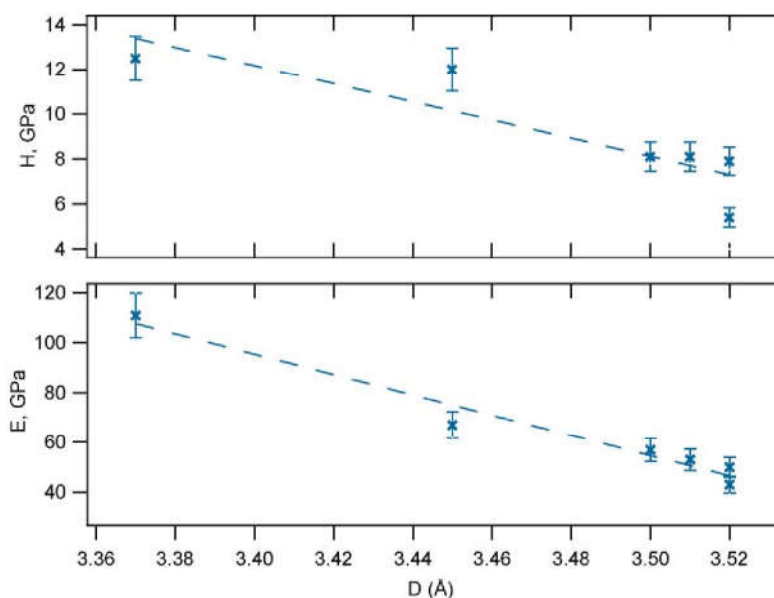


Рисунок 5 – Корреляция параметра d_{002} (усредненного межслоевого расстояния) и модулей упругости образцов, полученных термобарической обработкой (7,7 ГПа/1350 °C) материалов, полученных из C_{60} и C_{70} в газостате.

Диапазон измеренных для консолидированных образцов значений модуля Юнга E составил $43 \div 111$ ГПа, твердости H – $5.4 \div 12.5$ ГПа, при этом плотность была около 2.0 г/см³. По параметру «удельная твердость» H/ρ полученные материалы могут сравниться с большим числом современных керамик и стекол, но в отличие от них, они имеют высокие значения упругого восстановления – более 80%.

В главе 4 описаны результаты экспериментов по выявлению эффектов от использования азота на этапе обработки C_{60} в газостате, конечной целью которых было получить компактный углерод-азотный материал с

использованием двухстадийной обработки, при этом были опробованы два режима:

1) Обработка C_{60} в газостате (азот/180 МПа/600°C/11час), после такой обработки молекулы C_{60} не были разрушены. Затем (15ГПа/1400°C/1мин).

2) Обработка C_{60} в газостате (азот/225 МПа/1600°C/1час), после такой обработки молекулы C_{60} разрушались. Затем (15ГПа/1400°C/1мин).

По первому режиму получить углерод-азотный материал не удалось.

Результаты экспериментов по второму режиму приводятся ниже. С использованием методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии было установлено, что образцы и после газостатического и после термобарического этапов обработки имеют в структуре описанные фуллереноподобные особенности. Исследование методом РФЭС после газостатической обработки показало присутствие в структуре молекул азота ~2ат.%, а после термобарической весь азот ~2ат.% был атомарным, при этом он замещал атомы углерода в углеродных слоях. Такой вывод был сделан на основании следующего анализа. Пик $N1s$, сместился в область более низких энергий (рисунок 6) и представлял собой наложение двух пиков в области связей азот-углерод: 398,2 эВ и 400,0 эВ.

