

УДК 621.7.044: 621.762.4

**УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ АЛМАЗА
ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} - C_{100}** *О. Г. Епанчинцев, А. Е. Корнеев, А. А. Дитятьев, В. Ф. Нестеренко,
В. А. Симонов, Я. Л. Лукьянов**Центральный НИИ технологии машиностроения,
109088 Москва*

Впервые осуществлен ударно-волновой синтез алмаза из порошка фуллеренов C_{60} - C_{100} с использованием техники взрывного компактирования с плоской схемой нагружения в диапазоне давлений 24-40 ГПа. Полученные компакты разного исходного состава содержали алмаз, ГЦК-фуллерит C_{60} , графит и аморфный углерод. Наиболее крупные алмазы размерами 0,1-1 мкм получены при ударном нагружении давлениями 24 и 38 ГПа таблеток из медного порошка с массовым содержанием 5 % фуллерита и давлением 40 ГПа таблеток из медного порошка, содержащего 10 % фуллерита. Алмаз синтезирован без образования в конечных продуктах промежуточных алмазоподобных фаз типа *n*-алмаза и гексагонального алмаза (лонсдейлита).

В работе [1] получены фуллерены C_{60} — углеродные кластеры большой массы, состоящие из 60 атомов углерода. Между атомами углерода в фуллерене C_{60} существуют сильные ковалентные связи, обуславливающие исключительную стабильность этого соединения (выдерживают давление до 20 ГПа при комнатной температуре и температуру до 1800 К при нормальном давлении [2]).

В настоящее время наряду с фуллереном C_{60} известны многие другие углеродные кластеры, относящиеся к семейству фуллеренов. Эти кластеры в виде многогранников разной формы, составленных из углеродных пяти- и шестиугольников, содержат в вершинах от 28 до 540 атомов углерода. В [3] синтезирована в макроскопических количествах кристаллическая форма фуллерена C_{60} , названная фуллеритом. Работа [3] положила начало этапу интенсивных исследований фуллеренов и фуллеритов во многих странах.

Фуллерит C_{60} состоит из молекул фуллерена C_{60} , образующих структуру типа плотноупакованной кубической или гексагональной. Сочетание сильной ковалентной связи атомов углерода в молекулах C_{60} и очень слабой ван-дер-ваальсовой связи молекул C_{60} в решетке фуллерита C_{60} может обусловить необычные физические и механические свойства этого твердого тела, а также других фуллеритов.

Фуллериты характеризуются высокой пластичностью и вместе с тем, согласно теоретическим расчетам [4], при повышенных давлениях должны обладать исключительно высокими жесткостью и твердостью, превращаясь в алмазоподобное вещество, превышающее твердостью алмаз. Экспериментальные данные [2, 5-8] подтверждают образование из фуллеренов алмазоподобных фаз (наряду с другими фазами) под действием высоких давлений.

В свете изложенного природа фазовых превращений в фуллеритах представляет значительный интерес для широкого диапазона давлений и температур, а сами фуллериты и фуллерены являются исключительно интересным объектом фундаментальных и прикладных исследований.

© О. Г. Епанчинцев, А. Е. Корнеев, А. А. Дитятьев, В. Ф. Нестеренко, В. А. Симонов, Я. Л. Лукьянов, 1995

Весьма перспективно направление — синтез алмаза из фуллеренов, практически реализованный в условиях статического [5] и ударно-волнового нагружения [6, 7]. Ограниченность информации по данному вопросу обуславливает необходимость комплексной разработки научных основ и технологических принципов синтеза алмаза из фуллеренов. Для его осуществления большие возможности дает ударно-волновое нагружение с использованием энергии взрыва.

Характерная особенность последнего при обработке твердых тел — очень высокая концентрация дефектов, генерируемых в кристаллической решетке, и высокий уровень внутренних напряжений, которые заметно ускоряют протекание фазовых превращений и существенно влияют на формирование структуры материала [9].

В связи с рассматриваемой проблемой необходимо отметить перспективность применения фуллеренов в качестве исходного материала для получения алмаза. Действительно, если использовать для этой цели другую кристаллическую модификацию углерода — графит, то для образования алмаза требуется значительная структурная перестройка. Сильное различие структур графита и алмаза не позволяет синтезировать алмаз из графита за счет воздействия высокого давления при комнатной температуре [5], несмотря на то, что согласно p - T -диаграмме углерода [10], алмазная фаза стабильна при комнатной температуре и давлении ≥ 2 ГПа. Препятствует превращению графит — алмаз в таких условиях очень малая скорость процесса.

