

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

УДК 544.032.4+544.032.1:546.26

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРЕН/ФУЛЛЕРИТОВ*

Р.М. НИКОНОВА, канд. техн. наук, М.А. МЕРЗЛЯКОВА, В.И. ЛАДЬЯНОВ, д-р физ.-мат. наук, В.В. АКСЕНОВА

ФТИ УрО РАН, г. Ижевск,

e-mail: RozaMuz@ya.ru

Методом рентгеновской дифракции исследована температурная стабильность фуллеритов C_{60} , C_{70} и их смеси $C_{60/70}$, методом УФ - спектроскопии определены критические температуры стабильности их молекулярной структуры (фуллеренов) в условиях среды СО. Показано, что разрушение фуллерен/фуллеритов происходит в узком температурном интервале и зависит от типа фуллеренов. Фуллерен C_{70} более стабилен по сравнению с C_{60} . Температура начала разрушения смеси $C_{60/70}$, полученной экстракцией из толуольного раствора, значительно ниже C_{60} и C_{70} . Установлено, что критическая температура деструкции фуллерен/фуллеритов зависит от содержания примесей (кислорода и растворителя). Показано, что наиболее эффективным способом очистки фуллеренов от примесей является кристаллизация из газовой фазы (возгонка).

Ключевые слова: фуллерит, фуллерен, термическая стабильность.

Введение

Углерод — один из самых распространенных на Земле элементов периодической системы Д.И. Менделеева, который находится в природе как в свободном состоянии (графит, алмаз, сажа, фуллерит и др.), так и в виде многочисленных соединений. Одна из аллотропных форм углерода, — фуллерит, с момента ее открытия в конце 20 века привлекает пристальное внимание научного сообщества. Фуллериты, 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—3]. Внимание материаловедов направлено на возможный синтез Ме-С соединений на основе фуллеренов, получение фуллеренсодержащих порошковых композитов [4], а также, на их использование в металлургической промышленности при введении

фуллеритов в расплавы [5, 6]. При этом применение фуллеритов определяется их термической стабильностью. Зачастую имеющиеся в литературе данные по этому вопросу весьма противоречивы и неоднозначны как для чистых C_{60} и C_{70} , так и для их смеси $C_{60/70}$ [7—9]. В связи с этим целью настоящей работы являются сравнительные исследования термического поведения фуллеритов C_{60} , C_{70} и их смеси $C_{60/70}$, полученной экстракцией из толуольного раствора.

Методика

Исследования проводили на фуллеритах C_{60} (99,5%) и C_{70} (>98%)*, а так же на смеси фуллеритов с преимущественным содержанием C_{60} и C_{70} (далее смесь $C_{60/70}$). Смесь $C_{60/70}$ получена по стандартной методике Кретчмера — Хаффмана с последующей экстракцией из раствора толуола. По данным ВЭЖХ** состав исходной смеси $C_{60/70}$: 82,18% C_{60} ; 14,08% C_{70} ; 2,81% оксидов $C_{60}O$, $C_{60}O_2$ и $C_{70}O$; 0,93% высших фуллеренов C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84}). По данным ТГ² содержание остаточного толуола в образце составляло 1,1%. Предварительно таблетированные образцы (d 8 мм) отжигали в интервале температур от 500 до 1050 °С в течение

* IX Всероссийская конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» 22—26 ноября 2010 г., ФТИ УрО РАН, г. Ижевск.

** Фуллериты C_{60} и C_{70} получены в Институте металлоорганической химии РАН, ЗАО «Фуллерен-центр», г. Нижний Новгород.

*** ВЭЖХ и ТГ анализы смеси фуллеритов $C_{60/70}$ выполнены Скочканом Е.В. на химическом факультете МГУ им. Ломоносова.

30 мин. Нагрев осуществляли в закрытых графитовых тиглях, что при температурах отжига более 700 °С соответствует среде СО (далее среда СО) [10]. Для очистки фуллеритов от присутствующих примесей (остаточный растворитель и молекулярные газы) образцы возгоняли в вакууме в кварцевой трубке ($l = 35$ см, $p \sim 10^{-2}$ мм рт. ст.). Для получения модельной смеси $C_{60} + 18\%C_{70}$ использовали исходные чистые фуллериты C_{60} и C_{70} .

