

## **Синтез фуллеренсодержащих фаз в порошковых никелевых сталях в зависимости от дисперсности никелевого порошка**

**Л. М. Гревнов, М. Ф. Торсунов, Д. С. Панышин**

---

Исследовано влияние дисперсности никелевых порошков на синтез фуллеренсодержащих фаз в порошковых сталях. Показано, что наиболее активно синтез фуллеренов идет при температурах 600 и 800°C. По мере повышения температуры спекания в интервале 800 – 1200°C активность синтеза фуллеренов затухает и при температуре 1200°C в сталях, легированных электролитическим и карбонильным никелем, синтез идет очень слабо, а в стали с наноразмерным никелем он вообще не идет. Установлено, что повышение устойчивости аустенита никелевых сталей приводит к замедлению синтеза фуллеренов.

**Ключевые слова:** порошковая металлургия, порошковые композиции, синтез, фаза, структура, фуллерен, аустенит.

---

The influence of nickel powder dispersity on the synthesis of fullerenebearing phase in powder carbon steels is investigated. It is established the most actively the synthesis of fullerenes take place at the temperatures 600 and 800°C. While the temperature of sintering is increasing in interval 800 – 1200°C activity of fullerenes synthesis is damping. The synthesis activity is damping in the steels are alloyed by electrolytic and carbonyl nickel by temperature 1200°C. The synthesis at steels with nanosize nickel does not take place at all. It is established that increase of stability of austenite of nickel steels leads to slowing down of fullerene synthesis.

**Key words:** powder metallurgy, powder compositions, synthesis, phase, structure, fullerene, austenite.

---

### **Введение**

В конце XX века была открыта новая форма существования углерода — фуллерены, которая представляет собой кластерные сфероподобные образования, сложенные из шести- и пятиугольных колец атомов углерода. В конденсированном виде фуллерены образуют молекулярные кристаллы — фуллериты, наиболее распространенная форма  $C_{60}$  имеет при комнатной температуре плотноупакованную ГЦК-структуру [1]. С открытием фуллеренов возникли богатейшие возможности для создания различного рода соединений и структур с необычными физическими и химическими свойствами.

В последние годы появились работы, в которых исследуется возможность использования фуллеренов в материаловедении. Так в работе [2] порошок

фуллерена и железа спекали при высокой температуре и давлении. В результате получили композитный материал, где в матрице железа образовались микрочастицы сверхтвердой фазы углерода. Такой материал обладал большой износоустойчивостью. Для материаловедов большой интерес представляет синтез фуллеренов и их соединений в структуре железоуглеродистых сплавов. В работах [3–5] показано, что в процессе спекания порошковых сталей происходит синтез фуллеренсодержащих фаз  $Fe_xC_{60}$  (металлофуллерит 1, металлофуллерит 2), имеющих гранцентрированные кубические решетки с периодами идентичности 12,3 и 14,4 Å.

Обжатие при высоком давлении образцов с синтезированной фуллеренсодержащей фазой приводит к образованию в структуре порошковых сталей алмазной фазы [6].

Исследовано каталитическое влияние никеля на синтез фуллеренов в процессе спекания порошковых никелевых сталей. Один из факторов, который может оказать влияние на активность синтеза — размер частиц легирующих порошков. Цель работы — определить влияние размера частиц никелевых порошков на синтез фуллеренов в порошковой стали ПК120Н9.

### Образцы и методика исследования

Для легирования образцов использовали никель электролитический, карбонильный и наноразмерный с размерами частиц 1,7, 0,5 и 0,164 мкм, соответственно.

Образцы прессовали при давлении 600 МПа и спекали в вакууме при температурах 600, 800, 1000 и 1200°C в течение 2 часов. Съемку дифрактограмм проводили на дифрактометре ДРОН-4-13 в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении как со шлифов, приготовленных на расстоянии 0,3–0,5 мм от поверхности образца, так и с поверхности образца. Структуру образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе СЭМ ULTRA 55, устойчивость переохлажденного аустенита — на анизометре Акулова.

