

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.762.2

ВЛИЯНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2022 г. О. П. Черногорова^{1,*}, Е. И. Дроздова¹, И. Н. Лукина¹,
В. П. Сиротинкин¹, А. А. Хомич², С. Н. Клямкин³, Е. А. Екимов⁴

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

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк, Россия

*E-mail: tchern@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 03.12.2021 г.

После доработки 20.12.2021 г.

Принята к публикации 07.01.2022 г.

Новые сверхупругие сверхтвердые углеродные материалы получены из фуллеритов C_{60} , наводороженных в твердом состоянии в атмосфере водорода до содержания 0.4 мас. % H (формула $\sim C_{60}H_{3.5}$). Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, световой и электронной микроскопии, динамического индентирования и трибологических испытаний исследованы композиционные материалы (КМ), синтезированные из смесей порошков Со и 10 мас. % фуллеритов C_{60} или $C_{60}H_{3.5}$ под давлением 8 ГПа при температуре 800°C. Наводороживание исходных фуллеритов повышает степень аморфизации структуры графитоподобной фазы высокого давления, при этом ее твердость повышается более чем в 2.5 раза, до ~ 52 ГПа, и модуль упругости при индентировании возрастает примерно в 3 раза, до 333 ГПа. Наводороживание фуллеритов C_{60} является перспективным методом улучшения триботехнических характеристик сверхупругой твердой фазы, образующейся при термобарической обработке фуллеритов, а также КМ, армированных частицами такой фазы: коэффициент трения КМ снижается от 0.25 до 0.01 при значительном повышении износостойкости.

DOI: 10.56304/S1992722322040069

ВВЕДЕНИЕ

Наводороживание фуллеритов широко изучено с целью использования их для хранения водорода [1, 2]. Молекулы водорода заполняют тетра- и октаэдрические поры ГЦК-решетки фуллерита [3], а при достижении концентрации водорода выше 4.5 мас. % начинаются деструкция решетки и аморфизация фуллерита [4]. Реакция дегидрогенизации является необратимой, поскольку она приводит к коллапсу фуллереновых молекул [5].

Введение водорода в состав алмазоподобных покрытий во многих случаях благоприятно влияет на их трибологические свойства [6, 7]. Нанокластерная графеновая структура, по сочетанию высокой твердости и сверхпластичности близкая к алмазоподобному углероду [8–10], формируется из фуллеренов при нагреве под давлением вследствие коллапса фуллереновых молекул. В данной работе использовано наводороживание исходных фуллеренов как фактор воздействия на структуру углеродных фаз высокого давления.

То обстоятельство, что С–Н-связи слабонаводороженного фуллерена легче рвутся, чем углеродные связи в фуллерене [11], может запустить механизмы химически активированной сшивки соседних молекул фуллерена одинарными С–С-связями и изменить сценарий фазовых превращений при нагреве под давлением.

В прикладном плане представляет интерес возможность использования наводороживания фуллерена для улучшения физико-механических свойств синтезированных под давлением компактных материалов на его основе. В промышленности используемые давления ограничены 8–9 ГПа, большие давления используются только лабораторно. По этой причине синтез сверхтвердых образцов из фуллерена при давлениях ~ 8 ГПа наиболее интересен для практического применения, что и повлияло на выбор условий получения образцов в данном исследовании. Металломатричные композиционные материалы (КМ) с наполнителем из углеродных фаз были получены

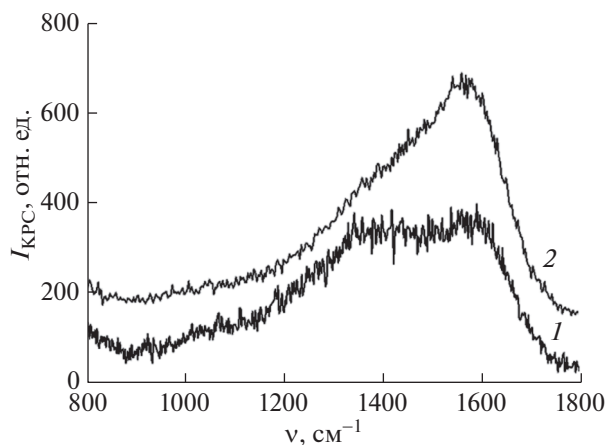


Рис. 1. Спектры КРС углеродных частиц, полученных из ненаводороженных (1) и наводороженных (2) фуллеритов C_{60} .

