

Синтез фуллеренсодержащих фаз в порошковых сталях и их трансформация в алмазы

В. Н. Анциферов, Л. М. Гревнов, Н. Н. Мельник

Установлено, что в случае жидкофазного спекания порошковой композиции железо – эвтектический чугун происходит синтез металлофуллерита Fe_xC_{60} . Образцы с фуллеренсодержащими фазами были подвергнуты обжатию высоким давлением 13 ГПа при температурах до 1250°C. Методом рамановской спектроскопии показано, что в образце, подвергнутом обжатию давлением 13 ГПа при температуре 930°C, происходит синтез алмаза в локальной углеродной фазе, окруженной Fe_α .

Введение

В начале 90-х годов XX века среди физиков и химиков возник бум исследовательских работ, вызванных сообщением о получении нового вещества — фуллерита, состоящего из молекул углерода — фуллеренов [1]. В конденсированном виде фуллерены образуют молекулярные кристаллы — фуллериты, наиболее распространенная форма C_{60} имеет при комнатной температуре плотноупакованную ГЦК структуру. Между отдельными кластерами в структуре фуллерита существует Ван-дер-Ваальсова связь, в то время как между атомами углерода в кластерах фуллерита существует ковалентная связь. Такое сочетание приводит к формированию обыкновенного молекулярного кристалла с невысокой твердостью из-за Ван-дер-Ваальсовых связей. Однако в работах Бланка показано, что в фуллерите после специальной обработки может происходить полимеризация, что приводит к увеличению твердости выше твердости алмаза [2, 3].

В последние годы появились работы, в которых исследуется возможность использования фуллеренов в материаловедении. Для материаловедов большой интерес представляет синтез фуллеренов и их соединений в структуре железоуглеродистых сплавов. Так в работе [4] порошок фуллерена и железа спекали при высокой температуре и давлении. В результате получили композитный материал, где в матрице железа образовывались микрочастицы сверхтвердой фазы углерода. Такой материал обладал большой износостойчивостью.

Показано [5], что фуллерены, сформировавшиеся в структуре стали, при резкой закалке синтезируются в алмазоподобные соединения. Это дает возможность повысить твердость и износостойкость обычных углеродистых сталей.

Нами исследована возможность формирования металлофуллеритовых фаз и последующий их синтез в алмазную фазу в прессовках из смеси железного порошка и частиц эвтектического чугуна.

Методика эксперимента

Для приготовления образцов использовали железный порошок марки ПЖР 3.200.28 и порошок эвтектического чугуна, полученный из смеси железного, графитового и кремниевого порошков. Образцы из смеси железного порошка и частиц эвтектического чугуна прессовали при давлении 600 МПа. Состав смеси железного порошка и эвтектического чугуна подбирали таким образом, чтобы содержание углерода в образцах составляло 1,2%.

Прессовки из смеси порошков железа и эвтектического чугуна подвергали термической обработке таким образом, чтобы при нагреве высокоуглеродистый компонент (чугун) расплавлялся, а низкоуглеродистый (железный порошок) оставался в твердом состоянии.

Фазовый состав определяли рентгенографически на установке ДРОН-4-13 в $Co K_\alpha$ -излучении.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были изучены с использованием спектрометра

Таблица 1

Металлофуллеритовая фаза в образцах из смеси железного порошка с частицами чугуна после термообработки в азоте

№	Межплоскостные расстояния, $d, \text{Å}$	Относительная интенсивность дифракционных линий, I	Индексы интерференции hkl	Период кристаллической решетки, $a, \text{Å}$
1	18,0	ср.	1/2 1/2 0	12,7
2	7,09	сл.	111	12,28
3	4,14	о.с.	220	11,71
4	3,73	ср.	311	12,37
5	3,56	сл.	222	12,33
6	2,985	о.сл.	400	11,94
7	2,49	сл.	422	12,19

U-1000 французской фирмы Jobin-Yvon в режиме микроисследований. Возбуждающее излучение — линия аргонового лазера 488,0 нм.

Результаты

В процессе жидкофазного спекания образцов системы железо – чугун в азоте, а позже и в вакууме рентгенографически (Со K_{α}) обнаружено зарождение неизвестной фазы, таблица 1, рис. 1. Как показали рентгенографические исследования эта фаза представляет собой металлофуллерит Fe_xC_{60} с кубической гранецентрированной решеткой. Образование фуллеритовой фазы наблюдается в поверхностных слоях на глубине до 2 мм. Большинство линий (табл.1) можно приписать кубической фазе с параметром ячейки $a = 12,3 \text{ Å}$, достаточно интенсивную линию 18,0 Å можно трактовать как сверхструктурную линию от плоскостей типа (220) с периодом идентичности, равным учетверенному межплоскостному расстоянию (диагонали грани элементарной ячейки).