### Результаты исследования

На дифрактограмме, снятой со шлифа образца с электролитическим никелем, спеченного при температуре 600°C, отсутствуют линии фуллеренсодержащей фазы. Видны только дифракционные линии  $\alpha$ -железа и никеля, который не полностью растворился, так как при температуре 600°C диффузионные процессы идут замедленно. На дифрактограммах образцов, легированных карбонильным и наноразмерным никелем, спеченных при 600°C и снятых со шлифов, присутствуют очень слабые дифракционные линии фуллеренсодержащей фазы.

Рентгенофазовый анализ, проведенный на шлифах образцов порошковой стали, спеченных при температурах 800–1200°C, показал, что независимо от размеров никелевого порошка на дифрактограммах отсутствуют дифракционные линии фуллеренов. Исключение составляют образцы стали, легированные карбонильным никелем и спеченные при 800 и 1000°C, на их дифрактограммах присутствуют очень слабые линии фуллеренсодержащих фаз.

На дифрактограммах с поверхности образцов всех исследуемых сталей, кроме стали, легированной наноразмерным никелем и спеченной при температуре 1200°C, есть линии фуллеренсодержащих фаз. На рис. 1 представлена дифрактограмма образца

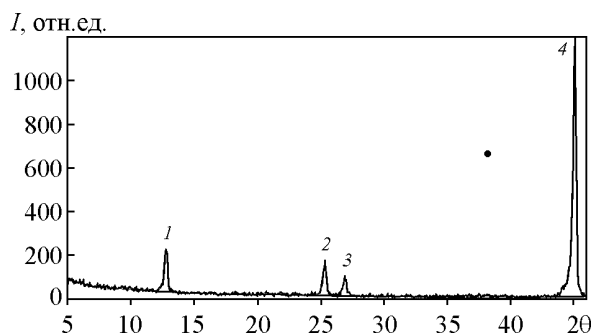


Рис. 1. Дифрактограмма с поверхности образца с электролитическим никелем, спеченного при температуре 600°C 2 часа: 1, 2, 3 — линии 6,94, 3,51, 3,31 Å, фуллеренсодержащей фазы.

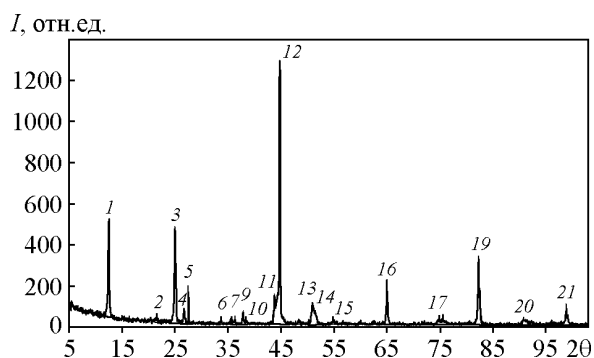


Рис. 2. Дифрактограмма с поверхности образца с электролитическим никелем, спеченного при температуре 800°C 2 часа: 1–4 — линии 7,09, 4,11, 3,56 и 3,34 Å металлофуллерита.

стали, легированной электролитическим никелем и спеченной при 600°C. Аналогичные дифрактограммы получены с образцов сталей, легированных карбонильным и наноразмерным никелем. Анализ дифрактограмм показал, что у всех сталей идет синтез фуллеренсодержащих фаз, о чем свидетельствуют дифракционные линии 6,94, 3,51 Å (сталь с электролитическим никелем), 7,17, 3,57 Å (сталь с карбонильным никелем) и 7,20, 3,58 Å (сталь с наноразмерным никелем). При сравнении интенсивностей дифракционных линий хорошо видно, что наиболее активно синтез фуллеренов идет в стали с электролитическим никелем, несколько слабее — в стали с карбонильным никелем, и наименее активно — в стали, легированной наноразмерным никелем.

