Влияние Fe и Ni на структурно-фазовые изменения фуллерита C₆₀ в процессе нагрева

В. И. Ладьянов, Р. М. Никонова, М. А. Мерзлякова, А. Л. Ульянов

ФТИ УрО РАН, г. Ижевск, E-mail: las@pti.udm.ru

Методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии и металлографии исследовано влияние Fe и Ni на структурно-фазовые изменения фуллерита C₆₀ в процессе нагрева. Показано, что при твердофазном взаимодействии присутствие металлов Fe и Ni приводит к разупорядочению структуры фуллерита C₆₀. Разрушение фуллерита происходит по механизму, включающему несколько параллельно идущих процессов – аморфизации фуллерита, графитация, образование цементита Fe₃C и графитизация, которые зависят от температурновременных режимов отжига. В присутствии Ni, в отличие от Fe, разрушение фуллерита сопровождается образованием графита, образование карбидов никеля не зафиксировано.

Ключевые слова: графитация, графитизация, структурно-фазовые изменения, фуллерит С60, Fe3C.

The influence of Fe and Ni on the structural phase changes of the C₆₀ fullerite in the heating conditions has been investigated by the X-ray structural analysis. Mossbauer spectroscopy and metallography. It has been shown that the availability of Fe and Ni result in disordering the fullerite C₆₀ structure during the solid-phase interaction process. The C₆₀ fullerite disordering occurs according to the mechanism which includes several processes, namely the fullerite amorphization, graphitation, the formation of the Fe₃C, graphitization. They depend on the temperature-time regimes of annealing. The fullerite disordering in the present of Ni occurs with the creation of the graphite. In this case the creation of the nickel carbides have not been discovered.

Keywords: graphitation, graphitization, structural phase changes, C60 fullerite, Fe3C.

Введение

Наноразмерные материалы являются одним из самых быстроразвивающихся и востребованных направлений современной науки. Фуллерены, а также их производные, как новый класс материалов, создаваемых на их основе, являются перспективными нанообъектами для создания фотоприемников и оптоэлектронных устройств, алмазных и алмазоподобных пленок, сверхпроводящих материалов, в качестве красителей для копировальных машин, основы для создания запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации, присадок для ракетных топлив и смазочного материала [1, 2]. Большое внимание уделяется проблеме использования фуллеренов в медицине и фармакологии [1, 2], а также возможности использования металлических фуллеренсодержащих материалов. Возможность взаймодействия фуллеренов с металлами исследуется в работах [3 – 5, 10 – 16]. Рассматривается на основе системы Fe – С и сохранения их в твердом состояний при последующей кристаллизации [6 – 9, 12], возможность образования новых фаз типа Me_xC_{60} при совместной конденсации металла (Ti, Ta, Cu, Sn и др.) и фуллеренов на какую-либо подложку (как правило, Si) [13 – 16], а также в условиях твердо-фазного спекания порошков металла и фуллерита [10, 11].

С ростом температуры наблюдается разупорядочение структуры фуллерита вплоть до полного его разрушения, которое в зависимости от типа фуллерита (С₆₀, С₇₀ или их смеси С_{60/70}) происходит при температурах 800 – 1000°С [17]. Последующий более высокий нагрев приводит к упорядочению структуры с образованием графита (фазовому переходу фуллерит-графит). Однако вопрос о возможном взаимодействии металлов и фуллеритов в настоящий момент остается неясным и требует дальнейшего изучения.

Целью данной работы является исследование структурно-фазовых изменений в системе металл – C₆₀ в процессе отжига.

Материалы и методика эксперимента

Исходными материалами для приготовления образцов были порошки технического железа (содержание примесей: Cu — 0,023, A1 — 0,011, Mg — 0,01, Mn — 0,19, Si — 0,028, St — 0,0026, Zn —

0,0068 вес.%) и фуллерита С₆₀ чистотой 99,5%, полученного в Институте металлоорганичсской химии РАН. Образцы системы Fe – С₆₀ получены методом порошковой металлургии в следующих соотношениях: Fe:C₆₀ = 3:1 (18,9 вес.%Fe), Fe:C₆₀ = 12:1 (48,2 вес.% Fe) и Fe:C₆₀ = 60:1 (82,3 вес.% Fe). Дополнительно для сравнения исследования выполнены на порошковых образцах Ni:C₆₀=3:1. Тщательно перемешанные в ступе порошки металла и фуллерита C₆₀ в необходимой пропорции прессовали на прессе ПГР 400 при давлении Р = 800 МПа. Таблетированные образцы запаивались в вакуумированные кварцевые ампулы ($P = 10^{-2}$ мм рт.ст.) и затем отжигались при различных температурно-временных режимах. Температуры отжига (T_1 , T_2 , T_3) выбирали из следующих соображений: $T_1 = 720^{\circ}$ C — температура, при которой согласно диаграмме состояния Fe – С невозможно образование графита и цементита; $T_2 = 800^{\circ}$ C — температура вблизи предельного устойчивого состояния ГЦК структуры С₆₀.