для изучения возможности их применения как антифрикционных высокоизносостойких материалов [12]. Использование КМ призвано преодолеть проблему хрупкости сверхтвердых объемных образцов, полученных из фуллеренов под давлением.

МЕТОДЫ

Исходный C_{60} (99.9% чистоты) наводороживали в твердом состоянии в атмосфере водорода при давлении 50 МПа и температуре 320°C в течение 6 ч без использования катализаторов [13]. Содержание водорода в наводороженных образцах было определено методами газовой хроматографии (Elementar Analysensysteme GmbH vario EL cube) и дегазации образца при нагреве (анализатор RHEN 602 LECO) на уровне 0.40–0.45 мас. %, что отвечает примерно составу $C_{60}H_{(3-3.5)}$. Наиболее вероятно, что водород насыщает сразу две валентности при разрыве одной связи, тогда полученный состав можно представить как смесь наиболее вероятных соединений $C_{60}H_2$ (25–50%) и $C_{60}H_4$ (50–75%). Рентгенофазовый анализ фуллеритов проводили в режиме на отражение (Cu-излучение, дифрактометр Ultima 4 фирмы Rigaku). Образцы КМ высотой 2.5 и 5 мм в диаметре синтезировали из смеси порошков кобальта с 10 мас. % наводороженных и ненаводороженных фуллеритов при давлении 8 ГПа при 800°C в камере высокого давления типа тороид [14]. Контроль температуры осуществляли с использованием хромель-алюмелевой термопары. Структуру фаз высокого давления исследовали методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) (Horiba Jobin-Yvon Lab.RAM HR; $\lambda = 473$ нм), оптической микроскопии (Olympus GX51), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Quanta 3D

DualBeam) и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) (Теснаи Osiris FEI).

Механические характеристики углеродных частиц (твердость индентирования H_{IT} , модуль упругости при индентировании E_{IT} и упругое восстановление $\eta_{IT} = W_{elast}/W_{total}$, где W_{elast} и W_{total} — упругая и полная работа индентирования соответственно) определяли с помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-211S (Shimadzu) по стандарту ISO14577 (ГОСТ 8748-2011) с использованием индентора Виккерса при нагрузке 500 мН в режиме нагружение–разгружение при скорости нагружения 70 мН/с. Трибологические испытания образцов КМ проводили на установке UMT-3МО фирмы CETR по схеме палец–диск при нагрузке 1 кг с линейной скоростью 0.3 м/с. Коэффициент трения μ определяли при круговом движении по контртелу из стали твердостью 62 HRC. Испытания на абразивное изнашивание выполняли по аналогичной схеме при скольжении образцов по шлифовальной бумаге (электрокорунд, зернистость 18 мкм) по свежему следу. Величину интенсивности изнашивания I определяли по потере массы КМ при прохождении пути длиной 9 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Наводороживание фуллерита C_{60} до ~0.40 мас. % приводит к незначительному смещению положений рентгеновских пиков, которое указывает на слабое увеличение параметра решетки (от 14.169 до 14.194 Å) при сохранении ГЦК-структуры кристалла. Это согласуется с данными, представленными в [4] для больших содержаний водорода в C_{60} .

Содержание водорода в синтезированной углеродной фазе высокого давления соответствует его содержанию в исходном фуллерите. Спектры КРС углеродных частиц (рис. 1), полученных из наводороженных фуллеритов при 8 ГПа (800°C), представляют собой широкую асимметричную полосу, характерную для графитоподобных частиц, полученных из C_{60} при давлении более 9 ГПа [8], тогда как симметричный “двугорбый” спектр частицы, полученной из ненаводороженных фуллеритов C_{60} , типичен для углеродной фазы, полученной из кристаллов C_{60} при 8 ГПа.

