

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА (СТЕКЛОУГЛЕРОДА) ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ УДАРНОГО СЖАТИЯ

А. М. Молодец*, А. А. Голышев

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 февраля 2018 г.

Проведено экспериментальное изучение сохраненных образцов аморфного углерода (стеклоуглерода СУ-2000), подвергавшихся в течение нескольких микросекунд воздействию ударноволновых давлений до 80 ГПа и температур до 1700 К. Проведена рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ образцов стеклоуглерода до и после взрывного воздействия. Показано, что в результате микросекундного воздействия динамических давлений аморфный стеклоуглерод уплотняется до значения $\rho_{CG} \approx 2.3(5)$ г/см³, частично превращаясь в графитоподобный наноматериал с ячеистой структурой. На уровне кристаллитов уплотнение стеклоуглерода происходит за счет уменьшения межплоскостных расстояний и увеличения толщины и ширины кристаллитов. Показано, что в результате ударно-волнового сжатия стеклоуглерода СУ-2000 в медном контейнере и постэффектов высокотемпературного ударного разогрева образуются сферы размером от 20 нм до 80 мкм. Сферы размером 20 мкм состоят из обогащенного медью ядра и углеродной оболочки.

DOI: 10.7868/S0044451018060081

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования стеклоуглерода при высоких статических и динамических давлениях стимулируются возможностью необратимых превращений стеклоуглерода в алмаз (см. [1–5] и ссылки в них). Так, например, в работе [2] показано, что после ударного сжатия до 15 ГПа образец стеклоуглерода содержит около 1% алмаза. Но, по-видимому, в связи с невысоким выходом полезного продукта работы с использованием ударного сжатия в этом направлении не получили широкого развития. Более продуктивные результаты превращения стеклоуглерода в алмаз получены в условиях статических сжатий, сочетающих высокие давления с высокими температурами. Так (см. работу [5] и ссылки в ней), при высоких давлениях и температурах стеклоуглерод превращается в графит, а затем в нанополукристаллический алмаз.

В последние годы интерес к структурным превращениям стеклоуглерода при высоких давлениях

существенно возрос в связи с прямым превращением этого материала в аморфный алмаз (см. [6–10] и ссылки в них). Так, в работе [6] изучался стеклоуглерод Тип-I в изотермических условиях алмазных наковален. Было показано, что по мере увеличения давления до 44.4 ГПа при $T = 300$ К происходит обратимая sp^2 – sp^3 -гибридизация атомов аморфного углерода, т. е. прямой обратимый переход аморфного стеклоуглерода в сверхпрочную «аморфную» фазу алмаза.

Ранее в работе [7] мы исследовали процесс изменения электропроводности отечественного стеклоуглерода марки СУ-2000 в ударных волнах *in situ* и показали, что в фазе сжатия при давлении 45(5) ГПа и температуре 1550(50) К электропроводность скачкообразно уменьшается на два порядка. В фазе разгрузки изменение электропроводности стеклоуглерода в ударно-волновом цикле (50 ГПа–100 ГПа–10 ГПа) обратимо лишь частично. Эти экспериментальные данные были истолкованы как следствие частично обратимого перехода «проводник–изолятор», обусловленного sp^2 – sp^3 -превращением стеклоуглерода в условиях ударного сжатия.

* E-mail: molodets@icp.ac.ru

Таким образом, литературные данные не исключают sp^2 – sp^3 -превращения стеклоуглерода при ударном сжатии и оправдывают поиск новых модификаций углерода в образцах аморфного стеклоуглерода, испытавшего ударно-волновое нагружение в области 100 ГПа. В этой связи нами была предпринята работа по исследованию структурных изменений стеклоуглерода, происходящих в результате воздействия высоких динамических давлений и температур, при которых согласно работе [7] наблюдалось скачкообразное уменьшение электропроводности ударно-сжатого стеклоуглерода.

2. МАТЕРИАЛ, ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовался стеклоуглерод марки СУ-2000, соответствующий ТУ 1916-027-27208846-01, приобретенный в ООО «ЮгТехСнаб». Исследовались образцы с начальной плотностью $\rho_0 = 1.55(2)$ г/см³, т. е. в обозначениях [11] это был стеклоуглерод D1, для которого в работе [7] были проведены измерения его электропроводности при ударном сжатии. Образцы стеклоуглерода изначально представляли собой диски толщиной 2.4(1) мм и диаметром 24 мм, которые вырезались из исходных пластин на электромеханическом станке. Исходный материал, как и ранее в работах [7, 11], представлял собой аморфный углерод.

На рис. 1 представлена схема ударно-волнового нагружения и последующего сохранения образцов из работы [12]. Ударно-волновое нагружение осуществлялось ударом металлического ударника 1, разогнанного до скорости W_0 продуктами взрыва заряда взрывчатого вещества (см. рис. 1а). Образец 2 помещался между двумя вольфрамовыми дисками 3 толщиной 1.4 мм и диаметром 24 мм. Полученная «слойка» вставлялась в специальное углубление в ампуле сохранения 4 так, чтобы толщина крышки (закрывающего слоя со стороны удара) ампулы составляла 5 мм. При этом толщина дна и диаметр ампулы сохранения составляли примерно 35 мм и 50 мм. Ампула сохранения вставлялась в охранное стальное кольцо 5.