С целью подтверждения рентгеновских данных образцы композиций железо – эвтектический чугун, спеченные по режиму, при котором происходит синтез фуллеренов, были исследованы методом КРС. На рис. 2 представлен спектр комбинационного рассеяния. На спектре видны две “классические” полосы разупорядоченного графита: 1360 см^{-1} и 1580 см^{-1} . Есть еще одна полоса посередине между ними $\sim 1460 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует фуллеренсодержащей фазе. Ее слабая интенсивность свидетельствует о небольшом количестве этой фазы в исследуемом образце.

Обсуждение результатов

Фазы, полученные в экспериментах по локальному расплавлению – твердению чугуна, по видимому, представляют собой металлофуллерит Fe_xC_{60} , так как межплоскостные расстояния и период

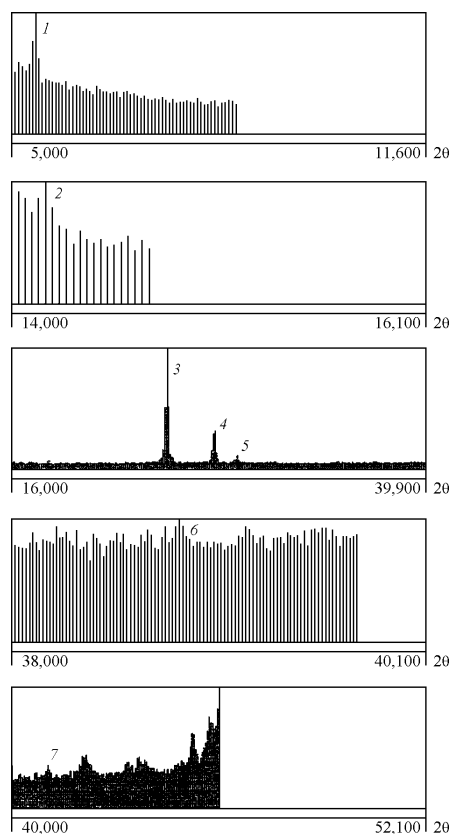


Рис. 1. Фрагменты дифрактограммы материала из смеси порошка железа и частиц эвтектического чугуна после термообработки в азоте. 1 – 7 — линии фуллеренсодержащей фазы

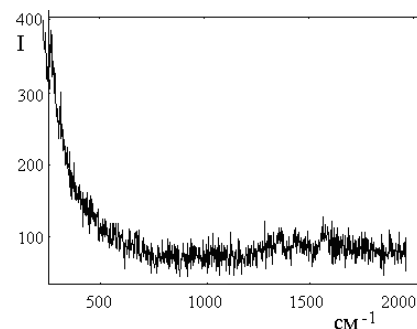


Рис. 2. Рамановский спектр фуллеренсодержащей порошковой композиции железо-эвтектический чугун.

кристаллической решетки синтезированной фазы близки к аналогичным параметрам фуллерита C_{60} . Фуллерен C_{60} является наиболее устойчивой и распространённой формой фуллерена. Часто наблюдается переход других форм фуллеренов в C_{60} , например, при отжиге. Поэтому логично предположить преобладание формы C_{60} и в расплавах чугуна.

Наиболее вероятный путь образования металлофуллеритовой фазы в процессе спекания — диффузионный. Взаимодействие атомов железа с синтезированными молекулами фуллерена C_{60} , по-видимому, облегчает образование полимеризованных структур с параметром ячейки, уменьшенным по сравнению с ГЦК фазой C_{60} .

Образующийся в опытах металлофуллерит Fe_xC_{60} представляет собой полимерную структуру на основе C_{60} , так как образование полимеров типично для С [6–8]. Одномерные C_{60} -полимеры образуются в кристаллах C_{60} , легированных щелочными металлами AC_{60} ($A = K, Rb, Cs$). Двухмерные и трехмерные полимеры образуются при повышенных давлениях [6].

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в процессе спекания порошковой композиции железо – эвтектический чугун происходит синтез фуллереносодержащей фазы. Известно [2, 3], что обработка фуллеренов высоким давлением приводит к повышению твердости, которая достигает твердости алмаза и даже превосходит ее. В связи с этим представляло интерес исследовать возможность превращения в алмаз фуллереносодержащей фазы, синтезированной в порошковой системе железо – эвтектический чугун, посредством обжата фуллереносодержащих образцов при высоком давлении.