При исследовании структуры армирующей КМ углеродной фазы из кристаллов C_{60} методом световой микроскопии в поляризованном свете наблюдается оптическая анизотропия, указывающая на наследственную связь со структурой исходных кристаллов, показанную в [15, 16]. Причиной является наличие дальнего порядка в ориентации графеновых плоскостей синтезированной углеродной фазы в пределах исходного молекулярно-

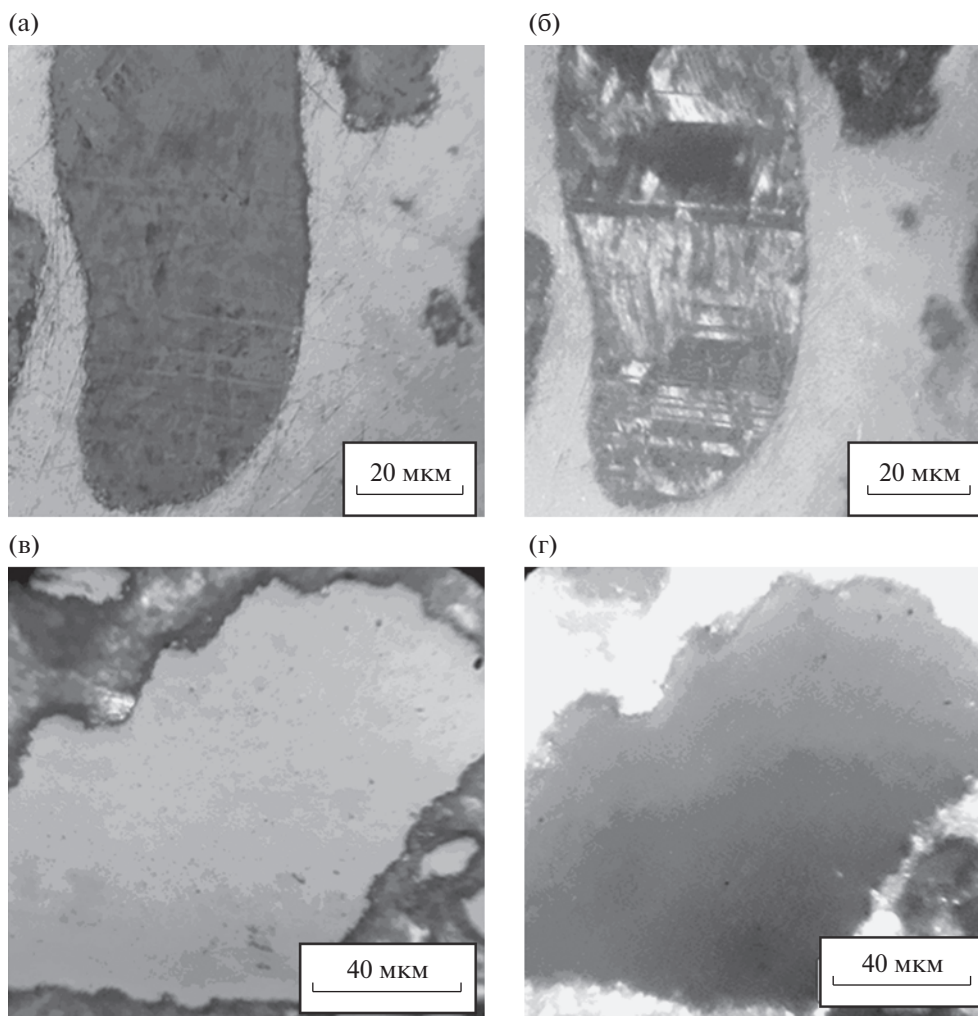


Рис. 2. Частицы углеродных фаз высокого давления (8 ГПа, 800°C), полученных из фуллеритов C_{60} без обработки (а, в) и после наводороживания до состава $C_{60}H_{3.5}$ (б, г). Изображения (б) и (г) получены в поляризованном свете.