В противоположность структуре графита в молекулах фуллерена C_{60} из 60 атомов углерода 48 характеризуются квазитетраэдрической координацией, подобной координации атомов углерода в решетке алмаза. Фактором, стимулирующим протекание превращения фуллерит — алмаз при ударном нагружении, может служить использование в качестве исходного материала менее стабильных, чем C_{60} , тяжелых фуллеренов, содержащих в молекуле значительно больше 60 атомов углерода. В этой связи перспективно использовать фуллеритовый порошок с повышенным содержанием тяжелых фракций.

Другой стимулирующий фактор, основанный на принципе дестабилизации молекул фуллеренов, — нагружение образцов в негидростатических условиях, например в режиме сдвиговой деформации. Согласно [5], быстрое сжатие в этих условиях до $p = 20 \pm 5$ ГПа при комнатной температуре обеспечивает мгновенное превращение порошка C_{60} в поликристаллы кубического алмаза размером 2–100 нм.

При отработке технологии ударно-волнового синтеза алмазов из фуллеренов наряду с выбором оптимальных параметров ударного нагружения необходимо решить ряд других задач: обеспечить интенсивный теплоотвод из прессовок, содержащих алмазную фазу высокого давления, поскольку в противном случае алмазная фаза трансформируется при $T \approx 1270$ К в графит или сажу. В [6] нагружению в газовой пушке до $p = 69$ ГПа подвергали тонкие (2,5 нм) пленки фуллерита C_{60} , осажденные на массивной (3 мм) медной подложке. Ударная температура пленки C_{60} достигала 2200 К, затем резко понижалась со скоростью 10^{11} К/с. Благодаря такой высокой скорости закалки фазы высокого давления сохранялись при нормальных условиях. Величина $p = 69$ ГПа в образцах соответствовала диапазону давлений, при которых реализован ударный синтез метастабильного n -алмаза из графитовой фольги толщиной 100 мкм [11, 12].

Просвечивающая электронная микроскопия образцов показала, что они содержат аморфизированный кубический алмаз и очень мелкие (5–35 нм) кристаллиты n -алмаза. Очевидно, что тонкопленочные образцы C_{60} находились при ударном нагружении под действием высоких давлений

и температур достаточно долго для распада фуллерита, но для заметного роста кубического алмаза этого времени мало.

Ударному нагружению в диапазоне $p = 12 \div 37$ ГПа подвергали порошковую смесь фуллерита C_{60} и металлической меди [7]. Исходный фуллеритовый порошок содержал также небольшое количество фуллерита C_{70} . Расчетная температура нагрева образцов при ударном нагружении составляла 1100–2400 К. Ударные давления и температуры соответствовали области стабильности алмазной фазы [10]. Исследуемую порошковую смесь запрессовывали в ампулы из меди или нержавеющей стали и ударно нагружали в газовой пушке. Рентгеноструктурный анализ перссовок, подвергнутых ударному нагружению интенсивностью 12 и 19 ГПа, показал сохранение в их структуре фуллерита C_{60} и образование графита. В прессовках, нагруженных давлением 20–37 ГПа, наблюдали образование графита и мелкодисперсной алмазной фазы, диаметр частиц которой, по данным электронной микроскопии, составлял 5–25 нм.

Принципиально важен поиск режимов нагружения в условиях, обеспечиваемых использованием конденсированных взрывчатых веществ, поскольку методы получения высоких давлений в газовых пушках весьма трудоемки при практической реализации и не обеспечивают выхода на технологические промышленные масштабы [6].

Следует особо подчеркнуть, что условия нагружения в газовых пушках (обеспечение высокоточной плоскостности ударника) в сравнении с таковыми при использовании ударников, разогнанных взрывчатыми веществами, могут качественно отличаться, например величиной сдвиговой деформации в компактируемом порошке, а это обуславливает качественное различие структур сохранения материалов. Наиболее распространенная осесимметричная схема ударного нагружения с применением ВВ в ряде случаев характеризуется большими градиентами давлений и температур [13].