Соотношение геометрических размеров ударника и образца обеспечивало одномерные условия нагружения в ударно-волновом импульсе. Однократная ударная волна, генерируемая ударником в крышке ампулы сохранения, в дальнейшем превращалась в серию ступеней — последовательных удар-

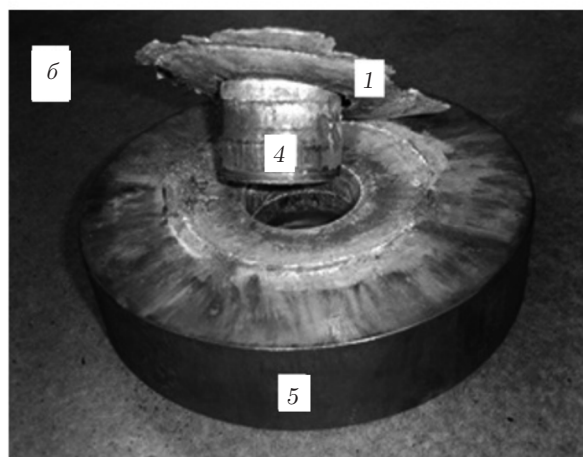
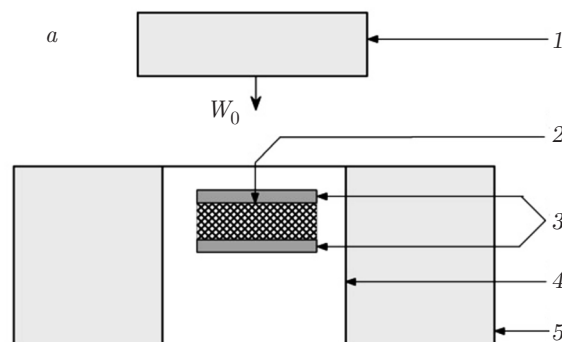


Рис. 1. Постановка ударно-волнового эксперимента: а — схема нагружения и устройство сохранения образцов [12]; б — устройство сохранения после взрывного нагружения, цифровые обозначения соответствуют рис. 1а

ных волн. Такой режим ступенчатого ударного сжатия обусловлен реверберацией волн сжатия между границами раздела материалов с различными динамическими жесткостями, каковыми являются медь, вольфрам и исследуемый образец.

Вольфрамовые пластины 3 играют роль своеобразных наковален в устройстве сохранения и выполняют двоякую функцию. Во-первых, при определенном сочетании толщин сборки их применение позволяет почти в полтора-два раза увеличивать максимальное давление, которое достигает мегабарных значений. Во-вторых, прочностные свойства вольфрама повышают сохранность верхних областей ампулы, что позволяет сохранять образцы после воздействия динамических давлений на уровне 100 ГПа. При этом следует отметить, что, в отличие от камер алмазных наковален с полезным объемом кубических микронов, объем сохраняемого материала во взрывных ампулах сохранения с вольфрамовыми наковальнями находится на уровне кубического сантиметра. Эти возможности могут быть востре-

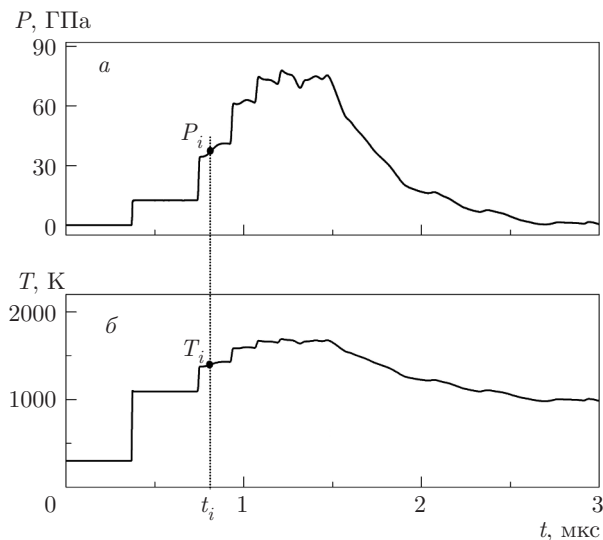


Рис. 2. Термодинамическая история образцов стеклоуглерода в постановке рис. 1а при скорости $W_0 = 2.6(1)$ км/с стального (сталь 12Х18Н10Т) ударника: а — профиль (зависимость от времени t) давления P ; б — профиль температуры T

бованы при получении новых фаз высокого давления в практически значимых количествах.

На рис. 1б показан вид ударника 1, медной ампулы 4 и охранного кольца 5 после взрывного нагружения. Извлеченная из охранного кольца ампула сохранения обрабатывалась на токарном станке так, что слой меди удалялся до обнажения вольфрамовой пластины. Стеклоуглерод после ударно-волнового нагружения представлял собой порошок. Этот порошок в дальнейшем исследовался на рентгеновском дифрактометре и сканирующем электронном микроскопе с применением рентгеноспектрального микроанализа. Аналогичные измерения проводились и для образцов стеклоуглерода в исходном (до взрывного воздействия) состоянии.