го кристалла C_{60} . Наводороживание исходных фуллеритов устраняет оптическую анизотропию в структуре фазы высокого давления (рис. 2), несмотря на сохранение кристаллической структуры исходных фуллеритов.

Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры углеродной фазы, полученной из C_{60} и $C_{60}H_{3.5}$ (рис. 3), показывают, что она в обоих случаях состоит из графеновых пакетов, характерных для нанокластерной графеновой фазы [15]. Согласно результатам статистической обработки изображений размер пакетов наводороженной фазы уменьшается от ~ 2.0 до ~ 1.5 нм.

На электронограммах (рис. 4), полученных с площади 100 нм, наблюдаются кольцевые гало, соответствующие рефлексам d_{002} графитоподобной структуры. Размытые рефлексы на рис. 4а указывают на предпочтительную ориентацию графеновых нанокластеров, унаследованную от ГЦК-

кристалла фуллерита C_{60} , из которых получен образец. Отсутствие явно выраженных рефлексов на кольцевом гало образца из $C_{60}H_{3.5}$ показывает, что графеновые нанокластеры в этом образце расположены более хаотично и с более слабой предпочтительной ориентацией.

Изображения поверхности разрушения углеродных образцов, полученные методом СЭМ, приведены на рис. 5. Образец без водорода разрушается с образованием гребней и рядов параллельных ступенек, которые в пределах поля зрения имеют близкую направленность (рис. 5а). На изломе образца с водородом также наблюдаются ступеньки (рис. 5б), но они более слаженные, не параллельные и расположены более хаотично, чем у образца без водорода.

При большем увеличении (рис. 5в, 5г) видны признаки вязкого межзеренного разрушения, которое проходит между гранулами-кластерами в виде зерен размером < 40 нм [17]. Такие зерна раз-

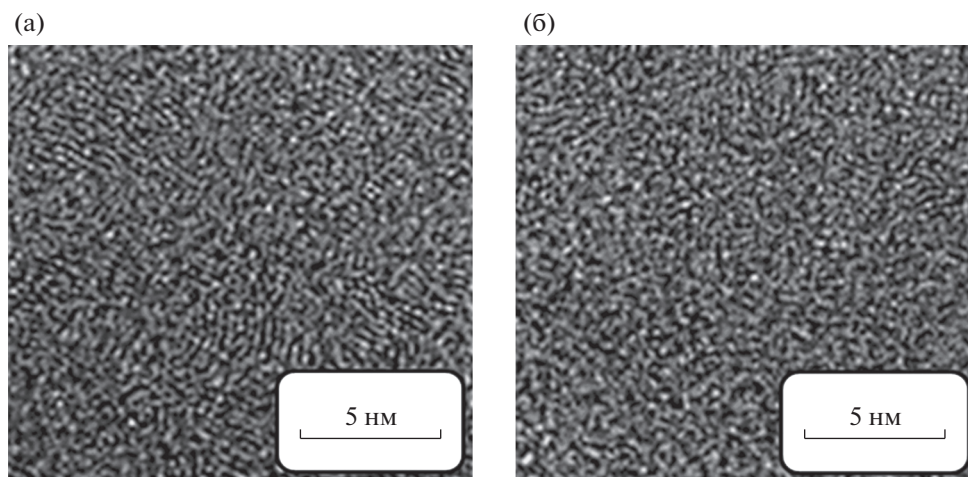


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения структуры углеродной фазы, полученной из C_{60} (а) и $C_{60}H_{3.5}$ (б).