Исследования проводились с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-6 (Си K_{α} -излучение), металлографического анализа на микроскопе Neophot-21 с цифровой обработкой изображений, а также метода Мессбауэроской спектроскопии. Мессбауэровские исследования выполнены на спектрометре ЯГРС-4М¹, работающем в режиме постоянных ускорений с источником γ -излучения ⁵⁷Со в матрице Сг. Для металлографического анализа образцы после спекания разламывали в ступе, перемешивали с эпоксидным клеем и заливали в оправу. После застывания готовился шлиф с травлением в 4% растворе азотной кислоты.

Результаты исследований и их обсуждение

Смесь фуллерита С_{60/70} (~18%С₇₀), полученной кристаллизацией из раствора толуола, нагревали в печи Таммана с графитовым нагревателем при T = 1500, 1600 и 1700 \pm 15 °C. Для уменьшения взаимодействия образца с кислородом воздуха при погружении в печь порошок был компактирован в таблетки диаметром $\emptyset = 6$ мм и высотой h = 3 мм и помещен в закрытые корундовые тигли. Проведенные исследования (рис. 1) показали, что графитация исходного фуллерита происходит после 30-ти минут отжига при температуре 1600°С (на фоне рентгеноаморфного гало ($2\theta = 14 - 29^\circ$) наблюдается образование основного дифракционного пика 002 ($2\theta = 25,9^\circ$), характерного для ГПУ-структуры графита). С увеличением температуры количество графитовой фазы увеличивается. Для сравнения - графитация сажи в зависимости от времени отжига и величины давления происходит при температурах более 2000°С [18], фазовый переход алмаз—графит в объемных монокристаллах алмазах при температурах более ~1600°С [19].



Рис. 1. Графитация исходной смеси фуллеритов С_{60/70}. Нагрев до температур 1500, 1600 и 1700°С, выдержка 30 мин.

На рис. 2 представлены дифрактограммы, иллюстрирующие термическое поведение фуллерита C_{60} и смеси фуллеритов $C_{60/70}$ в присутствии порошков Fe и Ni в соотношении Me:фуллерит 3:1 после отжига при 720°C в течение 50 часов в кварцевых ампулах. Гало для металлсодержащих образцов в области $2\theta = 7 - 17$ градусов наблюдается от материала кюветы. Из рисунка видно, что присутствие металлов значительно понижает температуру графитации. При этом влияние никеля является более заметным. Кроме того, фазовый переход фуллерит-графит различен для чистых C_{60} и смеси фуллеритов $C_{60/70}$. В последнем случае образование графита сопровождается практически полным разрушением их кристаллической структуры.

На рис. 3 представлены данные о влиянии отжига на структурно-фазовые изменения в системе Fe – C₆₀ (3:1) при различных температурно-временных режимах. Исходный образец характеризуется ГЦК-структурой фуллерита (a = 14,17 Å) и ОЦК-Fe, a = 2,867 Å (таблица). Видно, что высокая стабильность фуллерита сохраняется практически при всех режимах отжига.



Рис. 2. Термическое поведение фуллерита C₆₀ (*a*) и смеси фуллеритов C_{60/70} (*b*) в присутствии порошков Fe и Ni (3:1) после отжига при 720°C в течение 50 ч (кварцевые ампулы). Гало для металлсодержащих образцов в области 2 θ = 7 - 17° соответствует материалу подложки.



Рис. 3. Структурно-фазовые изменения для Fe:C₆₀=3:1 после различных режимов отжита: 1 — исходный; 2 — 800°С, 3 ч; 3 720°С, 6 ч; 4 — 720°С, 6 ч + 800°С, 3 ч; 5 — 760°С, 10 ч; 6 — 760°С, 20 ч; 7 — 760°С, 30 ч; 8 — 800°С, 3 ч + 720°С, 10 ч.