Спектроскопический и морфологический анализы образцов проводились в АЦКП ИПХФ РАН. При этом рентгеновская дифрактометрия осуществлялась на приборе ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с длиной волны $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Электронно-зондовый микроанализ проводился с применением системы рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy.

Каждый эксперимент сопровождался его математическим моделированием в рамках гидрокода [13], опирающегося на разработанные уравнения состояния материалов экспериментальной сборки. Для стеклоуглерода использовалось уравнение состояния из работы [7].

В процессе работы гидрокода выводятся необходимые профили переменных (см. рис. 2) с среднего слоя образца 2 схемы рис. 1а. В итоге ударно-волновой эксперимент и его математическое моделирование позволяют получать финишную экспериментально-расчетную информацию об изменении давления $P_i = P_i(t_i)$ и температуры $T_i = T_i(t_i)$ материала образца в моменты времени t_i . Исключение времени из этих уравнений позволяет реконструировать фазовую траекторию ударно-волнового нагружения рассматриваемого слоя образца в координатах давление–температура.

Таким образом, как следует из рис. 1, 2, в проведенных экспериментах исследуемые образцы стеклоуглерода размером порядка кубического сантиметра подвергались воздействию кратковременных ударно-волновых нагрузок амплитудой до 80 ГПа и температур до 1700 К в течение нескольких микросекунд.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Результаты рентгеноструктурного анализа

Выше отмечалось, что стеклоуглерод после ударно-волнового нагружения представлял собой порошок. Для сравнения характеристик этого порошка с начальным состоянием исследуемых образцов один из дисков вручную дробился на мелкие частицы. Рентгеноспектральный микроанализ поверхностей этих частиц показывает, что они состоят на 100 % из углерода. Дифрактограмма исходного стеклоуглерода представлена на рис. 3а. Как видно, эта дифрактограмма содержит три аморфных составляющих с максимумами Θ_{max} в области углов около $25^\circ, 45^\circ, 80^\circ$.

Рентгеноструктурный анализ порошка стеклоуглерода, извлекаемого из ампул сохранения, сначала был выполнен на порошке без какой бы то ни было предварительной обработки. Полученные дифрактограммы содержали ряд узких «кристаллических» пиков, часть которых обусловлена частичками меди, образовавшимися из материала стенок ампулы сохранения при ударно-волновых процессах внутри ампулы сохранения. Другая часть «кристаллических» пиков соответствовала, по-видимому, продуктам реакции между углеродом стеклоуглерода и вольфрамом наковален. После обработки порошка в смеси азотной и плавиковой кислот (кипячение в

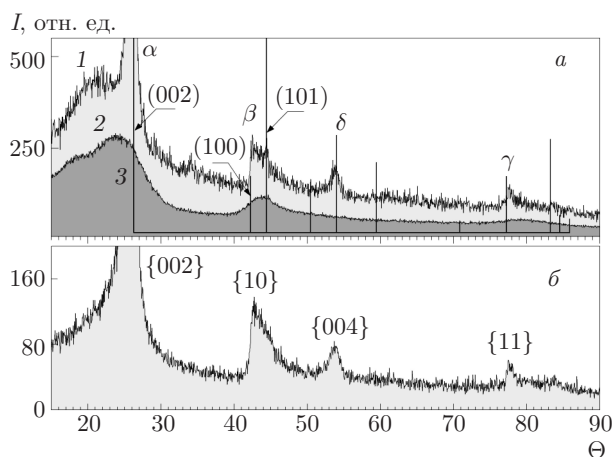


Рис. 3. Сопоставление дифрактограмм стеклоглерода и многостенных углеродных нанотрубок после ударно-волнового нагружения: *a* — дифрактограмма сохраненного образца стеклоглерода (1), дифрактограмма исходного образца (2), местоположения справочных значений дифракционных пиков графита (3); *б* — дифрактограмма МУНТ [12]

течение 2 ч) большинство «кристаллических» пиков дифрактограммы исчезает.

Дифрактограмма 1 образца после кислотной обработки представлена на рис. 3а. Местоположение оставшегося «кристаллического» пика с максимумом $2\Theta = 34.5^\circ$ совпадает с местоположением одного из пиков карбида вольфрама, пик с максимумом $2\Theta = 44.4^\circ$ совпадает с местоположением второго по интенсивности пика графита. В остальном дифрактограмма сохраненного стеклоглерода практически совпадает с дифрактограммой из работы [12] для многостенных углеродных трубок, испытывавших аналогичные условия ударно-волнового нагружения. Действительно, как видно, дифрактограмма обработанного образца стеклоглерода 1 на рис. 3а подобна рентгенограмме многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) на рис. 3б, содержащей пики $\alpha = \{002\}$, $\beta = \{10\}$, $\delta = \{004\}$, $\gamma = \{11\}$.