Стабильность фуллеренов при ударном нагружении с применением ВВ исследовали в [13, 14]. Ударное нагружение в диапазоне технологических [15] давлений 5–20 ГПа проводили по осесимметричной схеме в медных ампулах, используя в качестве исходного материала порошок фуллерита C_{60} и порошковые смеси C_{60} с металлическим натрием. Структуру исходного C_{60} и полученных после взрывной обработки компактов исследовали методами рентгеноструктурного и масс-спектрометрического анализа. В рассмотренном диапазоне давлений кристаллическая решетка C_{60} сохраняла стабильность при $p = 5, 7$ и 10 ГПа, однако разрушалась при $p \approx 20$ ГПа, что согласуется с данными [7], подтверждая существование порогового давления стабильности фуллерита C_{60} вблизи $p = 20$ ГПа как при статическом, так и при ударном нагружении.

Исходный фуллеритовый порошок для выполнения данной работы готовили аналогично [14]. В качестве закалочной среды, обеспечивающей достаточно высокую скорость закалки для сохранения при нормальных условиях фаз высокого давления образующихся при ударном нагружении фуллеренов, использовали медный порошок. На его основе готовили порошковые смеси с массовым содержанием фуллеритов 2, 5 и 10 %. Из этих смесей с помощью гидравлического пресса в стальной пресс-форме делали таблетки диаметром 10,2 и толщиной 5,0 мм ($g = 2$ и 5 %) или 2,9 мм ($g = 10$ %). Давление прессования составляло 1,8 т/см². Плотность и пористость таблеток из порошков разного состава приведены в табл. 1.

Таблетки монтировали внутри контейнера, состоящего из двух посаженных плотно одна в другую медных цилиндрических чашек с толщиной боковых стенок и днища 1 мм. Контейнеры с таблетками устанавливали в гнездах плоской стальной ампулы сохранения (рис. 1). Последняя состояла

из двух массивных дисков (крышка с размещенными в ней таблетками и основание) диаметром 50 и толщиной 10 мм каждый. Исходное расстояние между нагружаемой (контактной) поверхностью крышки ампулы сохранения и ударником составляло 10 мм.

Таблица 1

Образец	Масса компонентов смеси медь/фуллерит, г	$g, \%$	$\rho_{и}, \text{г/см}^3$	$\rho_{мс}, \text{г/см}^3$	$\Pi, \%$
1, 3	2,450/0,050	2	$6,04 \pm 0,07$	8,47	29
4, 6	2,375/0,125	5	$5,79 \pm 0,01$	7,85	26
41, 43	1,125/0,125	10	$5,19 \pm 0,05$	7,02	26

Примечание. $\rho_{и}$ — плотность исходных таблеток, рассчитанная на основе измерения массы и геометрических размеров таблеток; $\rho_{мс}$ — плотность монолитной (беспористой) смеси; Π — пористость таблеток.

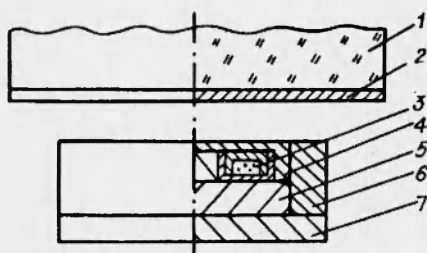


Рис. 1. Сборка для ударно-волнового нагружения:

1 — заряд ВВ; 2 — ударник (метаемая стальная пластина толщиной 5 или 3 мм); 3 — контейнер с таблеткой; 4 — крышка ампулы сохранения; 5 — основание ампулы сохранения; 6 — обойма; 7 — откольный элемент.

В результате подрыва и детонации установленного на ударнике плоского заряда ВВ (гексоген, толщина насыпного слоя 60 мм, скорость детонации $D = 6600$ м/с) осуществлялось метание ударника со скоростью $v_0 = 1600$ или 2200 м/с в сторону ампулы сохранения. Развиваемое при соударении ударника с контактной поверхностью ампулы сохранения давление ($p_1 = 35$ или $49,5$ ГПа) в крышке ампулы определяли по построенным для ударника и крышки ударным адиабатам [16]. Скорость метания рассчитывали по формуле

$$v_0 = \frac{\sqrt{1 + \frac{32}{27}r} - 1}{\sqrt{1 + \frac{32}{27}r} + 1} D, \quad (1)$$

приведенной в [17] для показателя политропы продуктов детонации $K = 3$. Здесь

$$r = \frac{h\rho_{г}}{\delta\rho_{с}} \quad (2)$$

— отношение масс ВВ и ударника (1,5 или 2,6); h — толщина насыпного слоя гексогена (60 мм); δ — толщина (5 или 3 мм) метаемой стальной пластины (ударника); $\rho_{г}$ — плотность порошка гексогена ($1,0$ г/см³); $\rho_{с}$ — плотность стали ($7,8$ г/см³).