Структурные исследования фуллеритов проводили при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-6 (CuK_{α} -излучение). Стабильность кристаллической структуры фуллеритов количественно оценивали по величине k , равной интегральной интенсивности пика (площадь пика) (111) ГЦК - решетки фуллерита ($I_{\text{общ}}$) по отношению к исходному образцу. Ошибка определения интегральной интенсивности составляла $\sim 5\%$. Критической температурой устойчивости фуллерита была принята температура, отжиг при которой приводит к изменению величины k не более чем на 10%.

Стабильность молекулярного состояния образцов после их отжига оценивали по результатам Уф - спектрофотометрии (LAMBDA 650 PerkinElmer) растворов фуллеритов в толуоле с использованием молярных коэффициентов поглощения (МКП) по методике, описанной в работе [11]. Температуру устойчивости определяли как температуру, при которой разрушение не более 10% молекул.

Результаты и их обсуждение

Исходные фуллериты C_{60} , C_{70} и смесь $C_{60/70}$ представляют собой мелкодисперсные поликристаллические порошки, дифрактограммы которых представлены на рис. 1. Видно, что структуры исследуемых фуллеритов существенно отличаются. Фуллерит C_{60} характеризуется ГЦК-структурой, фуллерит C_{70} — это смесь ГЦК-, ГПУ-структур, а также толуолсодержащих кристаллосольватов $C_{70}-(C_6H_5CH_3)_n$. На дифрактограммах механической смеси $C_{60} + 18\%C_{70}$, полученной механическим перемешиванием чистых фуллеритов, наблюдаются соответствующие фазы C_{60} и C_{70} . Растворение механической смеси в толуоле и последующая ее кристаллизация приводят к значительно-му изменению фазового состава этой смеси.

Ее дифрактограмма соответствует дифрактограмме смеси $C_{60/70}$, полученной по стандартной методике Кретчмера — Хаффмана (см. рис. 1). В связи с тем, что смесь $C_{60/70}$, полученная экстракцией из толуольного раствора, является прекурсором (исходным продуктом) для получения чистых фуллеритов C_{60} и C_{70} , она имеет самый широкий набор фаз. Фазовый состав $C_{60/70}$ может характеризоваться наличием твердых растворов замещения $C_{60}(C_{70})$ (замещение C_{70} в ГЦК- C_{60}) и, наоборот, $C_{70}(C_{60})$, а также присутствием кристаллосольватов (различных составов — как на основе отдельных фуллеритов $C_{60}-(C_6H_5CH_3)_n$ и $C_{70}-(C_6H_5CH_3)_n$, так и их твердых растворов $C_{60}-C_{70}-(C_6H_5CH_3)_n$ [12, 13]. При наличии в смеси $C_{60/70}$ двух типов фуллеренов (C_{60} и C_{70}) происходит рост кристаллов