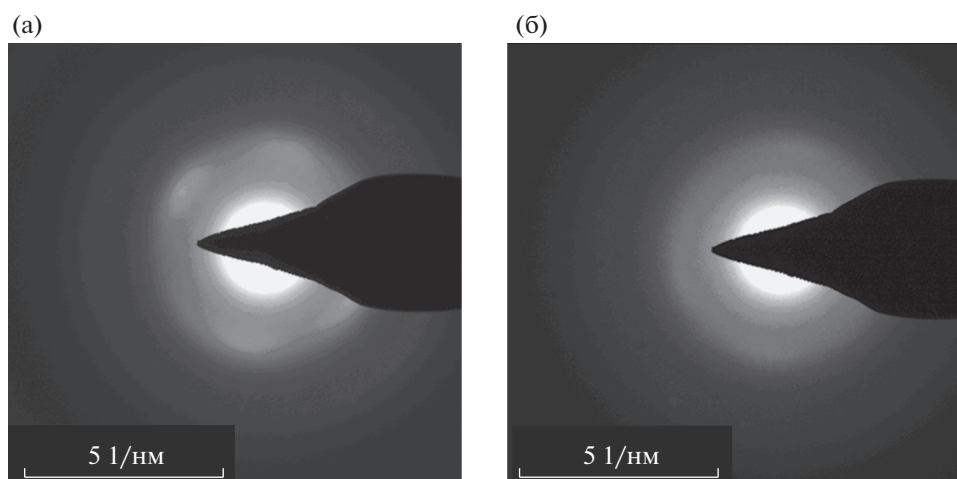


Рис. 4. Электронограммы образцов углеродной фазы, полученной из C_{60} (а) и $C_{60}H_{3.5}$ (б).

мером несколько десятков микрон обнаружены при большом увеличении в структуре твердого углерода, полученного в [18] при высокотемпературной обработке высоким давлением фуллеритов C_{60} . В изломе ненаводороженного образца такие зерна образуют гребни, имеющие близкую направленность в пределах изображения, тогда как зерна наводороженного углерода в изломе образуют более однородную поверхность.

Сравнение результатов индентирования углеродных частиц (табл. 1) показывает, что наводороживание исходных фуллеритов значительно повышает их твердость и модуль упругости при индентировании при сохранении сверхупругости. Отношение твердости к модулю индентирования, которое признается критерием трибологических свойств материала [19], снижается от 0.20 до 0.15, но остается достаточно высоким для того, чтобы обеспечивать хорошие трибологические

свойства КМ, армированного этими углеродными частицами.

При оценке влияния наводороживания исходных фуллеритов на коэффициент трения и интенсивность изнашивания синтезированных КМ в качестве эталона использован КМ на основе Co , армированный частицами алмаза, полученными из фуллеренов [20]. Согласно результатам трибологических испытаний, приведенным на рис. 6, коэффициент трения у КМ из $Co + (C_{60}H_{3.5})$ самый низкий в течение всего времени испытания (табл. 1). По износостойкости этот КМ значительно превосходит КМ из $Co + C_{60}$, но уступает КМ, армированному алмазами (рис. 7).

ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам структурных исследований наводороживание исходных фуллеритов зна-