С этой целью образцы с фуллереносодержащей фазой были подвергнуты обжатию по следующим режимам¹, таблица 2. Продолжительность обработки составляла 120 с.

Таблица 2

Режимы обработки обжатием образцов фуллереносодержащих композиций	
Давление, ГПа	Температура, °С
9,5	930
13,0	930
9,5	1250
13,0	1250

Исследования методом комбинационного рассеяния на рамановском спектрометре показали, что

¹ Обработка высоким давлением проведена Г.А.Дубицким в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ, г. Троицк).



Рис.3. Структура порошковой спеченной композиции железо – чугун, обжатой давлением 9,5 ГПа при температуре 930°С. $\times 234$.

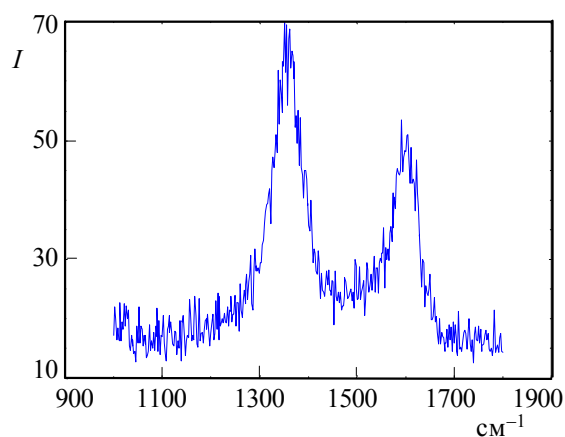


Рис. 4. Спектр КРС локальной углеродной фазы (на рис. 3) образца, обжатого давлением 9,5 ГПа при температуре 930°С.

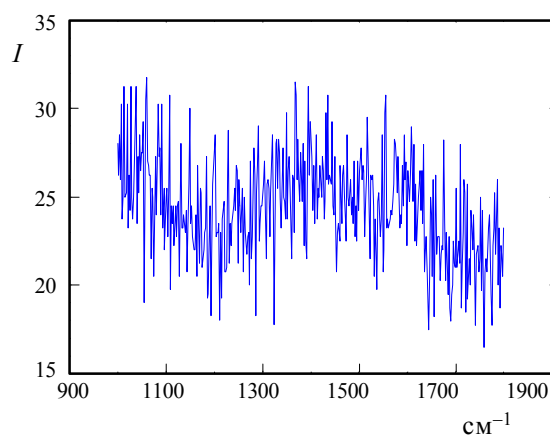


Рис.5. Спектр КРС области за ферритом (на рис. 3) образца, обжатого давлением 9,5 ГПа при температуре 930°С.

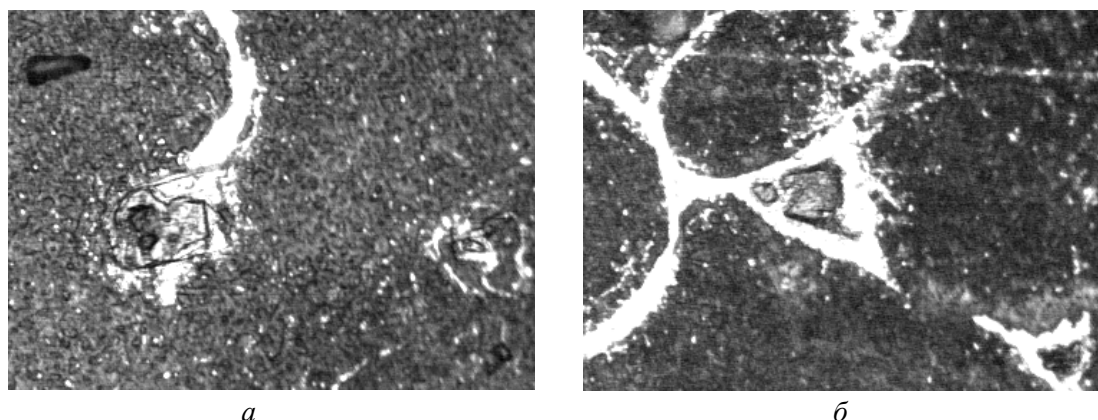


Рис.6. Структура порошковой спеченной композиции железо – чугун, обжатой давлением 13 ГПа при температуре 930°С, $\times 180$.