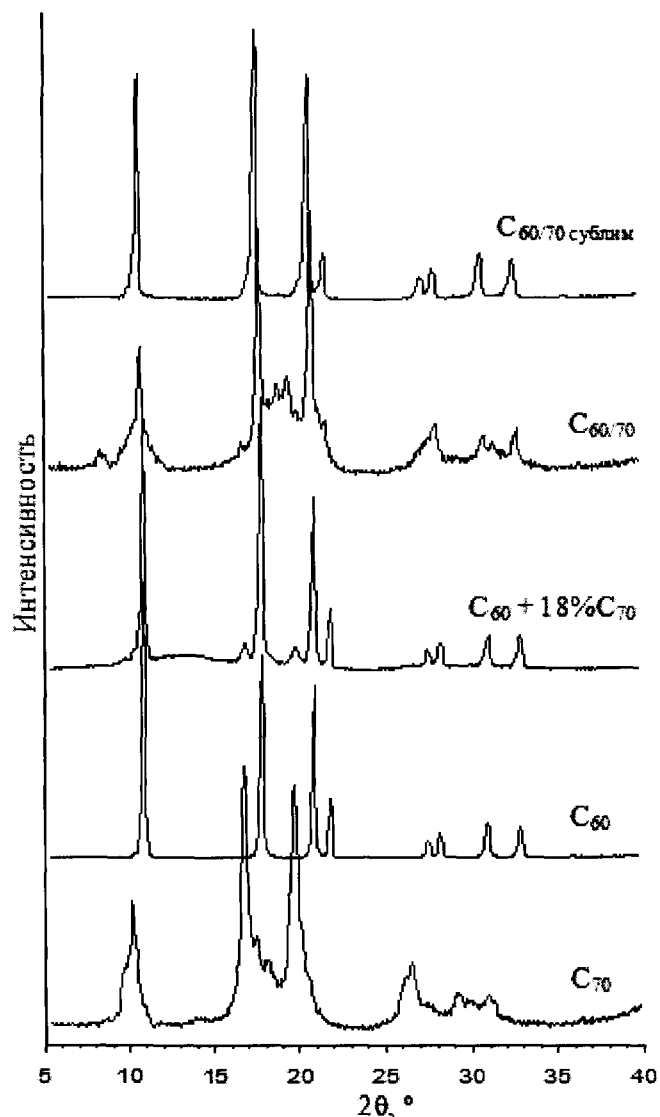


Рис. 1. Дифрактограммы исходных фуллеритов

на их основе: ГЦК- C_{60} в качестве основы структуры и ГЦК(ГПУ)- C_{70} . Структурно-фазовое состояние исходных образцов фуллеритов обобщено в таблице.

Структурно-фазовое состояние фуллеритов

	C_{60}	C_{70}	Смесь $C_{60/70}$
Исходное состояние	ГЦК ($a = 14,16 \text{ \AA}$)	ГЦК ($a = 14,99 \text{ \AA}$), ГПУ, $C_{70}-(C_6H_5CH_3)_n$	ГЦК- C_{60} , ГЦК- C_{70} , ГПУ- C_{70} , $C_{60}-(C_6H_5CH_3)_n$, $C_{70}-(C_6H_5CH_3)_n$, $C_{60}-C_{70}-(C_6H_5CH_3)_n$
После $T_{\text{отж}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	ГЦК	ГЦК	ГЦК- C_{60} , ГЦК- C_{70}
После $T_{\text{отж}} > 400 \text{ }^\circ\text{C}$	ГЦК, аморф.	ГЦК, аморф.	ГЦК- C_{60} , ГЦК- C_{70} , аморф.

При температурах 150–200 °С происходит конгруэнтный распад сольватных фаз с освобождением растворителя [14], что значительно ниже температур отжига, принятых в данной работе. Отжиг образцов C_{70} и смеси $C_{60/70}$ приводит к уменьшению количества ГПУ-фазы вплоть до полного ее исчезновения на дифрактограммах (возможно присутствие ее остаточного количества за пределами чувствительности метода рентгеновской дифракции). После отжига при температуре $T_{\text{отж}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ фуллериты C_{70} и смесь $C_{60/70}$ представляют собой ГЦК-фазу, т.е. при исследуемых температурах все фуллериты (C_{60} , C_{70} и смесь $C_{60/70}$) имеют единый тип упаковки молекул — ГЦК. Увеличение температуры отжига приводит к росту рентгеноаморфной составляющей дифрактограмм.

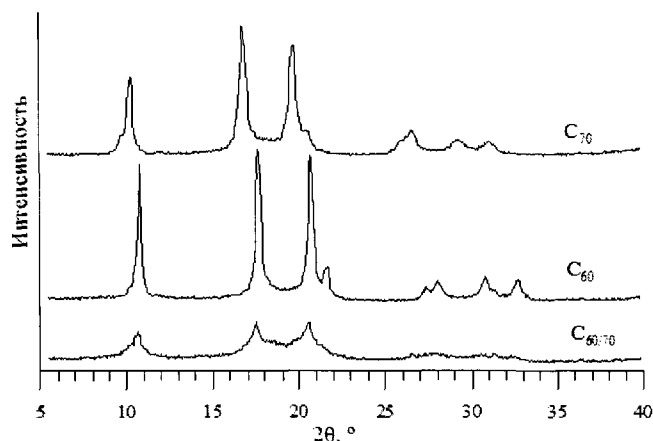


Рис. 2. Дифрактограммы фуллеритов после отжига в среде СО при $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин

