07

Влияние температуры карбонизации на микропластичность древесного биоуглерода

© В.В. Шпейзман¹, Т.С. Орлова¹, Б.К. Кардашев¹, Б.И. Смирнов¹, А. Gutierrez-Pardo², J. Ramirez-Rico²

1 Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

Санкт-Петербург, Россия

² Departamento de Fisica de la Materia Condensada — Instituto de Ciencia de Materials de Sevilla (ICMS), Universidad de Sevilla-CSIC,

Sevilla, Spain

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2013 г.)

С использованием прецизионной интерферометрической методики измерена прочность в условиях одноосного сжатия при ступенчатом нагружении, а также скорость деформации с шагом по перемещению 325 nm для образцов биоуглерода, полученного путем карбонизации дерева бука при различных температурах в области 600–1600°С. Показано, что прочность зависит от содержания в биоуглероде нанокристаллической фазы. Определены размеры скачков деформации на микро- и нанометровом уровнях и их изменение в зависимости от структуры материала и времени нагружения. Для микро- и нанометровых скачков рассчитаны среднеквадратичные ошибки разницы между измеренной в эксперименте скоростью деформации на ступеньках нагрузки и ее значением на плавной усредненной кривой и показана корреляция ошибки с величиной деформации перед разрушением. Полученные результаты сравниваются с опубликованными ранее данными измерений упругих свойств и внутреннего трения этих материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 12-08-00437-а), программы Президиума РАН (П-20) и Junta de Andalucia, Spain (грант Р09_TEP_5152).

1. Введение

Пористый биоуглерод, получаемый путем пиролиза дерева различных пород, является перспективным материалом в энергетике, а также может служить основой для создания функциональных композитов различного назначения. Благодаря наличию разветвленной системы пор естественного происхождения, комбинации аморфной и нанокристаллической структур, соотношение которых варьируется при изменении температуры карбонизации, биоморфный углерод обладает уникальными физическими свойствами, привлекающими внимание исследователей в различных областях физики и материаловедения. Из работ, посвященных изучению структуры и свойств этого класса материалов, можно отметить рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования [1-3], исследования электрических [4,5] и механических [6-10] свойств, характеристик упругости и неупругости [11-15] биоуглеродов различного происхождения и композитов на их основе. В [16] с использованием прецизионной интерферометрической методики была измерена неоднородность скорости микропластической деформации (скачки деформации) биоморфного композита SiC/Al, состоящего из биоморфной пористой SiC-керамики, полученной путем инфильтрации кремния в биоморфную углеродную матрицу дерева бука, и алюминиевого сплава (Al-13 wt.% Si-9 wt.% Mg), расположенного в порах этой матрицы. На основе установленной ранее в [17-19] корреляции между масштабами скачков и размерами структурных (кинетических) образований, принимающих участие в деформации, были сделаны выводы о роли нанокристаллов SiC и Al в деформации композита. В настоящей работе интерферометрическая методика была использована для анализа микропластичности биоуглерода, полученного в результате пиролиза дерева бука.

2. Экспериментальная методика

В качестве объектов исследований были выбраны образцы биоуглерода, полученного путем карбонизации дерева бука при различных температурах в области 600–1600°С. Пиролиз (карбонизация) производился в печи Thermolyne-59300 в потоке чистого азота (99.999%). Для осуществления пиролиза исходные образцы сначала нагревались со скоростью 1°С/тіп до 500°С, а затем со скоростью 5°С/тіп до соответствующей максимальной температуры T_{carb} (600, 700, 850, 1000, 1150, 1300, 1400, 1500 и 1600°С), после чего выдерживались при данной температуре в течение 30 тіп с последующим охлаждением со скоростью 5°С/тіп до комнатной температуры. Подробно метод получения биоуглеродов описан в [9].