Отметим, что форма пика $\alpha = \{002\}$ является асимметричной. Как известно, несимметричность пика может быть связана с присутствием близко расположенных отражений разной интенсивности, обусловленных различными компонентами образца. Таким образом, разлагая уширенный несимметричный пик образца на симметричные пики, можно соотнести их с дифракционными отражениями эталонных материалов.

На рис. 4а приведены результаты разложения пика α на два симметричных с использованием

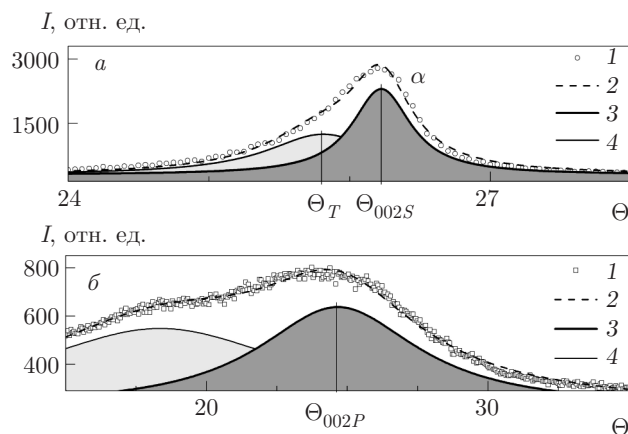


Рис. 4. Разложение несимметричного экспериментального пика α дифрактограммы стеклоглерода на два симметричных лоренцевых пика. *a*) сохраненный образец: 1 — экспериментальный пик, 2 — суммарный модельный пик, 3 — «графитная» симметричная компонента, 4 — «турбостратная» симметричная компонента; *б*) исходный образец: 1 — экспериментальный пик, 2 — суммарный модельный пик, 3 — «турбостратная» симметричная компонента, 4 — вторая симметричная компонента

функции Лоренца. В предположении, что эти отражения обусловлены дифракционными эффектами от графеновых слоев двух разных компонентов образца, были рассчитаны межслоевые расстояния d_{002} с использованием формулы Вульфа – Брэгга

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(0.5\Theta)}, \quad (1)$$

где $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ — длина волны, Θ — двойной брэгговский угол. Величина $d_{002S}(\Theta_{002S})$ (см. таблицу) оказалась близка к значению расстояния между слоями в кристалле графита 3.392 \AA . Соответственно, величина $d_T(\Theta_T)$ оказалась близка к расстоянию между соседними слоями нанотрубок $3.442(1) \text{ \AA}$ [14] или межплоскостному расстоянию турбостратного графита 3.44 \AA .

Сопоставим значения d_{002S} и d_T с межслоевым расстоянием d_{002P} в кристаллитах исходного стеклоглерода. На рис. 4б приведены результаты разложения пика дифрактограммы 2 рис. 3а в диапазоне углов $15^\circ < \Theta < 35^\circ$, а в таблице представлены количественные характеристики. Величина d_{002S} оказалась существенно (на 5 %) меньше, чем величина $d_{002P}(\Theta_{002P}) = 3.606(7) \text{ \AA}$. Величина d_T отличается от d_{002P} в меньшей степени. Будем для удобства в дальнейшем использовать прилагательное «графитная» для величин, связанных с d_{002S} , и «турбостратная» для величин, связанных с d_T и d_{002P} .

Таблица. Параметры разложения пиков α и β и размер графитоподобных кристаллитов в стеклоглереде до (индексы «002P, 100P») и после (индексы «T, 002S, 100S») взрывной обработки

Пик	Θ_{max}	B	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм
Θ_T	25.77°(5)	1.15°(6)	0.3454(6)	7.0(1)	
Θ_{002S}	26.213°(6)	0.53°(3)	0.3397(1)	15.0(2)	
Θ_{100S}	42.62°(3)	0.76°(14)			23(2)
Θ_{002P}	24.67°(5)	7.0°(2)	0.3606(7)	1.15(35)	
Θ_{100P}	42.8°(1)	1.85°(5)			9.4(3)

Как известно (см. работу [15] и ссылки в ней) дифрактограммы графитоподобных структур содержат информацию о размерах кристаллитов в направлении L_c (толщина кристаллитов), перпендикулярном графеновым слоям и в направлении L_a (ширина кристаллитов) вдоль графеновых слоев. Значения L_c и L_a вычисляются по уширениям линий (002) и (100) на основе формулы Селякова – Шеррера

$$L_c = \frac{0.89\lambda}{B \cos(0.5\Theta_{002})}, \tag{2}$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{B \cos(0.5\Theta_{100})}, \tag{3}$$

где B ширина пиков (002) или (100) на их полувысоте. Для вычислений по (2) и (3) использовались разложения пиков α и β , представленные на рис. 4, 5. Результаты вычислений представлены в таблице.

Как следует из таблицы, значения $L_c(\Theta_{002S})$ и $L_c(\Theta_T)$ для обработанного стеклоглереда превышают величину $L_c(\Theta_{002P})$ соответственно в 15 и семь раз. Размер кристаллитов в направлении графеновых слоев $L_a(\Theta_{100S})$ увеличивается по сравнению с $L_a(\Theta_{100P})$ более чем в два раза.