Таблица

C	Фазовый	Параметр решетки, А						
COCTAB ForC		Mayamurat	720°,	800°C,	$800^{\circ}C, \tau = 3 q$	760°C,	760°C,	760°C,
re.C ₆₀	COCTAB	ИСХОДНЫИ	τ=6ч	τ=3ч	+720°С, т = 10 ч	τ=10ч	τ=20ч	τ=30ч
3:1	Fea	2,867	2,865	2,867		2,869	2,868	2,868
	C60	14,17	14,18	14,24	14,20	14,26	14,29	
	C _{rp}					4-	+	+
	Fe _x Ĉ _v			Fe _x C _v	Fe _x C _v	Fe _x C _v	Fe _x C _y	$Fe_{x}C_{y}$
12:1	Fea	2,867	2,867	2,867	¥.	2,867	2,867	2,867
	C60	14,17	14,22	14,24	14,25	14,24		
	Crp			+	+	+	-+;	+
	Fe _x C _y			Fe ₃ C	Fe ₃ C	Fe ₃ C	-	
60:1	Fea	2,864	2,866	2,865		2,867	2,864	2,867
	C60	14,17	14,20	14,21				
	Crp			÷	+	+	+	+
	Fe _x C _v			Fe ₃ C	Fe ₃ C	Fe ₃ C		

Фазовый состав и нараметры решетки - Fe и C60 при различных температурно-временных условиях отжига

Наиболее интересные результаты получены при отжигах 720°С, 6 часов и при 800°С, 3 часа. Наблюдается значительное снижение интенсивности линий Fe_{α} , соответствующих плоскостям (110) и (211). При этом интенсивность линий фуллерита C_{60} уменьшается незначительно. Проведенный рентгенофазовый анализ показывает, что в результате отжига происходит образование незначительного количества новой фазы, которая не соответствует ни одному из известных карбидов FeC, Fe₃C, Fe₇C₃ и др. После отжига при T = 760°С, $\tau = 10$ ч интенсивность пиков фуллеритовой фазы уменьшается по сравнению с исходной, параметр решетки увеличивается до a = 14,26 Å (таблица). При этом также наблюдается слабо выраженные пики зарождающейся новой фазы и образование основного графитового пика. При увеличении времени отжига до $\tau = 20$ ч при указанной температуре продолжается процесс разрушения фуллерита с увеличением количества графитовой фазы. На дифрактограмме наблюдается значительное уменьшение интенсивности и смещение линий фуллеритовой фазы, параметр решетки фуллерита увеличивается до a = 14,29 Å. При этом значительно увеличилась интенсивность линий графита. При дальнейшем увеличении времени отжига до $\tau = 30$ ч фуллерены разрушились полностью. Фуллеритовая фаза представлена набором размытых рефлексов небольшой интенсивности, часть из которых в области углов $2\theta = 17 - 23^{\circ}$ сливаются в одно рентгеноаморфное гало.

Для идентификации обнаруженной фазы были проведены исследования с применением методов металлографии и Мессбауэровской спектроскопии. В качестве объектов исследований были выбраны образцы после отжигов при температуре 800°С в течение 3 ч и 760°С, 10 ч. По данным металлографического анализа структура образцов характеризуется наличием карбида (светлые участки) и перлита (эвтектика — феррит + карбид) (рис. 4). Методом Мессбауэровской спектроскопии показано, что указанные карбиды в обоих случаях являются цементитом — (рис. 5) и отличаются только количественным соотношением указанных фаз — 72 ат.% Fe₃C после отжига при 800°С и 47 ат.% при 760°С (10 ч).



Рис. 4. Металлографическая структура порошков образца состава Fe:С60 (3:1) после отжига при температуре 800°С в течение 3 ч.-





Наблюдаемые карбидные фазы не являются пролуктами распада, образованными в процессе охлаждения после высокотемпературного отжига и охлаждения до комнатной температуры. Об этом свидетельствуют представленные на рис. 6 фрагменты дифрактограмм, для закаленного (закалка в волу от температуры 800°С, выдержка 3 ч, охлаждение образца в ампулс в воду, температура воды 0°С) и не закаленного образцов.