Генерируемая при соударении ударника с ампулой сохранения плоская ударная волна (УВ) обжимает таблетку, размещенную в медном контейнере, стенки которого играют роль прессующего элемента. При переходе УВ через границу стальная ампула — таблетка в последней реализуется давление p_2 , которое можно найти, зная ударную адиабату порошковой смеси. Исходные таблетки — это пористая среда, плотность которой за фронтом УВ можно считать в первом приближении близкой к плотности монолитной (беспористой) смеси $\rho_{мс}$ (см. табл. 1). Величину $\rho_{мс}$ рассчитывали, принимая плотности меди, фуллерита C_{60} и алмаза, равными $8,96$,

1,7 и 3,52 г/см³ соответственно и предполагая, что углеродный компонент компактов, полученных при ударном нагружении исходных таблеток, состоял из равных количеств алмаза и остаточного фуллерита C₆₀. Это предположение основано на результатах рентгеновского структурного анализа (табл. 2). Пористость исходных таблеток определяли по выражению

$$\Pi = \frac{\rho_{\text{мс}}^{\text{теор}} - \rho_{\text{мс}}^{\text{факт}}}{\rho_{\text{мс}}}, \% \quad (3)$$

Ударная адиабата монолитной порошковой среды в [16] представлена в виде

$$p_2 = \frac{u}{\rho_{\text{и}}^{-1} - \rho_{\text{мс}}^{-1}}, \quad (4)$$

где u — массовая скорость порошка.

С использованием формулы (4) и приведенных выше данных построены ударные адиабаты порошковых смесей разных составов, точки пересечения которых с ударными адиабатами ударника толщиной 5 и 3 мм соответствуют величине p_2 (см. табл. 2). Диапазон давлений, использованных для ударного компактирования медь-фуллеритовых смесей, превышал пороговое давление стабильности фуллерита C₆₀.

Таблица 2

Образец	$g, \%$	$p_1, \text{ГПа}$	$p_2, \text{ГПа}$	Фазовый состав и структура
1	2		24	C ₆₀ (ГЦК) + C ₆₀ (ГПУ) + C ₇₀ (ГПУ) + графит + алмаз
4	5	35	24	C ₆₀ (ГЦК) + графит + алмаз
41	10		26	C ₆₀ (ГЦК) + графит + алмаз
3	2		38	C ₆₀ (ГЦК) + графит + алмаз
6	5	49,5	38	C ₆₀ (ГЦК) + графит + алмаз
43	10		40	C ₆₀ (ГЦК) + графит + алмаз

Исходные фуллеритовые порошки, таблетки и компакты, полученные ударно-волновым нагружением, исследовали методами световой и просвечивающей электронной микроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Масс-спектрометрический анализ на установке LAMMA-1000 показал, что исходный фуллеритовый порошок состоит преимущественно из фуллерита C₆₀, а также содержит более тяжелые фракции в диапазоне C₆₀-C₁₀₀. По данным рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа основная фракция порошка представляла собой фуллерит C₆₀ с ГКЦ-решеткой ($a = 14,12 \text{ \AA}$). Большинство частиц были овальной формы. Частицы имели размеры от десятых долей до десятков микрон. Наряду с фазой C₆₀ в образцах присутствовал в небольших количествах фуллерит C₇₀ с гексагональной решеткой ($a = 10,66 \text{ \AA}$, $c = 17,20 \text{ \AA}$) и в очень малых количествах — фуллерит C₆₀ с ГПУ-решеткой. Графит полностью отсутствовал.

Основная цель данного исследования — обнаружение и идентификация алмазоподобных фаз в компактах разного состава с учетом возможности образования промежуточных метастабильных фаз: n -алмаза и гексагонального алмаза [12] наряду с кубическим алмазом. Ввиду незначительного различия параметров решетки указанных выше алмазоподобных фаз для их идентификации рентгеноструктурные исследования проводили как фотометодом (установка УРС-2,0; камеры РКД, DSK, РКУ-114М), так и

дифракционным методом (дифрактометр ДРОН-3,0) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Объектом изучения служили порошки, полученные непосредственно после растворения медных контейнеров, а также выделенные после многократного центрифугирования с использованием жидкостей разной плотности. Метод центрифугирования обеспечивал получение порошков, состоящих практически полностью из алмазов и графита. Фазовый состав и кристаллическая структура исследованных компактов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, во всех компактах присутствовали алмазы, графит и остаточный фуллерит C_{60} . Обнаружено также незначительное количество аморфного углерода; *n*-алмаз и гексагональный алмаз в компактах отсутствовали: на рентгенограммах наблюдали только дифракционные линии (111) и (220), отвечающие пространственной группе алмаза $F\alpha 3m$.