Ранее нами было показано [15], что фуллерит C_{70} не менее чем на 125 °С термически стабильней C_{60} (для сублимированных образцов, после отжига в среде СО), что обусловлено различной геометрией молекул (сфероидной C_{70} и симметричной C_{60}) и, следовательно, различными стерическими напряжениями в них (усредненными по молекуле) [1]. Исследования показали, что смесь $C_{60/70}$ характеризуется значительно меньшей температурой устойчивости кристаллической структуры. На рис. 2 в качестве примера представлены дифрактограммы фуллеритов C_{60} , C_{70} и смеси $C_{60/70}$ после отжига в среде СО при $T_{\text{отж}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Видно, что наиболее устойчивыми структурами в данных условиях обладают однокислотные чистые фуллериты C_{60} и C_{70} . В кристаллической структуре смеси $C_{60/70}$ с увеличением температуры отжига, наряду с общим уменьшением интенсивности дифрактограмм, в первую очередь, наблюдается уменьшение интенсивности линий ГЦК-фазы C_{70} , их полное исчезновение — после отжига при $T_{\text{отж}} = 825 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что полное разупорядочение кристаллической структуры до рентгеноаморфного состояния происходит при следующих температурах: 975 °С — C_{60} , 1050 °С — C_{70} и 925 °С — $C_{60/70}$.

Разрушение кристаллической структуры сопровождается изменением молекулярного со-

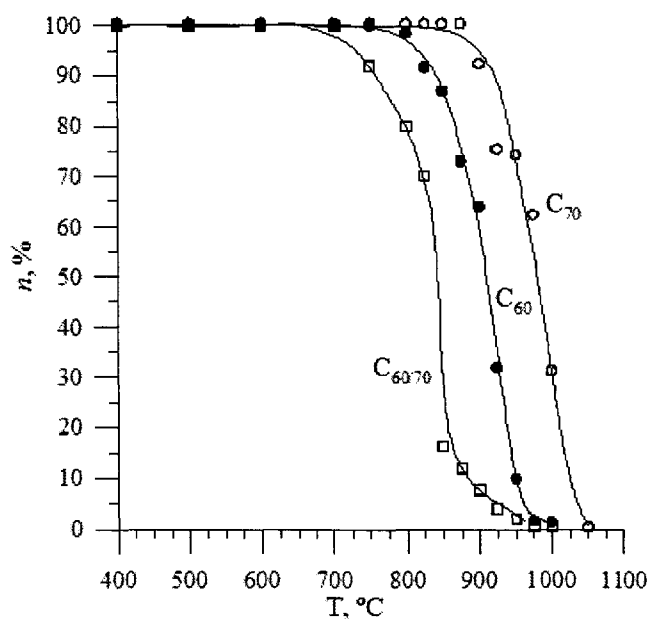


Рис. 3. Изменение массовой доли фуллеренов после отжига при различных температурах в течение 30 мин. УФ-спектроскопия

стояния. Количественная УФ-спектрометрическая оценка массовой доли фуллеренов в C_{60} , C_{70} и $C_{60/70}$ после высокотемпературного отжига представлена на рис. 3. Изменения массовой доли фуллеренов после различных температур отжига немонокотны, и при определенных температурах кривые, характеризующие разрушение молекул, имеют «лавинообразный» характер. Из приведенного рисунка видно, что сравниваемые образцы имеют различные критические температуры разрушения фуллеренов, которые соответствуют: 850 °C для C_{60} , 950 °C — C_{70} и 775 °C — $C_{60/70}$.

Причиной значительно меньшей стабильности смеси $C_{60/70}$ может быть как наличие кислорода, так и остаточный растворитель (по данным [16] до 1% (мас.)). Несмотря на то что растворитель не вступает в химическое взаимодействие с молекулами [17], его присутствие приводит к изменению температуры фазового перехода в фуллерите C_{60} [18], а также к понижению температуры образования аморфной сажи [16]. Кроме того, фуллериты, имея значительные по размеру поры, легко адсорбируют кислород атмосферы при хранении на воздухе [16], и при различных воздействиях, например облучении видимым светом, фуллерены вступают в химическое взаимодействие с образованием различных оксидов. Последующий нагрев окисленных фуллеренов приводит к их раз-