На рис. 7 представлены дифрактограммы трех исследуемых составов с разным соотношением железа и фуллерита Fe:C₆₀ = 3:1, 12:1 и 60:1 в исходном состоянии (*a*) и после отжигов 800°С, 3 часа (*b*) и 760°С, 20 ч (*b*). В результате отжига при T = 800°С, $\tau = 3$ ч для образца состава 3:1 наблюдается значительное снижение интенсивности линий железа. При увеличении содержания железа (12:1) на дифрактограмме 2 пики карбидной фазы ярко выражены и соответствуют цементиту. Интенсивность пиков железа Fe_a также уменьшилась по сравнению с исходным образцом, как и в предыдущем случае. Наблюдается разупорядочение ГЦК структуры C₆₀, что проявляется в уменьшении интенсивности пиков фуллерита, а также в увеличении параметра решетки до a = 14,24 Å (таблица). При дальнейшем увеличении содержания Fe (60:1, дифрактограмма 3) наблюдается резкое уменьшение основных пиков фуллерита, одновременно с этим происходит зарождение графита. Практически все железо находится в связанном состоянии — в виде Fe₃C. Таким образом, структурно-фазовые изменения в системе Fe – C₆₀ зависят от количественного соотношения железа Fe и фуллерита С₆₀ в смеси и температурно-временных режимов отжига.

После отжига при 720°С, $\tau_2 = 20$ ч для всех трех составов процесс разрушения фуллерита сопровождается увеличением графитовой фазы (рис. 7*a*). На дифрактограмме образца состава 3:1 по сравнению с исходным состоянием (рис. 7*a*) наблюдается значительное уменьшение интенсивности и увеличение параметра решетки фуллерита (a = 14,29 Å). При этом наблюдается образование другой формы углерода — графита, явное образование цементита не наблюдается. На дифрактограмме образца состава 12:1 рентгеноаморфное гало в области углов $2\theta = 17 - 23^\circ$ указывает на полное разрушение фуллеритов. При этом наблюдается увеличение интенсивности графитовой линии. Образование графита, по всей видимости, происходит за счет распада цементита на более устойчивую фазу графита и α -Fe. При незавершенности процесса графитизации часть цементита сохраняется и при комнатной температуре структура состоит из Fe₃C+Fe_a+C_{гp}. Аналогичная картина наблюдается на дифрактограмме образца состава 60:1.



Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм, для закаленного (1 — объем образца, 2 — новерхность) (закалка в воду от температуры 800°С, выдержка 3 ч) и не закаленного образцов (3) Fe:C60 = 3:1,



Рис. 7. Дифрактограммы образнов трех составов с разным соотношением железа и фуллерита Fe:C60 = 3:1, 12:1 и 60:1 в исходном состоянии (а) и после отжигов 800°С, 3 ч (б) и 760°С, 20 ч (в).

Таким образом, углерод, освободившийся при разрушении фуллерита C_{60} , идет в основном на образование незначительного количества карбидной фазы и графита по следующей схеме: $Fe_{\alpha} + C_{60} \rightarrow Fe_3C + C_{rp}$. Количественное соотношение образующихся фаз определяется количеством железа. Длительный отжиг ($\tau_2 = 20$ ч и $\tau_3 = 30$ ч) приводит к распаду неравновестного цементита на более устойчивую фазу графита Fe_{α} : $Fe_3C \rightarrow Fe_{\alpha} + C_{rp}$. При незавершенности процесса графитизации часть цементита сохраняется и при комнатной температуре структура состоит из $Fe_3C + Fe_{\alpha} + C_{rp}$. При этом зафиксировано увеличение параметра ОЦК Fe от 2,865 до 2,8687Å при 10ч и 2,8691Å при 30ч отжига (таблица).

В присутствии Ni (таблетки Ni:C₆₀ = 3:1), в отличие от образца с Fe, разрушение фуллерита сопровождается образованием аморфного утлерода C_{ам}, графита, образование карбидов никеля не зафиксировано (рис. 2): C₆₀ + Ni \rightarrow C₆₀ + C_{ам} + C_{гр} + Ni. Указанные отличия обусловлены, вероятно, различным сродством железа и никеля к углероду, образование карбида Ni₃C сопровождается значительно большим изменением свободной энергии, чем для Fe₃C — 26,8 и 1,93 кДж/моль, соответственно [20].

Заключение

Методами рентгеноструктурного анализа, мессбауэровской спектроскопии и металлографии установлено, что присутствие металлов Fe и Ni приводит к разупорядочению структуры фуллерита C_{60} . Разрушение фуллерита в системе Fe – C_{60} при твердофазном их взаимодействии определяется температурно-временными режимами отжига, количественным соотношением железа Fe и фуллерита C_{60} и происходит по сложному механизму нескольких параллельно идущих процессов — аморфизации фуллерита, графитации (образование графита из другой формы углерола), образованию цементита Fe₃C н графитизации (образование графита из карбидной фазы): Fe_{α} + $C_{60} \rightarrow C_{графит} + Fe_xC_y + C_{60} + Fe_{\alpha}$. В присутствии Ni, в отличие от Fe, разрушение фуллерита сопровождается образованием графита по схеме: $C_{60} + Ni \rightarrow C_{60} + C_{am} + C_{rp} + Ni$, образование карбидов никеля не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект 09-Т-1008).