В настоящей работе исследовалась скорость деформации биоморфного углерода при постоянных сжимающих напряжениях. Испытывались образцы в форме параллелепипеда размером $3 \times 3 \times 6$ mm. Длинная сторона образца и направление приложенной силы были параллельны волокнам дерева, т. е. направлению пор или каналов. Сжатие образцов проводилось на установке, в которой скорость деформации определялась с помощью лазерного интерферометра [16-19]. Для получения кривых деформации использовалось ступенчатое нагружение. Высота ступеньки нагрузки составляла 1.4±0.1 MPa, продолжительность 300 s. Первичными данными были записанные на компьютере интерферограммы, которые представляли собой последовательные биения, частота которых определяла скорость, а число биений — величину деформации. По разработанной программе [20] рассчитывались скорость деформации и ее изменение во времени на каждой ступеньке нагрузки, вплоть до разрушения. Соотношение образцов, разрушившихся на горизонтальной и вертикальной частях ступеньки нагрузки, т.е. при ползучести и подгрузке, составляло примерно 1:3, причем для самых прочных образцов доля разрушившихся при постоянных напряжениях образцов возрастала. Образцы разрушались хрупко, по плоскостям, параллельным оси нагружения. Очевидно, из-за их малого размера, условий нагружения (постоянная нагрузка на ступеньке) и низкой прочности уже первая возникшая трещина приводила к разрушению всего образца. Такого явления, при котором после возникновения первых трещин отдельные части образца продолжали бы выдерживать все возрастающую нагрузку [6], не наблюдалось.

Скорость деформации измерялась по интерферограммам, записанным с частотой 200 Hz, на базе последовательных одинаковых изменений длины образца $\Delta l_0 = 325$ nm ($\Delta l_0 = \lambda/2$, где λ — длина волны лазера, используемого в установке), что соответствовало полному периоду биений на интерферограмме. Величина скачков деформации определялась двумя способами. Скачки, бо́льшие ~ 600 nm, рассчитывали на основе зависимостей скорости относительной деформации ($\dot{\epsilon}$) от последовательных приращений деформации (Δl_0), измеряя периоды колебаний скорости *L*. Значения *L* совпадают с высотами скачков деформации. Скачки, меньшие 325 nm, определялись по отклонению формы колебания на интерферограмме от расчетной [19].

Скорость деформации $\dot{\varepsilon}$ на участках ступенек нагрузки с постоянными напряжениями быстро затухала. Определяли среднюю скорость относительной микропластической деформации при комнатной температуре в интервале $\dot{\varepsilon} = 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-5} \, \mathrm{s}^{-1}$, усредненную на участках малых деформаций $\Delta \varepsilon_0 = 2.5 \cdot 10^{-5}$, что соответствует изменению длины образца $\Delta l_0 = 325 \,\mathrm{nm}$, а также отклонение скорости от средней величины в пределах указанных $\Delta \varepsilon_0$ и Δl_0 . При вычислении $\dot{\varepsilon}$ и $\Delta \varepsilon$ в расчет принималась полная длина образца.

3. Результаты опытов и их обсуждение

3.1. Кривые деформации и прочность при сжатии. На рис. 1, *а* в качестве примера приведена зависимость скорости деформации от времени при сту-

пенчатом нагружении образцов биоуглеродной керамики, карбонизированной при температуре 850°С. Путем интегрирования кривой, изображенной на рис. 1, *a*, с учетом напряжений, действующих на каждой ступеньке, были построены зависимости упругой, неупругой и полной деформаций от времени (рис. 1, *b*), а также ступенчатая и сглаженная диаграммы $\sigma - \varepsilon$ (рис. 1, *c*). Сглаженные кривые $\sigma - \varepsilon$ для образцов с различной



Рис. 1. Зависимости от времени скорости (a), упругой (1), неупругой (2) и полной (3) деформации (b), а также ступенчатая и сглаженная кривые напряжение—деформация (c) для образца биоуглерода с $T_{\text{carb}} = 850^{\circ}$ С.

температурой карбонизации приведены на рис. 2. Видно, что кривые для $T_{carb} = 600 - 850^{\circ}$ С расположены заметно ниже остальных, несколько выше располагаются кривые деформации для образцов с $T_{carb} = 1000 - 1150^{\circ}$ С, и еще более высокое сопротивление деформации оказывают образцы с $T_{carb} = 1300 - 1600^{\circ}$ С.