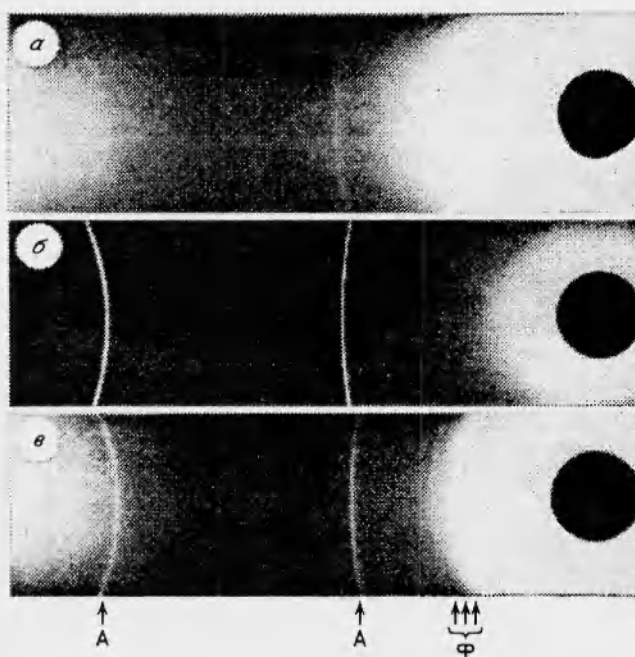


Рис. 2. Рентгенограммы алмазных порошков известной дисперсности и образца после ударно-волнового нагружения:

a — алмазный порошок размером несколько сотых микрометров; *b* — алмазный порошок АСМ 3/2 дисперсностью 2–3 мкм; *v* — образец 6 (А — алмаз; Ф — C_{60} ГЦК).

У образцов 1, 41, 4 (см. табл. 2), подвергнутых ударному воздействию при $p = 24 \div 26$ ГПа, изменяются ширина дифракционных линий алмаза и, следовательно, размеры алмазных частиц, в зависимости от состава исходной смеси медь/фуллерен. Для образцов 1 и 41 ширина линий заметно больше, т. е. размеры алмазных частиц меньше, чем для образца 4.

При повышении давления ударного нагружения до 38–40 ГПа фазовый состав компактов не изменялся (см. табл. 2): лишь немного уменьшилась интенсивность линий ГЦК-фуллерита C_{60} и увеличилась интенсивность линий алмаза. Узкая линия (111) алмаза характерна в данном случае не только для $g = 5\%$, но и для образца с $g = 10\%$. При $g = 2\%$ эта линия остается более широкой, как и в случае ударного нагружения до 24 ГПа.

На рис. 2 приведены рентгенограммы, полученные от алмазных порошков и от образца 6, на дифракционных линиях которого хорошо заметны отдельные пятна, соответствующие дифракции на крупных кри-

сталлитах. Аналогичные пятна видны и на рентгенограмме алмазного порошка АСМ 3/2. Сопоставление рентгенограмм на рис. 2 позволяет сделать вывод, что в образце 6 синтезированы алмазы микронных размеров. Этот результат подтверждается (рис. 3) данными просвечивающей электронной микроскопии (JEM-100В). Полученные результаты позволяют утверждать, что при значительном повышении ударного давления относительно порогового давления стабильности ГЦК-фуллерита C_{60} (~ 20 ГПа) синтез алмазов повышенной крупности обеспечивается в более широком диапазоне составов исходных порошковых смесей медь/фуллерит при условии использования фуллеритового порошка, содержащего тяжелые фракции.

Таким образом, в работе получены алмазные частицы микронных размеров, по крайней мере на порядок более крупные, чем в [5–7]. На наш взгляд, размеры ударно-синтезированных алмазов определяются в первую очередь следующими факторами. Тяжелые фуллерены, входящие в состав исходного порошка в настоящих экспериментах, характеризуются пониженной стабильностью, что способствует синтезу алмазов при ударно-волновом нагружении. Сдвиговая деформация, достаточно интенсивно протекающая

в условиях данных экспериментов (по сравнению с применением газовой пушки), эффективно дестабилизирует молекулы фуллеренов, также способствуя синтезу алмазов.

