



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию РФ
Научный совет РАН по физике конденсированных сред
Межгосударственный координационный совет
по физике прочности и пластичности материалов
Самарский научный центр РАН
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Российская академия естественных наук
Тольяттинский государственный университет

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОЧНОСТИ

СБОРНИК ТРУДОВ
XLVIII Международной конференции,
посвященной памяти М.А. Криштала

15-18 сентября 2009 г.

О ПОРОШКОВЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТАХ ФУЛЛЕРИТОВ С ЖЕЛЕЗОМ И НИКЕЛЕМ

Никонова Р. М.¹, Ладьянов В. И., Мерзлякова М. А., Мокрушина М. И.

ФТИ УрО РАН, Ижевск, Россия

¹ Ro zamuz@yandex.ru

Несмотря на большое количество исследований, посвященных структуре и свойствам углеродных наноматериалов, в частности – фуллеренов, работ направленных на исследование взаимодействия фуллеренов с металлами значительно меньше. В основном, это работы, ориентированные на поиск новых структур, синтезированных при взаимодействии фуллеренов с металлами, или посвященные исследованию процессов самоорганизации углерода при сплавлении металл-углеродных соединений, в частности, образованию фуллереноподобных структур в чугунах [1].

В настоящей работе проведены исследования изменения структуры фуллерита C_{60} и $C_{60/70}$ в процессе нагрева в присутствии металлов: Fe и Ni. Исследования проводили на таблетированных порошках Fe- C_{60} , Ni- C_{60} , Fe- $C_{60/70}$, Ni- $C_{60/70}$ в мольном соотношении 3:1 (3 атома металла на 1 молекулу фуллерена). Образцы запаивались в кварцевые ампулы (вакуум, $p = 10^{-2}$ мм.рт.ст.) и отжигались в печи по различным температурно-временным режимам. Отжиг проводили при следующих температурах: 720°C – согласно диаграмме состояния Fe-C, невозможно образование графита и цементита; 800°C – предельная температура устойчивости C_{60} [2]; 760°C – выше $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения Fe, но ниже 800°C. С целью изучения изменений структуры образцов в результате отжига проводились рентгеноструктурные исследования на дифрактометре ДРОН-6 (Cu-K α излучении). Мессбауэровские исследования были выполнены на спектрометре ЯГРС-4М, работающем в режиме постоянных ускорений с источником γ -излучения ^{57}Co в матрице Cr. Кроме того, для железосодержащих образцов были проведены металлографические исследования.

На рис.1 представлены результаты рентгеноструктурных исследований образцов Fe- C_{60} отожженных при различных температурно-временных режимах. Из приведенных дифрактограмм видно, что фуллерит остается стабильным практически при всех указанных режимах. Однако при длительных отжигах (20 и 30 часов при 760°C) наблюдается распад фуллерита и одновременным образованием аморфного углерода и графита. После отжига при температуре 720°C наблюдается значительное уменьшение интенсивности линий ОЦК-железа. При помощи мессбауэровской спектроскопии, а также металлографическими исследованиями спеченных порошков зафиксировано наличие α -Fe и цементита Fe $_3$ C.

Показано, что длительный отжиг при температуре 760°C приводит к распаду цементита Fe $_3$ C на α -Fe и графит. С увеличением времени отжига наблюдается увеличение количества этих фаз.

Кроме того, установлено изменение параметра решетки фуллерита C_{60} после нагревов при выше указанных температурах. В частности, отжиг при температуре 720°C приводит к уменьшению параметра C_{60} по сравнению с исходным от 14,20 до 14,17 Å. Возможно, это обусловлено «отжигом кристаллической структуры», т.е. выходом структурных дефектов из кристаллов, в т.ч. молекулярных газов. Однако повышение температуры до 760°C или 800°C приводит к значительному увеличению параметра решетки до 14,24–14,26 Å, что свидетельствует о разупорядочении кристаллической структуры фуллеритов.

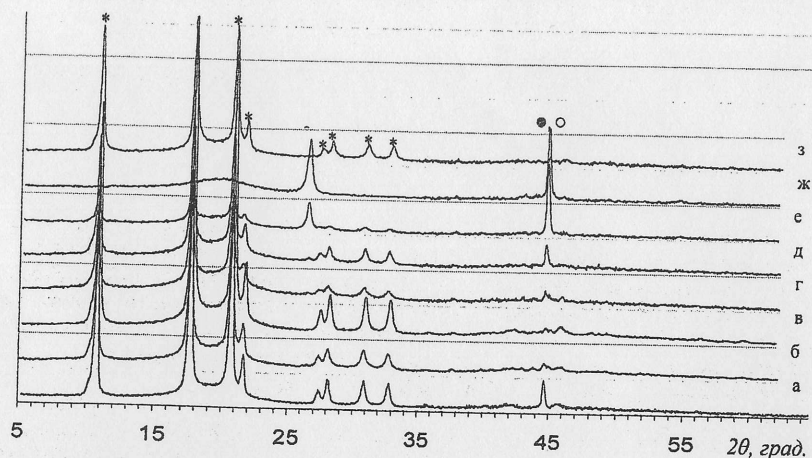


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 3FeI C_{60} , отожженных при различных температурно-временных режимах: а – исходный образец; б – 800°C , 3 часа; в – 720°C , 6 часов; г – 720°C , 6 часов + 800°C , 3 часа; д – 760°C , 10 часов; е – 76°C , 20 часов; ж – 760°C , 30 часов; з – 800°C , 3 часа + 720°C , 10 часов.
* – фуллерит C_{60} , – графит, • – $\alpha\text{-Fe}$, o – Fe_3C .