Наглядно различие в поведении образцов с разной температурой карбонизации демонстрирует рис. 3, а, на котором изображена зависимость от T_{carb} разрушающих напряжений σ , усредненных по результатам испытаний нескольких образцов. Там же приведена зависимость модуля Юнга *E* от *T*_{carb} [15]. Если для модуля Юнга характерно наличие двух областей, различающихся его зависимостью от T_{carb}: сильный рост при $T_{carb} = 600 - 1000^{\circ}$ С и практически постоянная величина при $T_{carb} = 1000 - 1600^{\circ}$ С, то для прочности можно выделить три области: низкая прочность для образцов с $T_{\text{carb}} = 600 - 850^{\circ}$ С; высокая прочность для $T_{\text{carb}} = 1300 - 1600^{\circ}$ С; переходная область для образцов с T_{carb} = 850-1300°С. В [15] указанный ход зависимости модуля Юнга от температуры карбонизации объясняется структурными изменениями: при $T_{\rm carb} < 1000^{\circ}{\rm C}$ в структуре преобладает аморфная фаза, а при T_{carb} > 1000°С — нанокристаллическая. Это подтверждается данными по измерениям электропроводности (при $T_{\rm carb} \sim 1000^{\circ} {\rm C}$ наблюдается переход изоляторсильно разупорядоченный металл [4,5]) и термоэдс [21]. Как следует из рис. 3, зависимость прочности от температуры карбонизации отличается от аналогичной зависимости модуля упругости. Можно предположить, что в тех случаях, когда преобладает одна из фаз (аморфная или нанокристаллическая), прочность постоянна, определяется прочностью этой фазы и не зависит от T_{carb}, а в переходной области имеет промежуточные значения между прочностью аморфной и нанокристаллической фаз.



Рис. 2. Сглаженные кривые напряжение-деформация для образцов биоуглерода с *T*_{carb} = 600 (*1*), 700 (*2*), 850 (*3*), 1000 (*4*), 1150 (*5*), 1300 (*6*), 1500 (*7*), 1600°С (*8*).



Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии (1), модуля упругости (2) (a), а также неупругой (3) и полной (4) деформации к моменту разрушения (b) образцов биоуглерода от температуры карбонизации.

Деформация к моменту разрушения образцов была мала и не превышала 1.2%. На рис. 3, b показаны зависимости полной и неупругой деформации образцов от температуры карбонизации. Большие значения полной деформации для образцов с $T_{carb} = 600^{\circ}$ С объясняются крайне низким значением модуля упругости.

3.2. Характеристики скачков скорости и величины деформации. В серии работ [16–19] было показано, что деформация различных по природе твердых тел (металлов, полимеров, керамик и др.) осуществляется разномасштабными скачками, размеры которых коррелируют с величиной элементов структуры, определяющими деформацию на данном масштабном уровне. Так, для пластичных металлов и полимеров были обнаружены разнообразные скачки деформации с размерами от нескольких нанометров до десятков и сотен микрометров [17–19]. В хрупких телах или при изучении микропластичности твердых тел наблюдались скачки деформации с размерами от единиц нанометров до нескольких микрометров [16,22].



Рис. 4. Зависимость скорости ползучести (экспериментальные точки и сглаженная кривая) от деформации (перемещения Δl) для ступенек нагрузки с $\sigma = 30.9$ (*a*) и 40.6 MPa (*b*). $T_{\text{carb}} = 1600^{\circ}$ C.

На рис. 4 приведены зависимости скорости деформации от величины деформации на двух ступеньках нагружения для образца с температурой карбонизации 1600°С. Рис. 4, a соответствует ступеньке с напряжением 30.9 MPa, а рис. 4, b — последней ступеньке ($\sigma = 40.6 \text{ MPa}$), на которой образец "прожил" около 200 s, после чего разрушился. Видно, что обе зависимости не являются плавными, наблюдаются скачки скорости, причем они значительно больше по величине на участке, предшествующем разрушению. Была проведена оценка величины среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от плавной сглаженной кривой, которая задавалась степенной функцией. Для данных, приведенных на рис. 4, а и b, это отклонение составляет $(0.016 \text{ и } 0.042^1) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ соответственно. Расстояния между пиками скорости, по которым оцениваются размеры характерных элементов структуры, определяющих деформацию, также различаются: 1-3 µm при $\sigma = 30.9$ MPa (когда скорость становится крайне малой, ее скачки делаются трудноразличимыми) и $3-4\,\mu$ m перед разрушением при $\sigma = 40.6$ MPa. Таким образом, и увеличение расстояний между пиками скорости, и рост отклонений от плавной зависимости свидетельствуют о приближающейся неустойчивости деформации и разрушении.