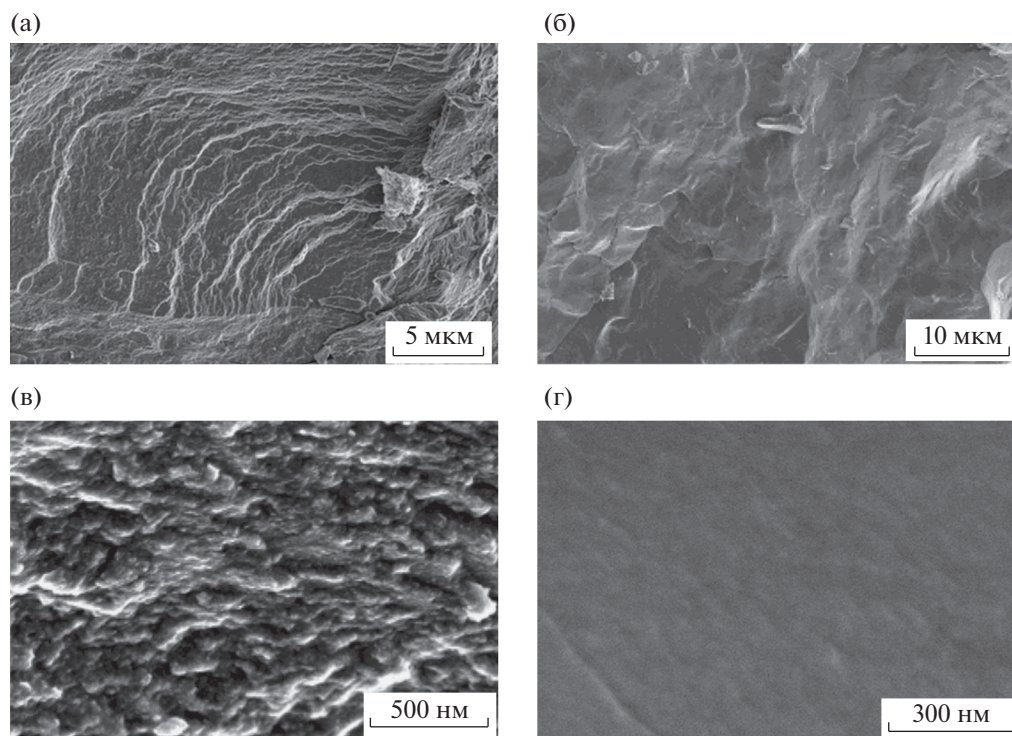


Рис. 5. Поверхности разрушения углеродных фаз высокого давления, полученных из C₆₀ (а, в) и C₆₀H_{3,5} (б, г).

чительно увеличивает степень аморфизации углеродных фаз высокого давления, что выражается в исчезновении оптической анизотропии структуры частиц в поляризованном свете, измельчении и хаотичной ориентации пакетов нанокластерной графеновой фазы (по данным ВРЭМ), а также в сглаженной и более однородной поверхности разрушения частиц (по данным СЭМ). Подобные структурные изменения фазы высокого давления наблюдались после аморфизации исходных фуллеритов C₆₀ методом измельчения в шаровой мельнице [21, 22]. Аморфизация исходных фуллеритов нарушает порядок упаковки фуллеренов, что снижает вероятность образования закономерно ориентированных пакетов графеновых плоскостей при нагреве под давлением и повышает долю *sp*³-гибридизированных состояний атомов углерода, что приводит к повышению твердости углеродной фазы высокого давления при сохранении сверхупругости (в соответствии с

критерием, приведенным в [10]). Соответственно, повышается износостойкость КМ, армированных частицами такой фазы. Однако эффект наводороживания фуллерита C₆₀ по повышению твердости фазы высокого давления и по улучшению триботехнических характеристик КМ значительно превосходит эффект предварительной аморфизации C₆₀ в шаровой мельнице, хотя после наводороживания кристаллическая структура C₆₀ остается практически неизменной. Эффект аморфизации структуры и повышения твердости фазы высокого давления в случае наводороживания исходного фуллерита C₆₀ можно объяснить в свете концепции химической активации углерода для получения *sp*³-структур, согласно которой наводороживание меняет сценарий фазовых превращений при нагреве под давлением, стимулируя 3D-полимеризацию фуллерена с образованием сверхтвердых фаз и препятствуя образованию разупорядоченного *sp*²-углерода [23]. Значитель-

Таблица 1. Характеристики индентирования углеродных частиц, полученных из ненаводороженных и наводороженных фуллеритов C₆₀, и трибологические свойства КМ, армированных такими частицами

Состав исходной смеси	Свойства синтезированных углеродных частиц			Свойства КМ	
	<i>H</i> _{IT} , ГПа	<i>E</i> _{IT} , ГПа	η _{IT} , [%]	μ	<i>I</i> , мг/м
Co + 10%C ₆₀	17.8	89.5	87	0.25	0.19
Co + 10%(C ₆₀ H _{3,5})	51.6	333.0	80	0.01	0.05