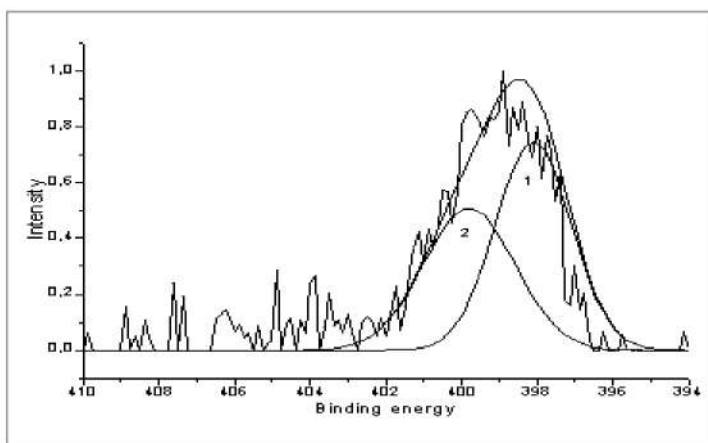


Рисунок 6 – Спектры $N1s$ образца C_{60} после обработки $N_2/225\text{МПа}/1600^\circ\text{C} + 15\text{ГПа}/1450^\circ\text{C}/1\text{мин.}$

Сравнение с имеющимися данными позволило сделать вывод, что пик 400.0 эВ обусловлен атомами азота, внедрившимися в центр слоя с замещением атомов углерода, а пик 398,2 эВ атомами, внедрившимися в край слоя с замещением атомов углерода.

В главе 5 описаны эксперименты по получению и исследованию материалов, содержащих наночастицы карбидов и нитридов железа, защищенных оболочками углерода (материалы «ядро-оболочка»).

Проведенное исследование выявило, что совершенство структуры образцов, получаемых при 4 ГПа из ферроцена (C_5H_5)₂Fe, зависит от температуры (в диапазоне 600-900^oC) и/или времени синтеза (в диапазоне 10-90 минут), так как с их увеличением увеличивалась число дифракционных пиков и уменьшалась их ширина. Для иллюстрации на рисунке 7 представлены дифрактограммы образцов, полученных из ферроцена при 4 ГПа, выдержке 90 минут и различных температурах до 800^oC. А на рисунке 8 представлены дифрактограммы образцов, полученных при 4 ГПа, 800^oC и различных временах (10÷90 мин). Все пики для всех образцов были идентифицированы, как принадлежащие графитоподобным структурам, а также карбидам железа (в основном Fe₃C).

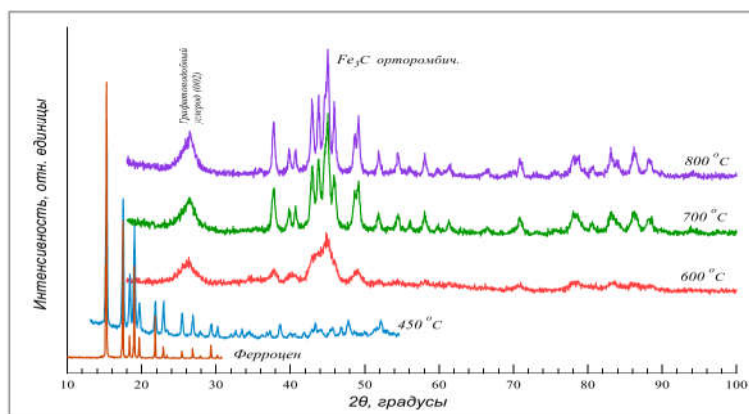


Рисунок 7 – Зависимость совершенства структуры образцов от температуры обработки ферроцена при 4 ГПа, при выдержке 90 мин.

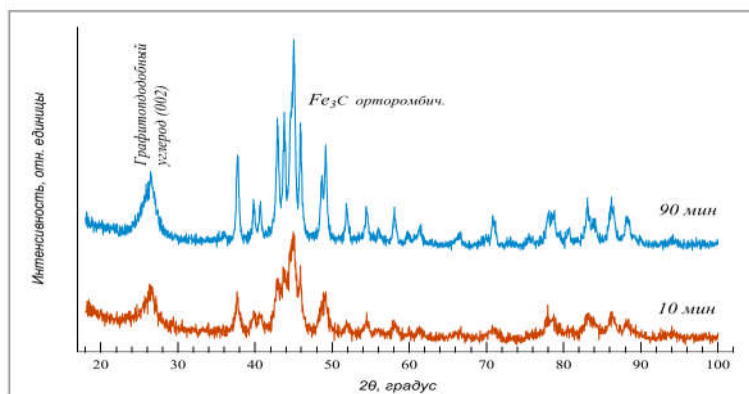


Рисунок 8 – Зависимость совершенства структуры образцов от времени обработки ферроцена при 4 ГПа и температуре 800^oC.