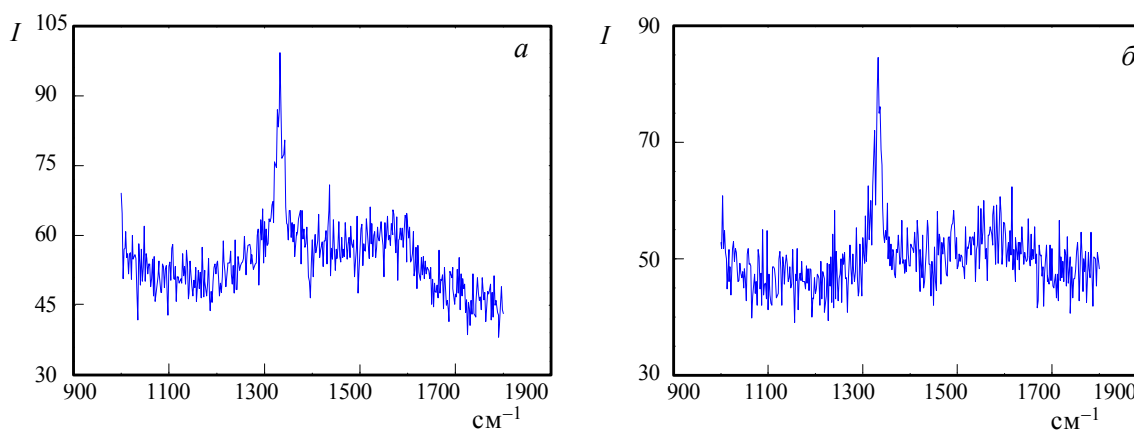


Рис.7. Спектры КРС (а, б) локальной углеродной фазы (соответственно а и б на рис. 6) образца, обжатого давлением 13 ГПа при температуре 930°С.

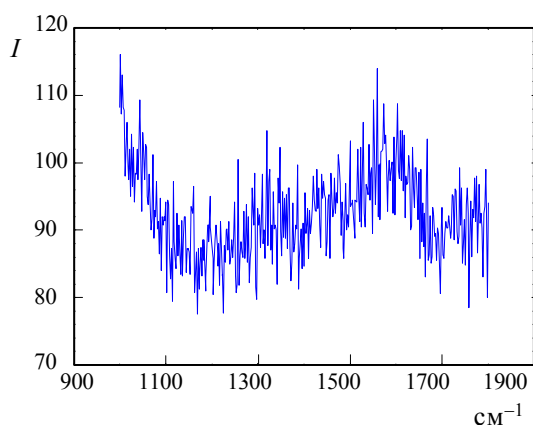


Рис. 8. Спектр КРС области за ферритом образца, обжатого давлением 13 ГПа при температуре 930°С.

в образце, обжатом при давлении 9,5 ГПа при температуре 930°С, происходит образование локальной углеродной фазы, окруженной ферритом и, далее – перлитом, рис. 3.

На рис.4 приведен спектр КРС локальной углеродной фазы, а на рис. 5 — области за ферритом. Из спектров видно, что в локальной углеродной фазе углерод представляет собой разупорядоченный графит. В области за ферритом углерод находится в сильно разупорядоченном состоянии.

При увеличении давления до 13 ГПа при температуре 930°С в локальной углеродной фазе происходит синтез алмаза (рис.6), что и подтверждают спектры КРС на рис. 7. Как следует из рис.6, размер участков алмазной фазы составляет 10–40 мкм.

В области за металлом углерод находится в разупорядоченном состоянии, рис.8.

При повышении температуры до 1250°С происходит, по-видимому, более сильное растворение углерода в аустените. В результате, места, где образовывалась фаза, разбиваются на более мелкие участки, рис.9. Углерод там находится в разупорядоченном состоянии, о чем свидетельствуют спектры КРС, рис.10.

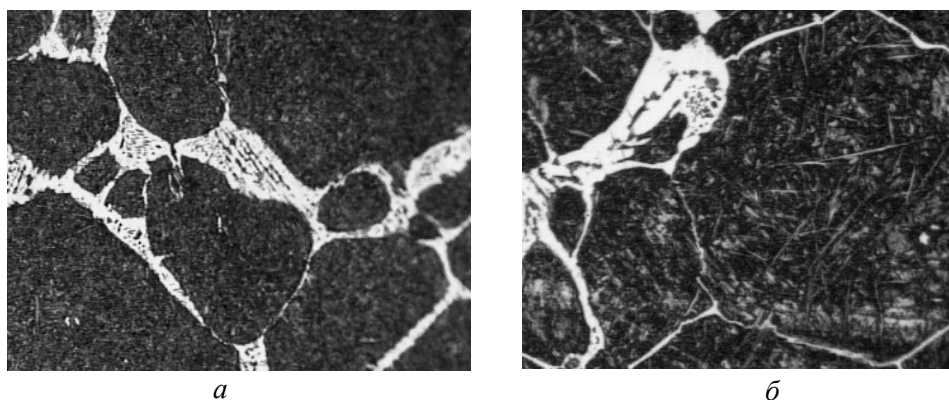


Рис.9. Структура порошковой спеченной композиции железо – хром, обжатой давлением 9,5 ГПа (а) и 13 ГПа (б) при температуре 1250°С, $\times 180$.