Проведенный анализ величины среднеквадратичного отклонения экспериментальных значений скорости деформации от сглаженной кривой $S_{\overline{\Delta \dot{\varepsilon} / \dot{\varepsilon}}}$ для образцов с разной T_{carb} на участках, далеких от разрушения, показал, что уменьшение скорости деформации на участках с постоянными напряжениями происходит достаточно плавно, разброс не более 12.5% (рис. 5). Исключение представляют данные для образцов с $T_{\text{carb}} = 600^{\circ}$ С, что можно объяснить их рыхлой структурой (низкой плотностью [15]). На том же рисунке показана перенесенная с рис. 3, b зависимость полной деформации до разрушения от T_{carb} . Для образцов с низкой T_{carb} ($T_{\text{carb}} \leq 1000^{\circ}$ С) ход этих кривых совпадает, для более высоких T_{carb} наблюдается расхождение кривых. Это можно связать с разницей в деформации аморфной и нанокристаллической фаз: в последней более крупные образования, которые определяются по скачкам, измеренным по нескольким биениям на интерферограмме, не проявляют себя в деформации.

Скачки меньшего размера (менее 300 nm) анализировались по величине отклонений полученной в эксперименте формы биений на интерферограмме от классической синусоиды [19]. Измерения проводились для образцов с разной температурой карбонизации при различных скоростях и напряжениях деформирования. Всего было исследовано около 50 биений в диапазоне напряжений от 10 до 40 MPa и скоростей деформации от $3 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-5}$ s⁻¹.

На рис. 6, *a*-*c* приведены примеры изменений отклонения величины сигнала на интерферограмме от расчетной синусоиды, нормированного на амплитуду



Рис. 5. Зависимости среднеквадратичных ошибок скорости деформации на наноуровне $S_{\Delta U/U_0}(I)$, микроуровне $S_{\Delta \epsilon/\epsilon}(2)$ и полной деформации к моменту разрушения (3) образцов биоуглерода от температуры карбонизации.

¹ Рассчитано без учета последней точки, где измеренная скорость на порядок больше предыдущих значений. Время между измеряемыми точками соответствует перемещению $\Delta l_0 = 325$ nm.



Рис. 6. Нанометровые скачки скорости деформации для образцов с $T_{\text{carb}} = 700$ (*a*), 1000 (*b*) и 1500°С (*c*).

сигнала ($\Delta U/U_0$). По зависимостям $\Delta U/U_0$ от изменения длины образца рассчитывались величина скачков деформации (L) в нанометровом диапазоне и среднеквадратичная ошибка среднего значения $S_{\overline{\Delta U/U_0}}$, измеренная в пределах одного биения на интерферограмме.

Как показали измерения, в отличие от результатов, полученных для пластичных металлов и полимеров [22], в биоуглероде отсутствует зависимость $S_{\overline{\Delta U/U_0}}$ от скорости деформации. Возможно, это связано с особенностями нагружения в данной работе. Обнаруженной в [22] стабилизации скорости (уменьшению $\Delta U/U_0$) при длительном действии постоянной нагрузки в условиях затухающей ползучести может способствовать стабильность нагружения, а ступенчатое возрастание напряжений может вызывать возрастание $\Delta U/U_0$ на каждой новой ступеньке. Анализ размеров скачков деформации показал, что описанная выше деформация сжатия для образцов биоуглерода с $T_{carb} = 600-1600^{\circ}$ С реализуется скачками размером от 8–10 до 150–200 nm. Температура карбонизации оказывает следующее влияние на размеры скачков: при низких T_{carb} преобладают скачки малого размера (рис. 6, *a*), а при высоких T_{carb} — большого размера (рис. 6, *c*). Если при $T_{carb} = 600-700^{\circ}$ С в основном наблюдаются скачки с размерами 8–20 nm, то при высоких T_{carb} появляются более крупные скачки (150–200 nm) и остаются малые с $L \sim 20$ nm. При средних температурах карбонизации присутствуют и те, и другие скачки (рис. 6, *b*).