Исследования при помощи электронной микроскопии позволили выявить последовательность структурных превращений. На начальной стадии появляются скопления атомов железа в аморфной углеродной

матрице (рисунок 9), а на конечной формируются карбидные частицы (10-40 нм), покрытые углеродными слоями (рисунок 10).

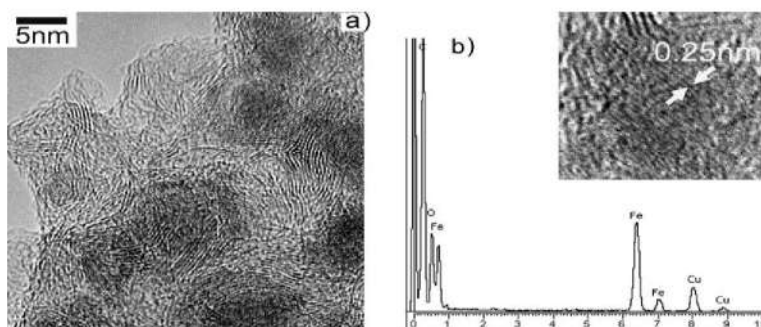
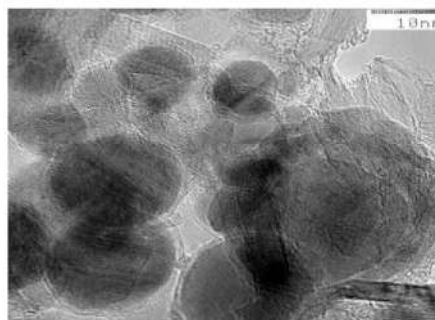


Рисунок 9 – (а) структура и (b) EDS спектр образца, полученного из ферроцена при 4 ГПа/800°С/10 мин. Пики меди на EDS спектре принадлежат медной сетке, поддерживающей образец в держателе микроскопа.

Рисунок 10 – структура образца, полученного из ферроцена при 4 ГПа/800°С/90 мин.



Таким образом, проведенная работа позволила определить оптимальные параметры, при которых при 4,0 ГПа происходит превращение ферроцена в материал ядро-оболочка: интервал температур 400÷800°С, время – 10÷90 минут.

В специальном эксперименте было установлено, что Fe_3C карбид (рисунок 11а), инкапсулированный в углеродные оболочки при дополнительном воздействии 13 ГПа/1200°С превращается в карбид Fe_7C_3 (рисунки 11б, 12). Таким образом, было показано, что фазовый состав частиц в материалах ядро-оболочка можно менять, варьируя параметры термобарического воздействия.

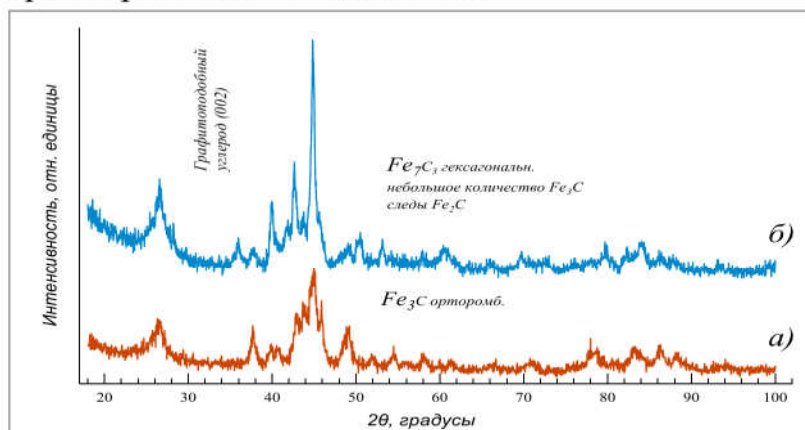


Рисунок 11 – дифрактограммы, свидетельствующие о: превращении наночастиц а) Fe_3C , полученных из ферроцена при 4 ГПа/800°С/10 мин, в б) наночастицы Fe_7C_3 при последующей обработке 13 ГПа/1200°С/1 мин.