Таким образом, в результате взрывной обработки характеристики графитоподобных нанометровых кристаллитов стеклоглереда претерпевают следующие изменения. Межслоевое расстояние d_{002} уменьшается на 5%, ширина кристаллитов L_a увеличивается в два раза, толщина кристаллитов «графитной» компоненты $L_c(\Theta_{002S})$ увеличивается в 15 раз. При этом образуется «турбостратная» компонента с толщиной кристаллитов $L_c(\Theta_T)$ в семь раз превышающей толщину графитоподобных кристаллитов исходного стеклоглереда.

Как известно, в связи с оценочным характером формулы Селякова – Шеррера получаемые размеры кристаллитов желательно дополнять прямыми исследованиями образцов на электронном просвечива-

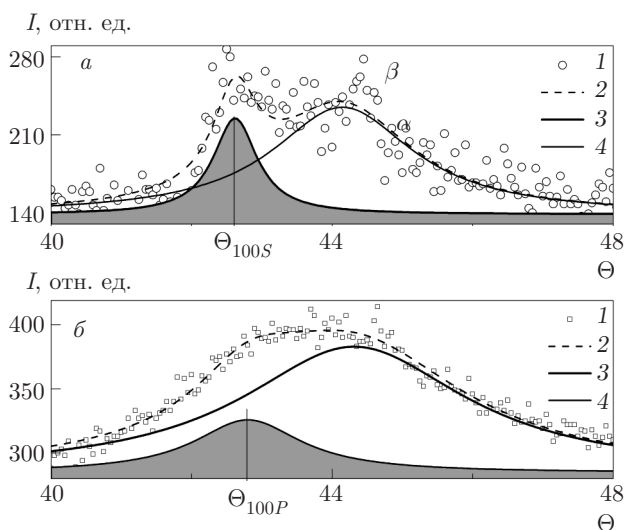


Рис. 5. Разложение экспериментального пика β дифрактограммы стеклоглереда на два симметричных лоренцевых пика: а) сохраненный образец: 1 — экспериментальный пик, 2 — суммарный модельный пик, 3 — симметричная компонента (100), 4 — вторая симметричная компонента (101); б) исходный образец: 1 — экспериментальный пик, 2 — суммарный модельный пик, 3 — симметричная компонента (100), 4 — вторая симметричная компонента (101)

ющем микроскопе. Однако предпринятые попытки изготовления образцов стеклоглереда для просвечивающей электронной микроскопии не привели к желаемому результату.

Найденное с помощью формул (1)–(3) соотношение размеров d , L_c и L_a графитоподобных кристаллитов исходного и обработанного стеклоглереда должно обуславливать макроскопическое уплотнение стеклоглереда, что подтверждается экспериментально. Действительно, порошок сохраненного стеклоглереда (после кислотной обработки) тонет в серной кислоте, имеющей плотность 1.83 г/см³.

Это означает, что нижняя граница плотности сохраненного стеклоуглерода ρ_{CG} определяется соотношением $\rho_{CG} > 1.83$ г/см³. Вместе с этим основная масса порошка стеклоуглерода плавают на поверхности бромформа (плотность 2.89 г/см³). В целом это означает, что средняя плотность сохраненного стеклоуглерода ρ_{CG} определяется соотношением $1.83 < \rho_{CG} < 2.89$ г/см³ или $\rho_{CG} \approx 2.3(5)$ г/см³.

Таким образом, в результате микросекундного воздействия динамических давлений с амплитудами до 80 ГПа и температурами до 1700 К стеклоуглерод уплотняется до значений $\rho_{CG} > 1.83$ г/см³, превращаясь в смесь графитоподобных («графитного» и «турбостратного») компонентов, имеющих слоистую нанокристаллитную структуру.

В заключение этого раздела отметим, что в последнее время в научной литературе появился ряд статей [10,16,17] с экспериментальными данными по необратимому прямому превращению стеклоуглерода Тип-I производства Alfa Aesar в аморфный алмаз при высоких статических давлениях. В частности, в условиях высоких статических давлений (около 50 ГПа) и температур (около 1800 К) был синтезирован sp^3 -гибридизированный аморфный алмаз [10], который сохранялся после снятия давлений и охлаждения до комнатных температур. Сопоставим некоторые результаты из [17] с результатами по ударному сжатию стеклоуглерода СУ-2000.

На рис. 6 представлена дифрактограмма 1 образца стеклоуглерода, сохраненного после воздействия высоких статических давлений 25 ГПа при температуре 873 К из [17]. На этом же рисунке представлена дифрактограмма стеклоуглерода, сохраненного в ударно-волновых экспериментах. Как видно, дифрактограммы 1 и 2 имеют приблизительно одинаковое соотношение интенсивностей пиков и близкие межплоскостные расстояния «графитных» кристаллитов соответственно $d_{002} = 3.36$ Å и $d_{002S} = 3.397$ Å.