Зависимость среднеквадратичной ошибки $S_{\overline{\Delta U/U_0}}$ от T_{carb} приведена на рис. 5. Как видно, она в отличие от аналогичной зависимости для больших скачков $S_{\overline{\Delta \varepsilon/\varepsilon}}$ подобна зависимости полной деформации к моменту разрушения от T_{carb} во всем исследованном интервале T_{carb} . Это может означать, что и в аморфной, и в кристаллической фазах нанометровые образования формируют микропластичность пиролитического биоуглерода. Более крупные, микрометровые коллективы участвуют в деформации лишь тогда, когда в структуре преобладает аморфная фаза.

Исследования структуры пиролитического биоуглерода показали, что он содержит большое количество протяженных пор (каналов) размером 5–10 и 30–100 μ m [23,24], морфология которых определяется структурой исходного дерева. В [3] было обнаружено, что помимо аморфной фазы биоуглероды содержат нанокристаллические графитоподобные образования и двумерные структуры типа графена, размеры которых растут с увеличением T_{carb} и при $T_{carb} = 800-1000^{\circ}$ С составляют 1.2 и 2.4–2.6 nm соответственно, а при при $T_{carb} = 2400^{\circ}$ С 2.5 и 6 nm. Средние размеры микропор и нанокристаллов близки к минимальным размерам скачков деформации, что позволяет предположить участие этих элементов структуры в микропластичности биоуглеродов.

3.3. Проявления неупругости в измерениях внутреннего трения. Широко известным проявлением неупругости в измерениях амплитуднозависимого внутреннего трения всегда считался рост декремента колебаний δ с амплитудой. Чтобы приблизить эти результаты к традиционным изображениям микропластичности в виде диаграммы напряжение (σ) деформация (є), в [14,25] было предложено оценивать напряжения как $\sigma = E\varepsilon$, а неупругую деформацию по формуле $\varepsilon_{\rm in} = \varepsilon (\Delta E/E)$, где E — модуль упругости, а ΔE — зависящий от амплитуды колебаний дефект модуля упругости. Полученные таким образом кривые были монотонными и фактически повторяли амплитудную зависимость декремента колебаний, а величина деформации ε_{in} не превышала $8 \cdot 10^{-8}$ для волоконных композитов нитрид кремния /нитрид бора [25] и $6 \cdot 10^{-8}$ для биоморфных углерода, карбида кремния и композита SiC/Si, полученных на основе микродревесной фибры MDF [14].



Рис. 7. Кривые деформация (неупругая)–напряжения, построенные по результатам акустических измерений. $T_{\text{carb}} = 600 \ (1)$, 700 (2), 850 (3), 1000 (4), 1150 (5), 1300 (6), 1500 (7), 1600°С (8).

Однако, как следует из [15], для биоуглеродных древесных матриц на основе бука с разной температурой карбонизации T_{carb} амплитудные зависимости как декремента колебаний, так и модуля упругости часто оказываются немонотонными, что приводит к неоднозначности функции $\sigma(\varepsilon_{in})$ и появлению отрицательной деформации. Неоднозначность функции $\sigma(\varepsilon_{in})$ может быть устранена, если построить обратную функцию $\varepsilon_{in}(\sigma)$ (рис. 7), что представляется логичным, поскольку в экспериментах по амплитудно-зависимому внутреннему трению задается именно амплитуда колебаний, по которой рассчитываются напряжения, а измеряются дефект модуля упругости и декремент колебаний.