рушению с образованием CO и CO_2 . Кроме того, авторами было показано [19], что смесь $C_{60/70}$ окисляется значительно быстрее, чем отдельные ее компоненты (C_{60} и C_{70}) в чистом виде. Очистка фуллеритов возгонкой от указанных примесей и последующий отжиг в среде CO при различных температурах привели к значительному повышению стабильности как C_{70} [15], так и смеси $C_{60/70}$ (рис. 4), что подтверждает влияние указанных примесей на термическую устойчивость фуллеренов. Следует отметить, смесь фуллеритов $C_{60/70}$ после сублимации представляет собой твердый раствор замещения C_{70} в ГЦК- C_{60} с $a = 14,30 \text{ \AA}$ (см. рис. 1). Отжиг в среде CO при контрольной температуре предварительно возогнанного фуллерита C_{60} показал стабильность на уровне несублимированного образца [15]. По всей видимости, это связано с более высокой по сравнению с C_{70} и смесью $C_{60/70}$ чистотой исходного образца, в частности по толуолу (см. табл.).

Заключение

Таким образом, проведенные исследования с применением методов рентгеновской дифракции и УФ - спектроскопии термической стабильности C_{60} , C_{70} и их смеси $C_{60/70}$ в условиях среды CO показали, что разрушение фуллеренов происходит в узком температурном интервале, критическая температура которого зависит от типа фуллеренов. Установлено, что C_{70} более стабилен по сравнению с C_{60} , их критическая температура термического распада составляет 950 и 850 °C соответственно. Отличия, вероятно, вызваны разными стерическими (геометрическими) напряжениями в молекулах, которые обусловлены их симметрией. Температура начала разрушения смеси $C_{60/70}$, полученной экстракцией из толуольного раствора, значительно ниже C_{60} и C_{70} и составляет 775 °C. Установлено, что температура термического распада фуллеренов зависит от содержания примесей кислорода и растворителя. Показано, что наиболее эффективным способом очистки фуллеренов от примесей является перекристаллизация из газовой фазы (возгонка → осаждение).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект 09-Т-1008) и гранта РФФИ 10-08-90419-Укр_а.