Таким образом, в статических условиях высоких давлений и температур наряду с процессом sp^3 -гибридизации атомов аморфного стеклоуглерода идет процесс графитации. Однако в статических условиях процесс sp^3 -гибридизации аморфного углерода превалирует над процессом графитации, что обуславливает сильное различие ширины пика α дифрактограмм 1 и 2. Действительно, ширина B пика α дифрактограммы 1 на его полувысоте в десять раз больше ширины аналогичного пика дифрактограммы 2. Согласно [17], образец, соответствующий дифрактограмме 1, содержит 10(3) % sp^3 -гибридизированной фракции углерода. Предпола-

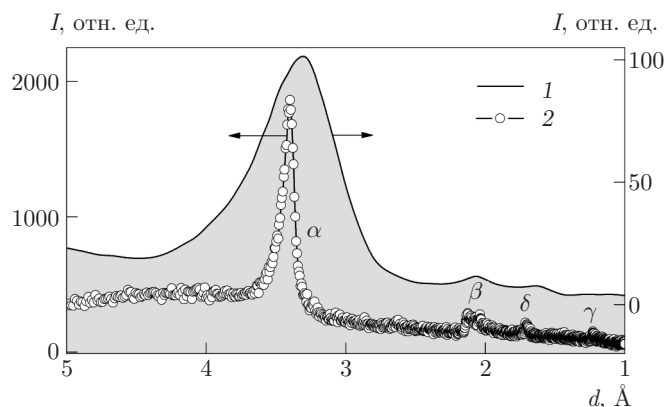


Рис. 6. Дифрактограммы сохраненных образцов стеклоуглерода после воздействия высоких давлений и температур в статических и динамических условиях: 1 — дифрактограмма сохраненного стеклоуглерода Тип-I производства Alfa Aesar после воздействия статического давления 25 ГПа и температуры 873 К из приложения в работе [17], 2 — дифрактограмма сохраненного стеклоуглерода СУ-2000 после динамического воздействия. Дифрактограмма 2 представляет собой дифрактограмму 1 рис. 3а, в которой абсцисса Θ пересчитана в межплоскостное расстояние d по формуле (1)

гая, что содержание sp^3 -гибридизированной фракции в образце [17] пропорционально B , можно грубо оценить содержание sp^3 -гибридизированной фракции в обработанном взрывом стеклоуглероде СУ-2000 величиной 1%. Возможно, что образованию sp^3 -гибридизированной фракции из стеклоуглерода СУ-2000 в заметном количестве в ударно-волновых условиях проведенного эксперимента препятствовали слишком малые времена ударно-волнового воздействия по сравнению с временем процесса превращения стеклоуглерода в аморфный алмаз, а также выбор исходного материала.

3.2. Результаты электронно-микроскопического анализа

Электронно-микроскопический анализ порошка стеклоуглерода, извлекаемого из ампул сохранения выполнен на образцах без кислотной обработки. На рис. 7а показаны поверхности частиц исследуемого порошка. Большинство частиц ограничены гладкими поверхностями разлома, как это имело место в работе [11] при обработке стеклоуглерода более низкими динамическими давлениями. Однако в отличие от того, как это имело место в работе [11], некоторые частицы наряду с гладкими поверхностями содержат и рельефные поверхности. Пример по-

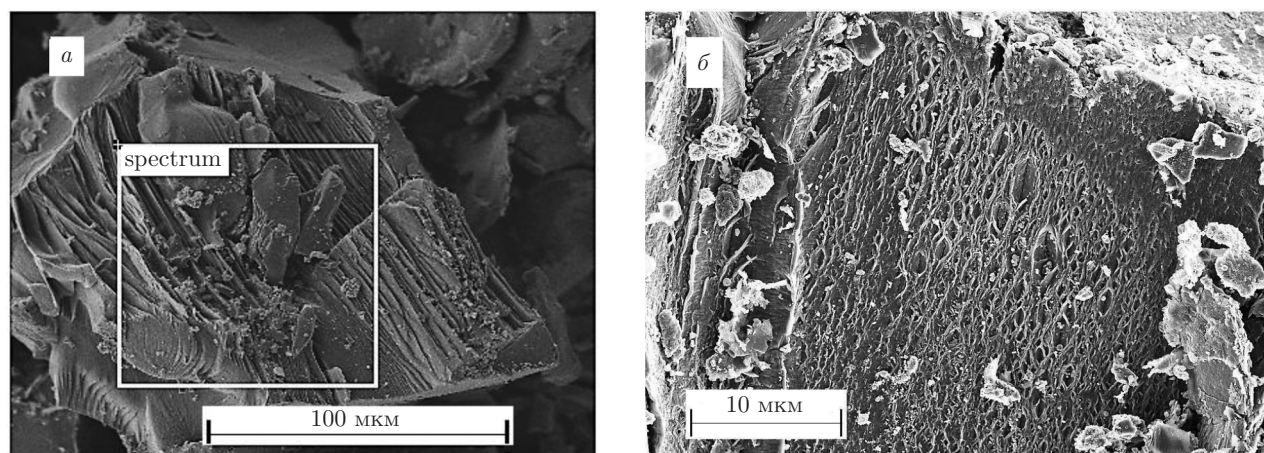


Рис. 7. Электронно-микроскопические изображения поверхности разлома частиц стеклоглерида, испытывавшего воздействие ударно-волнового нагружения