Таким образом, при рассмотренных температурно-временных режимах взаимодействие фуллерита C_{60} и железа происходит по следующей схеме: $\text{Fe}_\alpha + \text{C}_{60} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{C}_{60} + \text{Fe}_\alpha + \text{C}_{\text{амор}}$. Далее, с повышением температуры и/или увеличением времени отжига, наблюдается распад цементита $\rightarrow \text{C}_{\text{графит}} + \text{Fe}_\alpha$.

При взаимодействии Fe и смеси фуллерита $\text{C}_{60/70}$ наблюдается та же схема, но разрушение фуллерита происходит при меньших температурах и временах отжига. Очевидно, это происходит в связи с наличием большего количества дефектов в самом фуллерите, а также присутствием в нем растворителя (толуола), используемого при получении фуллерита.

Поскольку система Ni–C (состава 3NiI C_{60} при T до 800°C) не претерпевает фазовых превращений и при нормальных условиях не имеет стабильных соединений Ni с C, то и при изменении исходной структуры углерода значительных изменений не наблюдается. Т.е. после отжига наблюдается только 2 фазы – Ni и графит. Поскольку температура отжига не достаточна для полного распада фуллерита, то в результате наблюдается 3 фазы: Ni, C_{60} и графит. Однако по сравнению с результатами для Fe– C_{60} (см.рис.2), полученными в аналогичных условиях (750°C , 50 часов) наблюдается появление фазы графита, которой нет в случае Fe. В данном случае происходит распад метастабильного соединения Ni–C с образованием графита, а в случае Fe–C – образование Fe_3C .

Таким образом, методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии и металлографии показано, что в присутствии металлов Fe и Ni наблюдается разупорядочение структуры фуллерита C_{60} с последующим образованием графита и/или карбидов.

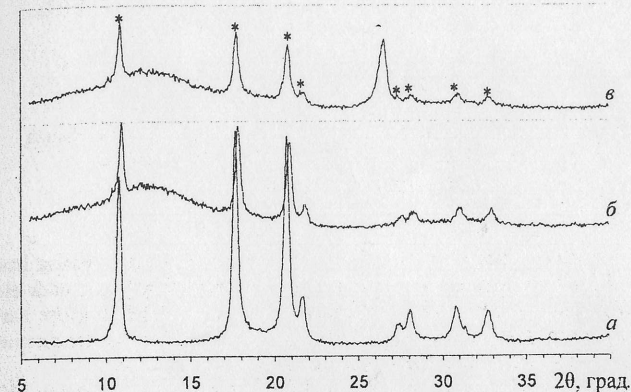


Рис. 2. Дифрактограммы образцов после отжига при $T = 720^\circ\text{C}$, в течение 50 часов:
а – C_{60} , б – 3FeI C_{60} , в – 3NiI C_{60} .
* – фуллерит, – графит, гало в области $2\theta = 5\text{--}17^\circ$ – связующее.

Структурно-фазовые изменения в системе $\text{C}_{60}\text{--Fe}$ происходят по сложному механизму, включающему несколько параллельно идущих процессов – аморфизация фуллерита, графитизация (образование графита из другой формы углерода), образование цементита Fe_3C и графитизация (образование графита из карбидной фазы): $\text{C}_{60} + \text{Fe}_\alpha \rightarrow \text{C}_{60} + \text{C}_{\text{ам}} + \text{C}_{\text{гр}} + \text{Fe}_\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$. В присутствии Ni, в отличие от Fe, разрушение фуллерита сопровождается образованием графита, образование карбидов никеля не зафиксировано: $\text{C}_{60} + \text{Ni} \rightarrow \text{C}_{60} + \text{C}_{\text{ам}} + \text{C}_{\text{гр}} + \text{Ni}$. Установлено, что при взаимодействии нанопорошка фуллерита с металлами (Fe и Ni) наблюдается значительное снижение температуры фазового перехода фуллерит-графит (от 1500°C [3] до 720°C (Ni) и до 760°C (Fe)).

Работа выполнена при поддержке гранта по программе фундаментальных исследований Президиума РАН Отделения химии и наук о материалах «Физико-химические особенности нанопорошковых структур и металл-углеродных нанокмпо-зитов, получаемых механосинтезом».

Список литературы

1. М.М. Закиричная, Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях: Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – Уфа, 2001. – 44 с.
2. Р.М. Никонова, М.А. Поздеева, В.И. Ладьянов, В.В. Аксенова. О термической устойчивости фуллеренов и фуллеритов C_{60} и C_{70} // IV Рос. научно-техническая конф. «Физические свойства металлов и сплавов»: Тез. докл. – Екатеринбург, 2007. С. 112–113.
3. М.А. Поздеева, В.И. Ладьянов, Р.М. Никонова. О процессе графитизации фуллерита $\text{C}_{60/70}$ // Пятая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: Тез. докл. – М., 2006. С. 145.