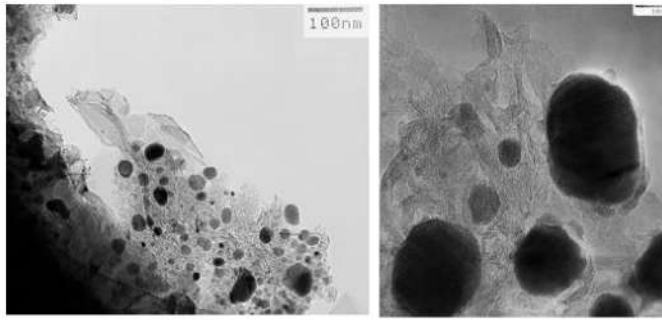


Рисунок 12 – Строение образца, полученного из ферроцена при 4 ГПа/800°С/10 мин+ +13 ГПа/1200 °С/1 мин.

Проведенные далее эксперименты позволили установить, что обработка при 4 ГПа и 800°С смеси ферроцена и меламина (18%_{масс.} Fe(C₅H₅)₂ + 82%_{масс.} C₃H₆N₆) приводит к образованию материала, представляющего собой углеродную аморфную матрицу с включенными в нее кристаллами 5÷200 нм ε- Fe₃N. Об этом свидетельствуют результаты рентгенодифракционных (рисунок 13) и электронно-микроскопических (рисунок 14) исследований.

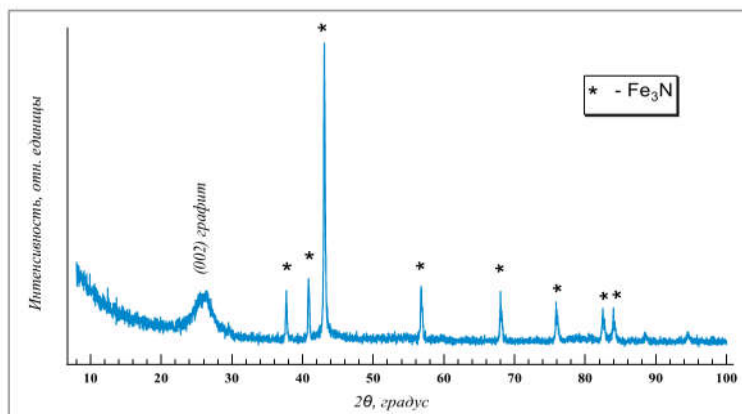


Рисунок 13 – Дифрактограмма, свидетельствующая, что при обработке образца (18%_{масс.} Fe(C₅H₅)₂ + 82%_{масс.} C₃H₆N₆) при (4 ГПа/800 °С/30 минут) образуется аморфная углеродная фаза и частицы Fe₃N.

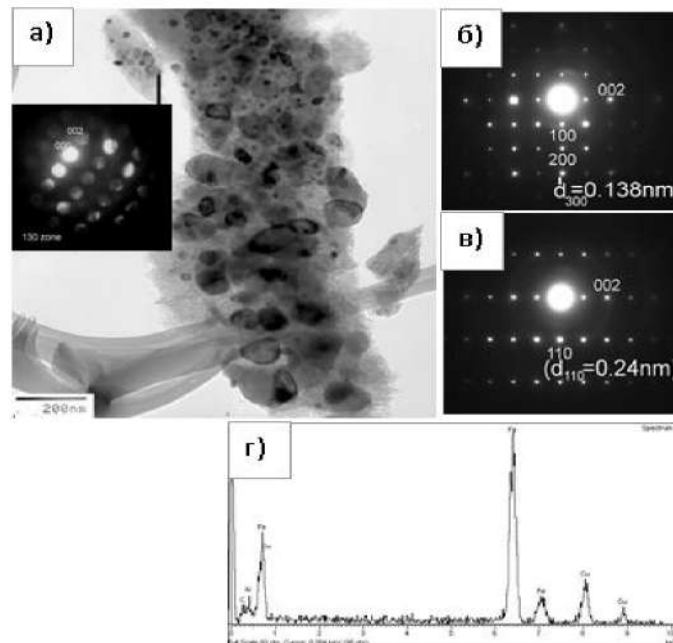


Рисунок 14 – результаты анализа в электронном микроскопе образца, полученного из ферроцена и меламина. (а) Структура.