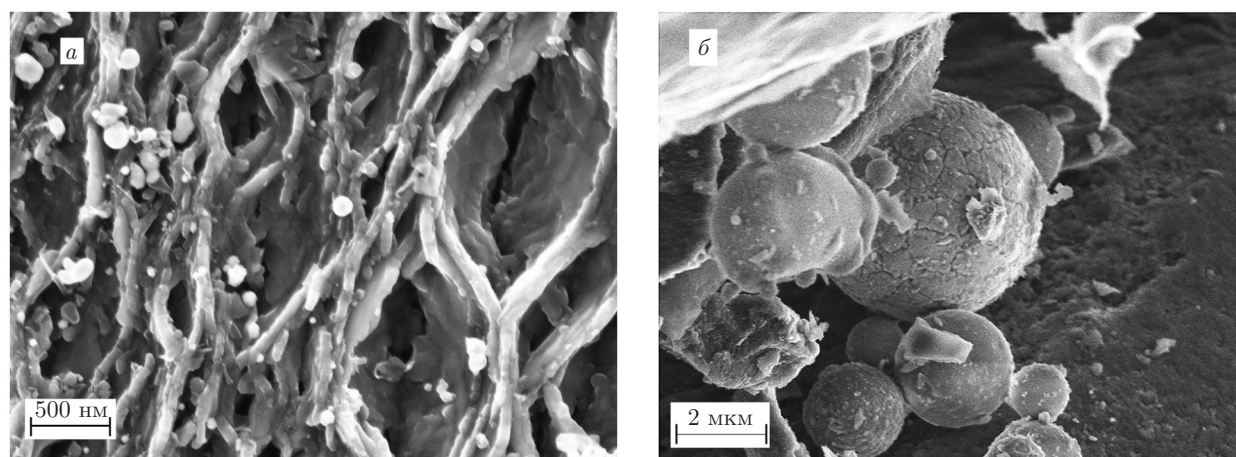


Рис. 8. Электронно-микроскопические изображения ячеистой структуры (а) и медно-углеродных сфер (б), образовавшихся в результате комбинации ударно-волнового сжатия–разгрузки и постэффектов высокотемпературного ударного разогрева

верхности с такой структурой отмечен квадратом на рис. 7а.

Рентгеноспектральный элементный микроанализ в области квадрата на рис. 7а дает содержание углерода, меди и кислорода соответственно 98.58, 0.14 и 1.28 ат.%. Поскольку поверхности разлома частиц исходного материала не содержали других материалов кроме углерода, можно утверждать, что медь попала на поверхность после цикла ударно-волнового сжатия–разгрузки в процессе последующего дробления образца.

На рис. 7б представлено изображение поверхности частицы, демонстрирующее особенности морфологии приповерхностных слоев рельефного разлома.

При большом увеличении (см. рис. 8а) на этом разломе видны две особенности.

Во-первых, это ячеистая ребристая структура. Ширина ребер составляет 50–150 нм, линейный размер сотовых ячеек составляет 200–1000 нм. Рентгеноспектральный элементный микроанализ ребер и нанопереходов этой структуры дает 100% содержание углерода. Таким образом, в целом углеродную структуру на рис. 7, 8а можно соотнести с дифрактограммой рис. 3а и заключить, что в результате ударно-волнового воздействия стеклоглериод СУ-2000 частично превращается в графитоподобный наноматериал с ячеистой структурой.

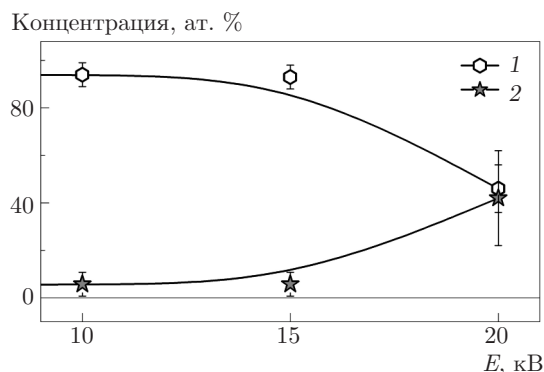


Рис. 9. Послойное содержание меди и углерода в приповерхностных слоях медно-углеродной сферы диаметром 20 мкм: 1 — содержание углерода, 2 — содержание меди

Во-вторых, на рис. 8а видны сферические объекты с размерами 20–100 нм. Элементный микроанализ поверхностей этих сфер обнаруживает содержание 99.5 ат. % углерода и 0.5 ат. % меди и не содержит кислорода. Наличие меди свидетельствует о том, что медно-углеродные сферы образуются после образования поверхности разлома, т. е. после ударно-волнового цикла сжатие–разгрузка.