Можно отметить две особенности кривых, изображенных на рис. 7. Первая — небольшие отрицательные деформации для образцов с температурой карбонизации 600, 850 и 1500°C, т.е. для образцов с преобладающей аморфной структурой углерода (низкая T_{carb}) и со сформировавшейся нанокристаллической структурой (высокая T_{carb}). Можно полагать, что столь малые деформации ($\varepsilon \sim 10^{-8}$ для образца длиной $l \sim 20\,\mathrm{mm}$ соответствует перемещениям ~ 0.2 nm, а если учитывать вероятную локализацию деформации, то еще меньшим) вызваны не малыми внешними напряжениями, а значительно большими по величине внутренними напряжениями. Роль внешних напряжений сводится к толчку, который запускает работу внутренних сил, и знак деформации на уровне крайне малых ее величин может быть любым.

Второй особенностью кривых на рис. 7 является аномальное поведение кривых для $T_{carb} = 600$ и 1150°С. Низкие напряжения начала деформации для образцов с $T_{carb} = 600^{\circ}$ С, очевидно, обусловлены слабой связью ча-

стиц со структурой графита между собой, большим числом пор и низким значением модуля Юнга [15], что может сказаться уже на самых малых деформациях. Сложнее объяснить относительно высокий уровень деформации (до $\sim 30 \cdot 10^{-8}$) для образцов с $T_{\text{carb}} = 1150^{\circ}$ C. Сравнение кривых, показанных на рис. 7, с описанными выше диаграммами сжатия и их характеристиками, а также с характеристиками скачков деформации² не позволяет установить для биоморфного углерода корреляции между неупругой деформацией, имеющей место при измерении модуля упругости, и деформацией при разрушении образцов сжатием. Можно предположить, что крайне малые деформации осуществляются перемещением одиночных дефектов (например, дислокаций), а на следующих ее уровнях определяющими являются коллективные эффекты в системе подвижных элементов структуры. Последнее подтверждается наличием разнообразных скачков деформации при сжатии образцов с различной T_{carb}. В этом случае причину аномального поведения образцов с $T_{carb} = 1150^{\circ}C$ следует искать в структуре, обеспечивающей начальную легкую подвижность одиночных дефектов, которая не проявляется на последующих стадиях деформации.

4. Заключение

В работе с помощью прецизионной интерферометрической методики проведено исследование малых деформаций образцов биоуглерода, полученного путем карбонизации дерева бука при различных температурах в области 600-1600°С. Получены кривые деформации одноосным сжатием. Определены прочность образцов, которая изменяется в пределах 15-45 МРа в зависимости от T_{carb}, и деформация перед разрушением (0.7-1.2%). Показано, что деформация осуществляется скачками, размеры которых составляют от 8-10 до 150-200 nm и 1-4 µm. Рассчитаны величина среднеквадратичной ошибки скорости деформации для скачков в микрометровом диапазоне по отклонению ее значений от плавной сглаженной кривой $S_{\overline{\Delta \dot{\epsilon} / \dot{\epsilon}}}$ и ошибка для скачков в нанометровом диапазоне по отклонению формы сигнала на интерферограмме от расчетной S_{ДU/U0} для образцов биоуглерода с разной температурой карбонизации. Показано, что в отличие от случая пластичных материалов эти интегральные характеристики скачков деформации не зависят от ее скорости и коррелируют с величиной предельной деформации в момент разрушения образца либо во всем диапазоне изменения температуры карбонизации ($S_{\Delta U/U_0}$), либо в его части $(S_{\overline{\Lambda \varepsilon / \varepsilon}}$ при $T_{\text{carb}} \leq 1000^{\circ} \text{C})$. Таким образом, величина среднеквадратичной ошибки скорости наряду с периодом повторяемости однотипных скачков на зависимости скорости деформации от перемещения может служить

² Заметим, что вся деформация в опытах по внутреннему трению более чем на порядок меньше минимальных скачков деформации, доступных для наблюдения с помощью интерферометрической методики.

характеристикой скачкообразной деформации материала на различных ее уровнях. Полученные закономерности связываются со структурой материала, которая представляет собой комбинацию аморфной и нанокристаллической фаз, причем доля последней возрастает с ростом температуры карбонизации. Следует также иметь в виду, что, поскольку речь идет о микропластичности и хрупком разрушении образца в результате образования продольных (параллельных действующей силе) трещин, возможно, часть скачков сравнительно больших размеров вызвана образованием микротрещин. Это подтверждается обнаруженным в работе увеличением размера скачков непосредственно перед разрушением.