На врезке микродифракция в сходящемся пучке от нанокристалла, она соответствует [130] оси зоны гексагональной ε-фазы Fe₃N с параметрами $a = 0.478$ и $c = 0.44$ нм. (б); (в) Дифракция от кристалла с ~200 нм при наклоне вокруг 002 отражения. (г) EDS спектр от отдельного нанокристалла. ("Си" пики от медной сетки-подложки).

Исследования методами EDS (энерго-дисперсионный рентгеновский спектральный анализ) и РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) выявили, что C-N связи, присутствовавшие в исходном меламине, после (4ГПа/800⁰С/30 мин) в значительной мере разрушаются. Содержание азота в конечной углеродной матрице составило около 1-2%_{атомн}, причем, примерно 50% азота входило в шестичленные циклы.

Далее приведены результаты оценки автоэмиссионных характеристик веществ полученных в настоящей работе.

Для образца, полученного обработкой детонационных наноалмазов (вакуум/1600⁰С/30мин) с последующей консолидацией при 7,7 ГПа и 1350⁰С пороговое напряжение составило ~4 В/мкм, при хорошей временной стабильности тока во время эксперимента по наработке в течение 7 часов.

Для автоэмиссионных исследований были также выбраны два образца «ядро-оболочка» полученные из ферроцена при 4 ГПа/800⁰С и различных временах: 10 и 90 минут. Дифрактограммы на рисунке 15 свидетельствуют, что они отличаются совершенством структуры, о чем свидетельствует различие в числе и уширении пиков на дифрактограммах.

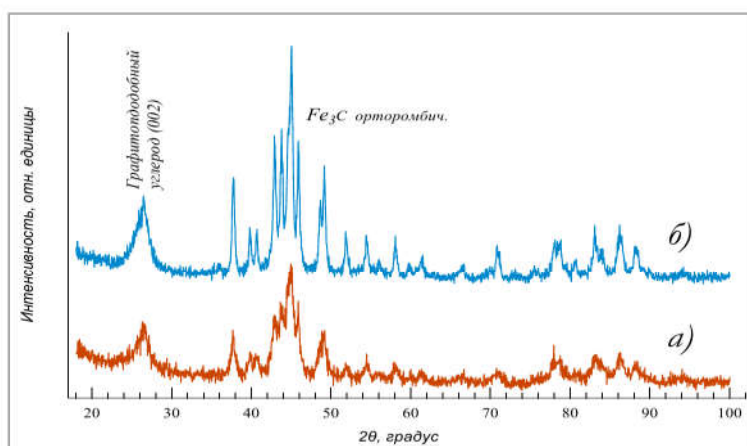


Рисунок 15 – Дифрактограммы, отражающие различие в совершенстве структуры образцов:
(а) ферроцен/4ГПа/800⁰С/10мин;
(б) ферроцен/4ГПа/800⁰С/90мин.

Образцы ядро-оболочка, содержащие наночастицы Fe₃C, для автоэмиссионных измерений представляли собой порошки, нанесенные на поверхность катода. Это обеспечило бóльшую равномерность эмиссии со всей поверхности, и бóльшую, по сравнению с монолитными образцами, плотность тока. Результаты измерений (таблица 4) показывают, что наличие

Fe₃C уменьшает значения порогового напряжения эмиссии, при этом менее совершенный материал имел меньшее пороговое напряжение и больший максимальный ток.

Таблица 4. Эмиссионные свойства материалов с наночастицами Fe₃C, защищенными слоями луковичного (фуллереноподобного) углерода

Параметры синтеза (обработки ферроцена)	4 ГПа, 800 °С, 90 мин	4 ГПа, 800 °С, 10 мин
Пороговое напряжение	2,4 В/мкм	1,91 В/мкм
Время наработки	9 часов	7 часов
Максимальный ток до эксперимента по наработке (U=5,5кВ)	≈ 45 мкА	≈ 85 мкА
Максимальный ток после наработки 7 часов (U=5,5кВ)	≈ 45 мкА	≈ 83 мкА

Сравнение с литературными данными показало, что по таким параметрам, как напряжение начала эмиссии материалы «ядро-оболочка» находятся на уровне перспективных материалов, таких как нанотрубки различных типов, и наноразмерные Mo, ZnO, TiO₂, Si, In₂O₃. При этом материалы «ядро-оболочка» показали хорошую временную стабильность при 7 час непрерывной работы.