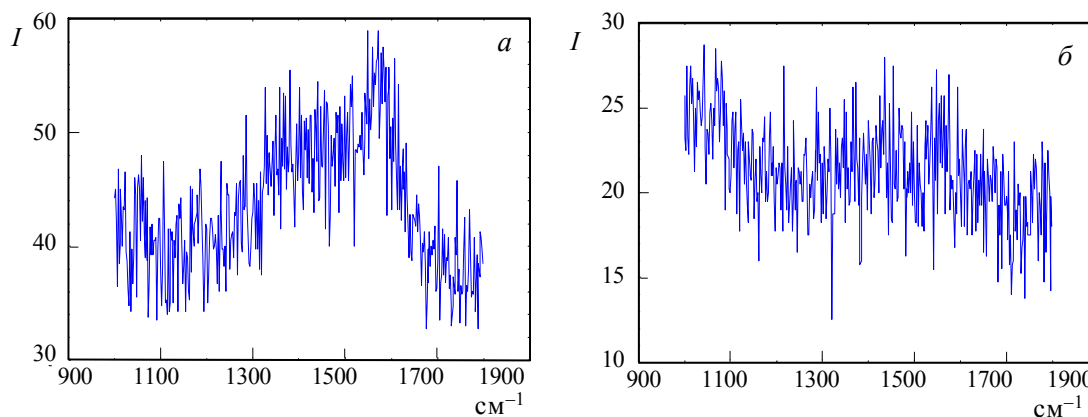


Рис. 10. Спектры КРС (а, б) локальной углеродной фазы (соответственно а и б на рис. 9) образцов, обжатых давлением 9,5 ГПа (а) и 13 ГПа (б) при температуре 1250°С.

Выводы

1. В результате спекания порошковых сталей, полученных из смеси железного и чугуна порошков, происходит синтез фуллеренсодержащей фазы.

2. Дополнительная обработка спеченных образцов обжатием при давлении 13 ГПа при температуре 930°С приводит к превращению фуллеренсодержащей фазы в алмазную.

Литература

1. Золотухин И. В. Фуллерит — новая форма углерода. Соросовский образовательный журнал. 1996, № 2, с. 51 – 56.
2. Blank V.D. и др. Ultrahard and superhard carbon phases produced from C_{60} by heating at high pressure: structural and RAMAN studies. Physics Letters, 1995, v.A 205, p. 208 – 216.
3. Blank V.D. и др. Hard disordered phases produced at high-pressure - high-temperature treatment of C_{60} . Carbon, 1998, v. 36, no 9. p.1263 – 1267.
4. Tchernogorova O. P., Bannykh O. A., Blinov V. M., Drozdova E. I., Dityat'ev A. A., Mel'nik N. N. Superhard carbon particles forming from fullerites in a mixture with iron powder, Mat. Sci. Eng., 2001, v. A299, p. 136 – 140.
5. Патент США N 5,449,491. Robert C. Job. Method of producing diamond crystals from metallofullerite matrix and resulting product.
6. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al. Phase transformation in solid C_{60} at high pressure-high temperature treatment and the structure of 3D polymerized fullerites. Phys. Let., 1996, v. A220, p.149.
7. Патент США N 05288342. МКИ C21D6/00 /Robert C. Job. Solid metal-carbon matrix of metallofullerites and method of forming same.
8. Анциферов В.Н., Гилев В.Г., Оглезнева С.А., Шацов А.А. Низкотемпературный твердофазный синтез металлофуллеритов. Перспективные материалы. 2000, № 1, с. 11 – 15.

Анциферов Владимир Никитович — Научный центр порошкового материаловедения при Пермском государственном техническом университете, академик РАН, доктор технических наук, профессор, научный руководитель центра. Специалист в области порошковой металлургии и композиционных материалов.

Гревнов Лев Михайлович — Пермский государственный технический университет, доктор технических наук, профессор. Специалист в области структурных и фазовых превращений порошковых материалов.

Мельник Николай Николаевич — Физический институт РАН им. Лебедева, г. Москва, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области спектроскопии, физики разупорядоченных систем.