Таким образом, можно предположить, что процесс образования сферических объектов происходит следующим образом. В процессе ударно-волнового сжатия контейнера ампулы сохранения и его содержимого в нем образуются частицы расплава меди и разогретые частицы углерода. В последующие после ударно-волнового сжатия и разгрузки десятки микросекунд и миллисекунд идет осаждение углерода на медных затравках. В результате комбинации ударно-волнового сжатия и постэффектов высокотемпературного ударного разогрева образуются медно-углеродные сферы. При этом разброс диаметров медно-углеродных сфер находится в диапазоне от 20 нм до 80 мкм. Отметим, что в микрометровом диапазоне размеров присутствуют частицы правильной сферической формы (см. рис. 8б).

Как известно, метод рентгеноспектрального микроанализа позволяет провести послойный анализ приповерхностных слоев образца путем вариации ускоряющего напряжения E электронов. По мере увеличения ускоряющего напряжения увеличивается глубина проникновения электронов, что позволяет получить информацию о составе внутренних слоев образца. Эта возможность метода была использована для послойного анализа одной правильной сферы диаметром 20 мкм при значениях E 10 кВ, 15 кВ и 20 кВ. На рис. 9 представлены результаты анализа.

На рис. 9 видно, что по мере увеличения ускоряющего напряжения E , т. е. по мере увеличения расстояния от поверхности сферы, содержание углерода уменьшается, а содержание меди увеличивается. Таким образом, в результате комбинации ударно-волнового сжатия и постэффектов высокотемпературного ударного разогрева стеклоуглерода в медном контейнере образуются сферы, состоящие из обогащенного медью ядра и углеродной оболочки.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено экспериментальное изучение образцов стеклоуглерода СУ-2000 размером 1 см³, подвергавшихся в течение нескольких микросекунд воздействию ударно-волновых давлений до 80 ГПа.

Показано, что в результате микросекундного воздействия динамических давлений с амплитудами до 80 ГПа и температурами до 1700 К аморфный стеклоуглерод с начальной плотностью $\rho_0 = 1.55$ г/см³, уплотняется до значений $1.83 < \rho_{CG} < 2.89$ г/см³, частично превращаясь в графитоподобный наноматериал с ячеистой структурой.

На уровне кристаллитов уплотнение стеклоуглерода происходит за счет уменьшения межплоскостных расстояний d_{002} от 3.606(7) Å до 3.397(1) Å, увеличения толщины кристаллитов от 1.15 нм до 15 нм и увеличения ширины кристаллитов от 9.4 нм до 23 нм.

Показано, что в результате ударно-волнового сжатия стеклоуглерода СУ-2000 в медном контейнере и постэффектов высокотемпературного ударного разогрева образуются сферы размером от 20 нм до 80 мкм. Сферы размером 20 мкм состоят из обогащенного медью ядра и углеродной оболочки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-08-00237) и в рамках Государственного задания № 0089-2014-0016 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Gust, Phys. Rev. B **22**, 4744 (1980).
2. T. Sekine, M. Akaiishi, N. Setaka et al., J. Mater. Sci. **22**, 3615 (1987).
3. T. Sekine and T. J. Ahrens, in: *Shock Compression of Condensed Matter*, ed. by S. C. Schmidt, R. D. Dick,

- J. W. Forbes et al., Elsevier Science Publishers B. V. 57 (1992).
4. A. V. Kurdyumov, V. F. Britun, O. Yu. Khyzhun et al., *Diamond and Related Materials* **20**, 974 (2011).
 5. Н. А. Солопова, Дисс... канд. физ.-матем. наук, Москва (2014).
 6. Y. Lin, L. Zhang, H. K. Mao et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 175504 (2011).
 7. А. М. Молодец, А. А. Гольшев, А. Н. Емельянов и др., *Письма в ЖЭТФ* **99**, 263 (2014).
 8. M. Yao, J. Xiao, X. Fan et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 021916 (2014).
 9. L. L. Wang and M. Zhao, *J. Chem. Phys.* **140**, 154504 (2014).
 10. Z. Zeng, L. Yang, Q. Zeng et al., *Nature Communication* **8**, 322 (2017).
 11. А. М. Молодец, А. А. Гольшев, А. С. Савиных, В. В. Ким, *ЖЭТФ* **149**, 333 (2016).
 12. А. М. Молодец, А. А. Гольшев, А. Н. Жуков и др., *Российские нанотехнологии* **3**, № 11–12, 111 (2008).
 13. В. В. Ким, А. А. Гольшев, Д. В. Шахрай и др., XI Забабахинские чтения, РФЯЦ-ВНИИТФ, 16–20 апреля, 2012, Снежинск, Россия, <http://www.vniitf.ru/images/zst/2012/s6/6-24.pdf>.
 14. Y. Saito and T. Yoshikawa, *Phys. Rev. B* **48**, 1907 (1993).
 15. I. Y. Stein, A. L. Kaiser, A. J. Constable et al., *J. Mater. Sci.* **52**, 13799 (2017).
 16. M. Yao, X. Fan, W. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.* **111**, 101901 (2017).
 17. M. Hu, J. He, Z. Zhao et al., *Sci. Adv.* **3**, e1603213 (2017).