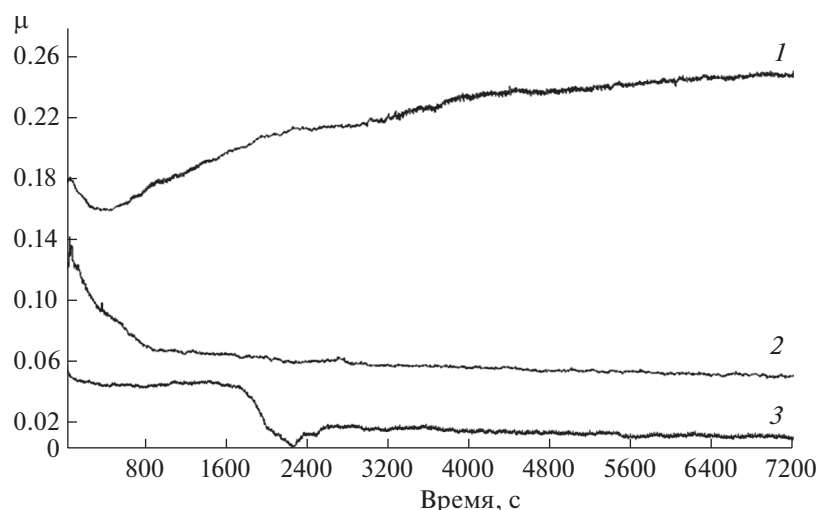


Рис. 6. Коэффициенты трения образцов КМ на основе Со, армированных частицами углерода, полученными из ненаводороженного (1) и наводороженного (3) C_{60} , и алмазными частицами (2).

ное повышение твердости армирующей фазы объясняет повышение износостойкости КМ, тогда как рекордное снижение коэффициента трения, вероятно, обусловлено наличием водорода в составе армирующей углеродной фазы, который, как показано на алмазоподобных пленках, играет важную роль в обеспечении их антифрикционных свойств [7].

Таким образом, наводороживание фуллеритов C_{60} является перспективным методом существенного улучшения триботехнических характеристик сверхупругой твердой углеродной фазы, образующейся из C_{60} при термобарической обработке, открывая перспективы использования нового КМ, армированного частицами такой фа-

зы, в качестве антифрикционного суперизносостойкого материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы композиционных материалов синтезировали из смеси порошков кобальта с 10 мас. % наводороженных фуллеритов при давлении 8 ГПа при 800°C в камере высокого давления. Твердость фазы высокого давления благодаря наводороживанию исходных фуллеритов повышается более чем в 2.5 раза, до ~ 52 ГПа, а модуль упругости при индентировании возрастает примерно в 3 раза, до 333 ГПа, при этом коэффициент трения μ снижается от 0.25 до 0.01. По износостойкости КМ из $\text{Co} + C_{60}H_{3.5}$ значительно превосходит КМ из $\text{Co} + C_{60}$, но уступает КМ, армированному алмазами. Предположительно, наводороживание меняет сценарий фазовых превращений при нагреве под давлением, стимулируя 3D-полимеризацию фуллерена с образованием сверхтвердых фаз и препятствуя образованию разупорядоченного sp^2 -углерода.

Наводороживание фуллеритов C_{60} является перспективным методом существенного улучшения триботехнических характеристик сверхупругой твердой углеродной фазы, образующейся из C_{60} при термобарической обработке, открывая перспективы использования нового КМ, армированного частицами такой фазы, в качестве антифрикционного суперизносостойкого материала.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 075-00328-21-00.