Основные результаты и выводы

Выявлены особенности формирования и преобразования фуллереноподобной структуры углерода при воздействии давлений и температур. Предложен и впервые опробован способ получения фуллереноподобной структуры из фуллеренов C₆₀ и C₇₀ при газостатической обработке, и способ последующего формирования компактной фуллереноподобной структуры термобарической обработкой. Впервые опробован способ получения наночастиц карбида железа с

фуллереноподобными оболочками путем термобарического пиролиза ферроцена в условиях статических давлений выше 1 ГПа.

Выявлены закономерности структурных превращений при газостатической обработке в аргоне и последующей термобарической обработке фуллеренов C_{60} и C_{70} . Установлено, что получаемые вещества наследуют особенности, присущие фуллеренам, и характеризуются наличием слоистых изогнутых элементов, параметр структуры d_{002} (усредненное межслоевое расстояние) в которых зависит от условий получения.

Установлены зависимости механических свойств компактных материалов (упругих модулей и упругого восстановления), получаемых из фуллеренов C_{60} и C_{70} от условий двухстадийной обработки (газостатическая+термобарическая). Установлена связь структура-свойство и показано, что чем меньше d_{002} , тем выше значения модулей упругости и ниже упругое восстановление компактного углеродного материала.

Экспериментально доказано, что в процессе газостатической обработки фуллерена C_{60} при температуре 1600°C и давлении азота 225 МПа происходит внедрение молекулярного азота в формирующуюся фуллереноподобную структуру, а при последующей термобарической обработке при 15 ГПа и 1600°C атомарный азот замещает до 2%_{атомн} углерода в кристаллической решетке.

Экспериментально найдены технологические режимы получения компактных материалов с фуллереноподобной структурой. Разработан лабораторный регламент. Изготовлены экспериментальные партии образцов, испытания которых показали повышенные эксплуатационные свойства. Оформлен патент Российской Федерации.

Показана возможность синтеза веществ типа «ядро-оболочка» при термобарической обработке металлоорганических соединений на примере ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$. Определена последовательность превращений ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$ при воздействии давлений 4.0 ГПа, температур 600-800 $^{\circ}\text{C}$ во время выдержки 10-90 минут. Установлена связь структура-

свойство для материалов содержащих наночастицы карбида железа Fe_3C с фуллереноподобной оболочкой, и было показано, что присутствие наночастиц Fe_3C значительно понижает напряжение начала автоэмиссии, при этом менее структурно совершенный материал показал лучшие автоэмиссионные свойства, по сравнению с более структурно совершенным.

Установлены технологические режимы получения материалов, содержащих наночастицы карбида железа Fe_3C с фуллереноподобной оболочкой. Разработан лабораторный регламент. Изготовлены экспериментальные партии образцов, испытания которых показали соответствие требованиям, предъявляемым к светоизлучающим устройствам с автоэмиссионными катодами безртутных ламп большой площади для дезинфекции воздуха и воды.

Разработанные методы обработки слоистых углеродных веществ могут быть адаптированы и на слоистые нитриды, халькогениды и дихалькогениды ряда металлов, а также другие похожие вещества.