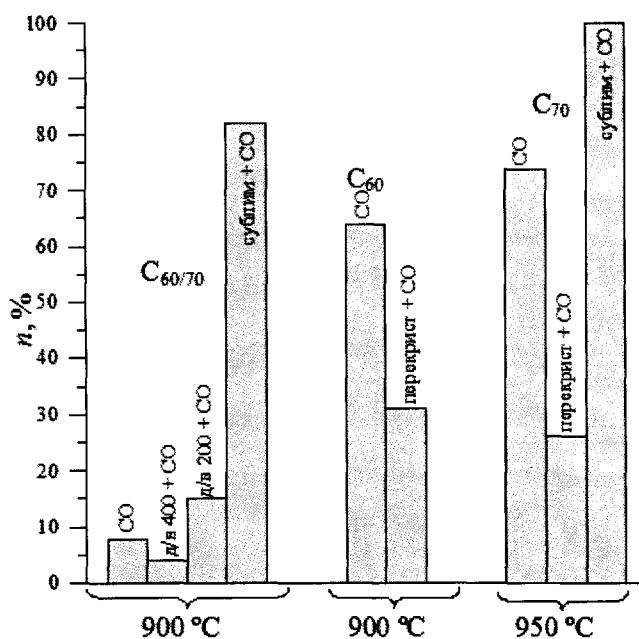


Рис. 4. Изменение массовой доли фуллеренов C_{60} , $C_{60/70}$ после отжига при $T = 900 \text{ °C}$, C_{70} — 950 °C в среде CO, 30 мин. УФ-спектроскопия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я. и др. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
2. Осипьян Ю.А., Кведер В.В. Фуллерены — новые вещества для современной техники // Материаловедение. 1997. № 1. С. 2—6.
3. Shpilevskii M.E., Shpilevskii E.M., Stel'makh V.F. Fullerenes and fullerene-like structures. The basis for promising materials // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2001. V. 74. No. 6. P. 1499—1508.
4. Анциферов В.Н., Гревнов Л.М. Твердофазный синтез фуллеренов в процессе спекания порошковых сталей // Металлы. 2004. № 4. С. 20—22.
5. Гаврилин И.В. Кластеры — фуллерены — фракталы в жидких литейных сплавах // Металлургия машиностроения. 2004. № 5. С. 30—33.
6. Давыдов С.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. Рынок модификаторов — хаос или развитие // Металлургия машиностроения. 2006. № 3. С. 8—9.
7. Бородин В.И., Трухачева В.А. Термическая устойчивость фуллеренов // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 14. С. 53—55.
8. Sommer T., Kruse T., Roth P. Thermal stability of fullerenes a shock tube study on the pyrolysis of C_{60} and C_{70} // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 4955—4964.
9. Cuesta A., Jamond M., Martinez-Alonso A., Tascon J.M. D. Thermal behavior of fullerenes in different gas atmospheres // Carbon. 1996. V. 34. No. 10. P. 1239—1248.
10. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М.: Гос. научно-техническое изд-во литературы по черной и цв. металлургии, 1956. 516 с.
11. Cicek B., Kenar A., Nazir H. Simultaneous determination of C_{60} and C_{70} fullerenes by a spectrophotometric method // Fullerenes science and technology. 2001. V. 9. No. 1. P. 103—111.
12. Пономарев А.Н., Аксельрод Б.М., Барченко В.Т., Белоусов В.П., Егорова З.С., Игонченко И.В. и др. Фазовые равновесия раствор — твердое тело в системах фуллерен C_{60} — фуллерен C_{70} — $C_6H_5CH_3$ при 25 °С и фуллерен C_{60} — фуллерен C_{70} — $C_6H_4(CH_3)_2$ при 80 °С // Журнал физической химии. 2000. Т. 74. № 12. С. 2134—2137.
13. Еремина М.А., Никонова Р.М., Ладьянов В.И., Аксенова В.В. Структурно-фазовое состояние смесей фуллеренов C_{60} — C_{70} // Журнал физической химии. 2009. Т. 83. № 11. С. 2113—2123.
14. Eremina M.A., Lad'yanov V. I., Nikonova R.M. C_{60} — C_{70} — $C_6H_5CH_3$ Crystal Solvates: Structure and Thermal Stability // Russian Journal of Physical Chemistry. 2008. V. 82. No. 13. P. 2207—2212.
15. Ладьянов В.И., Никонова Р.М., Мерзлякова М.А., Аксенова В.В. Термическое поведение фуллеренов C_{60} и C_{70} в различных средах // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 165—171.
16. Скокан Е.В., Шульга М.Ю., Мартыненко В.М., Кириллов А.И. и др. Масс-спектрометрическое исследование низкотемпературного окисления фуллерита C_{60} // Масс-спектрометрия. 2004. Т. 1. № 1. С. 53—56.
17. Неретин И.С., Словохотов Ю.Л. Кристаллохимия фуллеренов // Успехи химии. 2004. Т. 73. Вып. 5. С. 492—525.
18. Елеськин А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН. 1993. Т. 163. № 2. С. 33—60.
19. Lad'yanov V.I., Aksyonova V.V., Nikonova R.M.. Oxidation and Polymerization of Fullerenes C_{60} , C_{70} and $C_{60/70}$ mixtures // 8th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», July 2—6, 2007. St. Petersburg. 116 p.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.15: 621.78—97:620.186:534.833

ФАЗОВЫЕ, СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗО—ХРОМ

А.И. СКВОРЦОВ, д-р техн. наук, проф., М.А. МЕЛЬЧАКОВ

Вятский государственный университет, г. Киров,
e-mail: scvortsovai@mail.ru

Исследованы физико-механические свойства, структура сплавов Fe—Cr в зависимости от содержания Cr (в интервале содержаний Cr до 20%), от чистоты сплавов по примесям, от режима термической обработки. Проанализированы фазовые и структурные превращения при различных температурах отжига.

Ключевые слова: сплавы Fe—Cr, фазовые превращения, структура, физико-механические свойства, демпфирующая способность, термическая обработка.

Введение

Изучению сплавов Fe—Cr посвящено множество работ, так как сплавы Fe—Cr и сплавы на их основе соответствующего состава характеризуются высокой коррозионной стойкостью, жаростойкостью, жаропрочностью, износостойкостью, особыми

магнитными свойствами. Однако отсутствуют результаты систематических исследований демпфирующих свойств сплавов Fe—Cr, их связи со структурой, что приводит иногда к противоречивым выводам. Например, из работы [1] следует, что максимум демпфирующей способности находится в интервале содержаний Cr = 8—14% (в этой работе нет сведений о чисто-