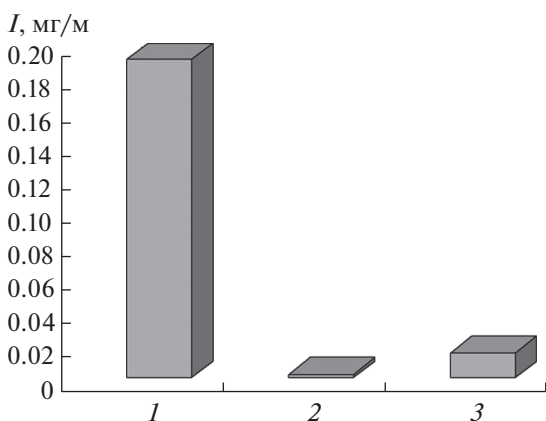


Рис. 7. Интенсивность изнашивания образцов КМ на основе Со, армированных частицами углерода, полученными из ненаводороженного (1) и наводороженного (3) C_{60} , и алмазными частицами (2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pupysheva O., Farajian A., Yakobson B.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 3. P. 767.
<https://doi.org/10.1021/nl071436g>
2. *Ye Y., Ahn C.C., Fultz B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 14. P. 2171.
<https://doi.org/10.1063/1.1312857>
3. *Schur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Yu.M.* // Carbon. 2003. V. 41. P. 1331.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00057-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00057-5)
4. *Talyzin A.V., Shul'ga Yu. M., Jacob A.* // Appl. Phys. A. 2004. V. 78. № 7. P. 1005.
<https://doi.org/10.1007/S00339-003-2422-Z>
5. *Broscha E.L., Davey J., Garzon F.H.* // J. Mater. Res. 1999. V. 14. P. 2138.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0289>
6. *Fontaine J., Donnet C., Erdemir A.* // Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications / Eds. Donnet C., Erdemir A. New York: Springer, 2008. P. 139.
7. *Semenov A.P., Khrushchov M.M.* // J. Frict. Wear. 2010. V. 31. № 2. P. 142.
<https://doi.org/10.3103/S106836661002008X>
8. *Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al.* // Carbon. 1998. V. 36. № 4. P. 319.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00234-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00234-0)
9. *Lyapin A.G.* // Perspectives of Fullerene Nanotechnology / Ed. Osawa E. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. P. 199.
<https://doi.org/10.1007/0-306-47621-5>
10. *Broitman E., Neidhardt J., Hultman L.* // Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications / Eds. Donnet C., Erdemir A. Boston; MA.: Springer, 2008. P. 620.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-49891-1_24
11. *Bettinger H.F., Rabuck A.D., Scuseria G.E. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 360. № 5–6. P. 509.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00887-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00887-4)
12. *Ushakova I.N., Drozdova E.I., Chernogorova O.P. et al.* // Russ. Metall. 2016. № 5. P. 413.
<https://doi.org/10.1134/S0036029516050128>
13. *Jin C., Hettich R., Compton R. et al.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 16. P. 4215.
<https://doi.org/10.1021/j100067a004>
14. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V. et al.* // JETP Lett. 2002. V. 76. P. 681.
<https://doi.org/10.1134/1.1545583>
15. *Alvarez-Murga M., Hodeau J.L.* // Carbon. 2015. V. 82. P. 381.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.083>
16. *Chernogorova O., Potapova I., Drozdova E. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 043110.
<https://doi.org/10.1063/1.4863470>
17. *Bannykh O.A., Ovchinnikova I.N., Chernogorova O.P. et al.* // Russ. Metall. 2011. № 9. P. 792.
<https://doi.org/10.1134/S0036029511090059>
18. *Starešinić D., Dominko D., Rakić I.Š. et al.* // Carbon. 2017. V. 124. P. 708.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.022>
19. *Leyland A., Matthews A.* // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 177–178. P. 317.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.011>
20. *Bulienkov N.A., Zheligovskaya E.A., Chernogorova O.P.* // Russ. Metall. V. 2018. № 1. P. 35.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518010032>
21. *Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Потанова И.Н. и др.* Тез. докл. 9-й Междунар. конф. “УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, г. Москва, г. Троицк, 2014. С. 470.
22. *Chernogorova O., Drozdova E., Ushakova I. et al.* // Philos. Mag. 2016. V. 96. № 32–34. P. 3451.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1235802>
23. *Drozdova E.I., Chernogorova O.P., Lukina I.N. et al.* // Diam. Relat. Mater. 2021. V. 120. P. 108667.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108667>