Публикации в журналах, соответствующих критериям ВАК

1. Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Bagramov R.H., Popov M.Yu., Prokhorov V.M., Sulyanov S.A. Physical properties of superhard and ultrahard fullerites created from solid C_{60} by high-pressure-high-temperature treatment. *Applied Physics A*, 1997, Volume 64, Issue 3, pp 247-250.
2. Лебедев Б.В., Жогова К.Б., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х., Термодинамические свойства некоторых полимерных форм фуллерита C_{60} в области 0-320 К. *Известия РАН, Серия Химическая*. 2000, т.2, с. 277-280.
3. Lebedev B.V., Zhogova K.B., Blank V.D., Bagramov R.Kh. Thermodynamic properties of some polymeric forms of fullerite C_{60} at temperatures ranging from 0 to 320 K. *Russian Chemical Bulletin*, 2000, Volume 49, Issue 2, pp 280-284.
4. Prokhorov V.M., Bagramov R.H., Blank V.D., Pivovarov G.I. Pulse acoustic microscopy characterization of the elastic properties of nanostructured metal–nanocarbon composites. *Ultrasonics*. 2008, Volume 48, pp 578–582.
5. Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. Влияние высоких давлений и температур на наноуглеродные луковичные структуры: сравнение с C_{60} . *Известия Академии Наук. Серия химическая*. 2011, № 3, 404-409.
6. Dubitsky G.A., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Skryleva E.A., Kulnitsky B.A., Mavrin B.N., Aksenonkov V.V., Bagramov R.Kh., Denisov V.N., Perezhogin I.A. Effect of

high pressures and temperatures on carbon nano-onion structures: comparison with C₆₀. Russian Chemical Bulletin. March 2011, Volume 60, Issue 3, pp 413-418.

7. Bagramov R.H., Blank V.D., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., Tatyannin E.V., Aksenenkov V.V. High Pressures Synthesis of Iron Carbide Nanoparticles Covered with Onion-Like Carbon Shells. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2012, Volume 20, Issue 1, pp 41-48.
8. Blank V.D., Buranova Y.S., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Bagramov R.H., Dubitsky G.A. Formation and crystallographic relations of iron phases and iron carbides inside the carbon nanotubes. High Temperatures-High Pressures, 2014, Vol. 43, pp. 39–45.
9. Bagramov R.H., Serebryanaya N.R., Kulnitskiy B.A., Blank V.D. C₆₀ and C₇₀ pressure-and-temperature transformations into fullerene-related forms. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2016, Volume 24, Number 1, pp 20–24.

Патенты

1. Бланк В.Д., Дубицкий Г.А., Баграмов Р.Х., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В. Способ получения углерод-азотного материала. Патент РФ № 2485047. Приоритет: 03.11.2011. Опубликовано: 20.06.2013.
2. Бланк В.Д., Дубицкий Г.А., Баграмов Р.Х., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В., Данилов В.Г. Способ получения сверхтвердого композиционного материала. Патент РФ №2523477. Приоритет: 07.12.2012. Опубликовано: 20.07.2014.
3. Бланк В.Д., Дубицкий Г.А., Баграмов Р.Х., Серебряная Н.Р. Способ получения сверхтвердого композиционного материала. Патент РФ № 2547485. Приоритет: 01.10.2013. Опубликовано: 10.04.2015.

Публикации в иных журналах

1. Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. "Луковичные структуры углерода: порошки и компакты". Известия высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология. 2010, т.53, вып. № 10, с. 49 – 59.
2. Баграмов Р.Х., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Шешин Е.П., Шорникова А.Л., Татянин Е.В. Получение и автоэмиссионные свойства углеродных материалов с луковичной структурой. Известия ВУЗов. Сер. Хим. 2011, том 54, вып. 7, с. 55-58.
3. Серебряная Н.Р., Дубицкий Г.А., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Пахомов И.В. Получение углерод-азотных материалов из фуллерита C₆₀. Известия ВУЗов. Сер. Хим. 2011 том 54 вып. с. 73-78.
4. Баграмов Р.Х., Пахомов И.В., Серебряная Н.Р., Дубицкий Г.А., Поляков Е.В., Бланк В.Д. Исследование структуры и свойств материала с луковичной структурой, Синтезированного из фуллерита C₇₀. Известия ВУЗов. Сер. Хим. 2012, том 55, вып. 6, с. 25-29.
5. Баграмов Р.Х., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В., Поляков Е.В., Кравчук К.С., Бланк В.Д. Луковичные структуры, полученные из фуллеритов C₆₀, C₇₀ и наноалмазов. Известия ВУЗов. Сер. Хим. 2013, том 56, вып. 5, с. 36-40.