Список литературы

- [1] A.K. Kercher, D.C. Nagle. Carbon 40, 1321 (2002).
- [2] K.E. Pappacena, S.P. Gentry, N.E. Wilkes, M.T. Johnson, S. Xie, A. Davis, K.T. Faber. J. Eur. Ceram. Soc. 29, 3069 (2009).
- [3] Л.С. Парфеньева, Т.С. Орлова, Н.Ф. Картенко, Н.В. Шаренкова, Б.И. Смирнов, И.А. Смирнов, Н. Misiorek, A. Jezowski, T.E. Wilkes, К.Т. Faber. ФТТ **52**, 1045 (2010).
- [4] В.В. Попов, Т.С. Орлова, Е. Enrique Magarino, М.А. Bautista, J. Martinez-Fernandez. ФТТ **53**, 259 (2011).
- [5] В.В. Попов, Т.С. Орлова, J. Ramirez-Rico. ФТТ **51**, 2118 (2009).
- [6] C.E. Byrne, D.C. Nagle. Carbon 35, 267 (1997).
- [7] H.S. Park, J.J. Iang, K.H. Lee, K.H. Lim, S.B. Park, Y.C. Kim, S.H. Hong. Int. J. Fracture 151, 233 (2008).
- [8] V.S. Kaul, K.T. Faber, R. Sepulveda, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. Mater. Sci. Eng. A 428, 225 (2006).
- [9] M.A. Bautista, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, A. Bravo-Leon, J.M. Lopez-Cepero. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 27, 431 (2009).
- [10] T.E. Wilkes, J.Y. Pastor, J. Liorca, K.T. Faber. J. Mater. Res. 23, 1732 (2008).
- [11] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, Т.Е. Wilkes, К.Т. Faber. ФТТ 50, 1807 (2008).
- [12] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, Т.Е. Wilkes, К.Т. Faber. ФТТ 51, 2320 (2009).
- [13] Б.К. Кардашев, Ю.А. Буренков, Б.И. Смирнов, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez, F.M. Varela-Feria. ΦΤΤ 47, 860 (2005).
- [14] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, А.R. de Arellano-Lopez, J. Martinez-Fernandez. ФТТ **52**, 1937 (2010).
- [15] Б.К. Кардашев, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов, А. Gutierrez, J. Ramirez-Rico. ФТТ 55, 1771 (2013).
- [16] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, Т.С. Орлова, Б.И. Смирнов. ФТТ **51**, 2315 (2009).
- [17] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения A **31**, 1181 (1989).
- [18] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская, Б.И. Смирнов. ФТТ 50, 815 (2008).
- [19] В.В. Шпейзман, Н.Н. Песчанская. ФТТ 51, 1087 (2009).
- [20] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.В. Шпейзман, А.С. Смолянский, А.С. Шведов, В.Г. Черемисов. ФТТ 52, 1837 (2010).
- [21] И.А. Смирнов, Б.И. Смирнов, Т.С. Орлова, Сz. Sulkovski, H. Misiorek, A. Jezowski, J. Mucha. ФТТ 53, 2133 (2011)

- [22] В.В. Шпейзман, П.Н. Якушев, Ж.В. Мухина, Е.В. Кузнецов, А.С. Смолянский. ФТТ 55, 923 (2013).
- [23] M.T. Johnson, K.T. Faber. J. Mater. Res. 26, 18 (2011).
- [24] J. Martinez-Fernandez, A. Munoz, A.R. de Arellano-Lopez, F.M. Varela-Feria, A. Dominguez-Rodriguez, M. Singh. Acta Mater. 51, 3259 (2003).
- [25] Б.И. Смирнов, Ю.А. Буренков, Б.К. Кардашев, D. Singh, К.С. Goretta, A.R. de Arellano-Lopez. ФТТ **43**, 2010 (2001).