Литература

- 1. Сидоров Л. Н., Юровская М. А. и др. Фуллерены; Учебное пособие. М.: Экзамен, 2005, 688 с.
- 2. Елецкий А.В. Новые направления в исследованиях фуллеренов. УФН, 1994, т. 164, № 4, с. 1007 1009.
- 3. Kowalska E., Byszewski P, Dluzewski P. et. Fe:C₆₀ bond and structure analyzed by computationalchemistry methods. J. of Alloys and Compounds, 1999, v. 286, p. 297 301.
- Bagramov R.H., Blank V.D., Prokhorov V.M., Pivovarov G.I, Fe+C₆₀ nanostructured material with advanced mechanical properties [Electronic resource]. Space, ecology, nanotechnology, safety: 2 nd Scientific Conference with International Participation, Varna, 2006, p.80. URL: http://www.space.bas.bg/astro/ses2006/CD/Abstracts.pdf (Last Modified: 12.06.2006).
- 5. Витязь П.А., Жданок С.А., Шпилевский Э.М. Взаимодействие фуллеренов с металлами. II-Международная конференция "Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", М.: МГУ, 2003, с. 81.
- 6. Домрачеев Г.А., Лазарев А.И., Каверин Б.С. и др. Роль углерода и металла в самоорганизации системы железоуглерод при различном содержании компонентов. Физика твердого тела, 2004, т. 46, вып. 1, с. 1901 – 1915.
- Осипов К.А., Белоусов О.К., Блинов Б.М. и др. Физико-химические основы и экспериментальные исследования объемного легирования углеродными кластерами и фуллеренами сплавов на основе железа и других металлов. Перспективные материалы, 1996, № 6, с. 17 – 20.
- 8. Кузеев И.Р., Закирначная М.М., Самигуллин Г.Х., Мекалов Н.В. Фуллереновая модель структуры высокоуглеродистых сплавов на основе железа. Металлы, 1999, № 1, с. 74 – 79.
- 9. Иванова В.С., Козицкий Л.В., Закирничная М.М., Кузеев И.Р. Фуллерены в чугуне. Материаловедение, 1998, № 2, с. 5 14.
- 10. Анциферов В.Н., Гревнов Л.М. Синтез фуллеренсодержащих фаз в порошковой композиции железо-чугун. Перспективные материалы, 2002, № 1, с. 84 87.
- Анциферов В.Н., Гревнов Л.М. Синтез металофуллеритов в порошковых композициях на основе железа. Перспективные материалы, 2000, № 3, с. 53 – 56.
- 12. Жуков А.А. Фуллерены и сфероидизация графита в сплавах железа. Металловедение и термическая обработка металлов, 2000, № 7, с. 3 6.
- 13. Баран Л.В., Шпилевский Э.М., Окатова Г.П. Фазовый состав и структура пленок Си-С₆₀, подвергнутых ионному и термическому воздействию. Перспективные материалы, 2004, № 4, с, 76 81.
- 14. Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Степанова Т.Р., Шакланов А.А., Коньков О.И. ФТТ, 1999, т. 41, № 4, с. 748-750.

- Sommer Thorsten et al. C2 formation during high-temperature pyrolysis of fullerene C60 in shock waves. J. Phus. Chem., 1995, v. 99, no. 36, p. 13509-13512.
- 16. Хотыненко Н. Г., Загинайченко С. Ю., Савенко Л. Ф., Адеев В. М., Фирстов С. А., Щур Д. В., Помыткин А. П., Шербакова Л. Г., Рогозинская А. А., Тарасов Б. П., Шульга Ю. М. К вопросу об электроосаждении фуллеренов и их соединений из растворов. Наносист., наноматер., нанотехнол., 2005, т. 3, № 1, с. 215 – 225,
- 17. ЛадьяновВ.И., Никонова Р.М., Поздеева М.А., Аксенова В.В. О влиянии температуры на устойчивость фуллерен/фуллерита. Вестник Удмуртского Университета, 2007, № 4, с. 58 66.
- Herchen H., Cappelli M.A. First-order Raman spectrum of diamond at high temperatures. Phys.Rev., 1991, v. B43, p. 11740.
- 19. Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я. и др. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза. ФТТ, 1997, т. 39, № 6, с. 1125 – 1134.

ъ

20. Смитлз К. Металлы: Справочник. М.: Мсталлургия, 1980, 447 с.

n. . .