Наряду с алмазом все исследованные компакты содержали в заметных количествах графит и ГЦК-фуллерит C_{60} . Присутствие последнего обусловлено его высокой стабильностью. По-видимому, алмаз преимущественно образуется из более тяжелых фуллеренов, входящих в состав исходного порошка C_{60} – C_{100} . Проверка этого предположения предстоит в последующих экспериментах.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы.

1. Впервые осуществлен ударно-волновой синтез алмаза из порошка фуллеренов C_{60} – C_{100} с использованием техники взрывного компактирования с плоской схемой нагружения в диапазоне давлений 24–40 ГПа. По сравнению с методами, основанными на использовании газовой пушки, данная техника отличается простотой практической реализации и обеспечивает выход на технологически промышленные масштабы.

2. Полученные компакты разного исходного состава содержали алмаз, ГЦК-фуллерит C_{60} , графит и аморфный углерод. Наиболее крупные алмазы размерами 0,1–1 мкм образуются при ударном нагружении давлением 24 и 28 ГПа таблеток из медного порошка, содержащего 5 % фуллерита, и давлением 40 ГПа таблеток из медного порошка, содержащего 10 % фуллерита.

3. Синтез алмаза осуществлен без образования в конечных продуктах промежуточных алмазоподобных фаз типа *n*-алмаза и лонсдейлита (гексагонального алмаза).

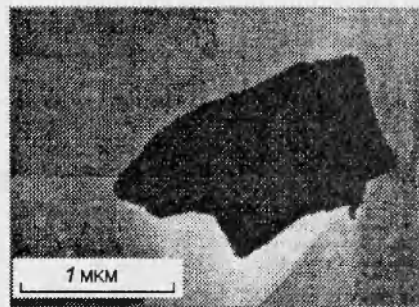


Рис. 3. Микрофотография кристалла алмаза (образец 6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318. P. 162-163.
2. Yoo C. S., Nellis W. J. Phase transformations in carbon fullerenes at high shock pressures // Science. 1991. V. 254. P. 1489-1491.
3. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. 1990. V. 347. P. 354-358.
4. Ruoff R. S., Ruoff A. L. Is C₆₀ stiffer than diamond? // Nature. 1991. V. 350. P. 663-664.
5. Nunez Regueiro M., Monceau P., Hodeau J.-L. Crushing C₆₀ to diamond at room temperature // Nature. 1992. V. 335. P. 237-239.
6. Yoo C. S., Nellis W. J., Sattler M. L., Musket R. G. Diamondlike metastable carbon phases from shock-compressed C₆₀ films // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 61. P. 237-275.
7. Sekine T. Diamond recovered from shocked fullerites // Proc. Japan Acad. Ser. B. 1992. V. 68, N 7. P. 95-99.
8. Wang J., Wang L., Chen L. et al. Solid C₆₀: pressure induced phase transitions // Chinese Phys. Lett. 1993. V. 10, P. 159-162.
9. Prümmer R. Explosivverdichtung pulvriger Substanzen Grundlagen, Verfahren, Ergebnisse. Berlin a. o.: Springer, 1987.
10. Bundy F. P. Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon // Physica A. V. 156. P. 169-178.
11. Hirai H., Kondo K. A new crystalline form of carbon under shock compression // Proc. Japan Acad. Ser. B. 1991. V. 67, N 3. P. 22-26.
12. Hirai H., Kondo K. Modified phases of diamond formed under shock compression and rapid quenching // Science. 1991. V. 253. P. 772-774.
13. Epanchintsev O. G., Nesterenko V. F., Dityatyev A. A. Influence of shock compression on C₆₀, C₇₀, C₆₀-C₂₅₀ // Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAС'93), St. Petersburg, 4-9 Oct. 1993: Book of Abstr. P. 111.
14. Епанчинцев О. Г., Дитятъев А. А. Стабильность фуллеренов при ударно-волновом и статическом нагружении // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 126-128.
15. Нестеренко В. Ф. Импульсное нагружение гетерогенных материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992.
16. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. и др. Физика взрыва / Под ред. К. П. Станюковича. М.: Наука, 1975.
17. Aziz A. K., Hurwitz H., Sternberg H. M. Energy transfer to a rigid piston under detonation loading // Phys. Fluids. 1961. V. 4, N 3. P. 380-384.

Поступила в редакцию 19/IV 1994 г.,
в окончательном варианте — 15/VII 1994 г.