У стали, легированной электролитическим никелем и спеченной при 800°C (рис. 2), имеются линии металлофуллерита 7,09, 4,11, 3,56 Å. Линии 7,09 и 3,56 Å довольно интенсивные, что говорит о заметном количестве фуллереновой фазы.

На дифрактограммах образцов сталей, легированных карбонильным и наноразмерным никелем и

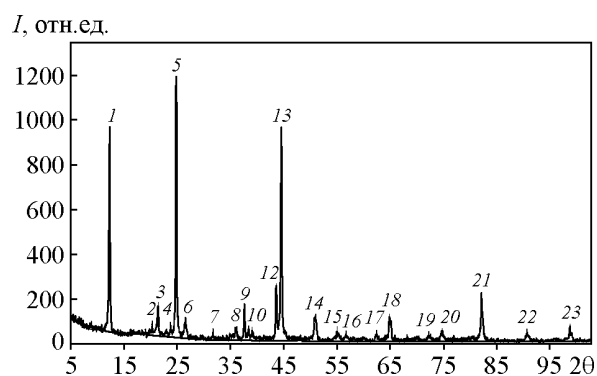


Рис. 3. Дифрактограмма с поверхности образца с наноразмерным никелем, спеченного при температуре 800°C 2 часа: 1, 3, 4, 5, 7 — линии 7,16, 4,14, 3,74, 3,57, 2,81 Å фуллеренсодержащей фазы, 6 — линия 3,35 Å графита

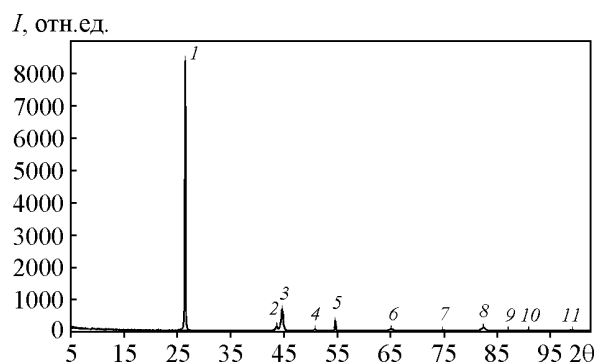


Рис. 4. Дифрактограмма с поверхности образца с наноразмерным никелем, спеченного при температуре 1200°C 2 часа: 1 — линия графита 3,35 Å.

спеченных при температуре 800°C, также присутствуют линии фуллеренсодержащей фазы 7,18, 4,15, 3,58 Å, причем, наиболее интенсивные линии у образца с наноразмерным никелем (рис. 3).

После спекания образцов при температуре 1200°C на дифрактограммах с поверхности образцов присутствуют очень слабые линии фуллеренсодержащей фазы — 7,10, 4,12 Å у образца с электролитическим никелем, 7,13, 3,57 Å — с карбонильным, а у образца с наноразмерным никелем линии фуллеренов вообще отсутствуют (рис. 4). В то же время на всех дифрактограммах, снятых с поверхности образцов, спеченных при температуре 1200°C, есть очень интенсивная линия графита (3,36 Å).

Согласно рентгенофазовому анализу синтез фуллеренов в объеме исследованных порошковых сталей практически не происходит при всех исследованных температурах спекания. Не показал рентгенофазовый анализ и наличия графита в объеме

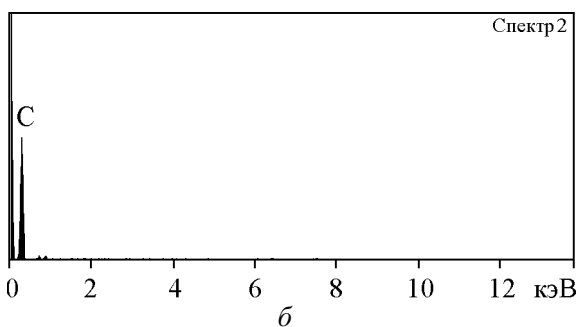
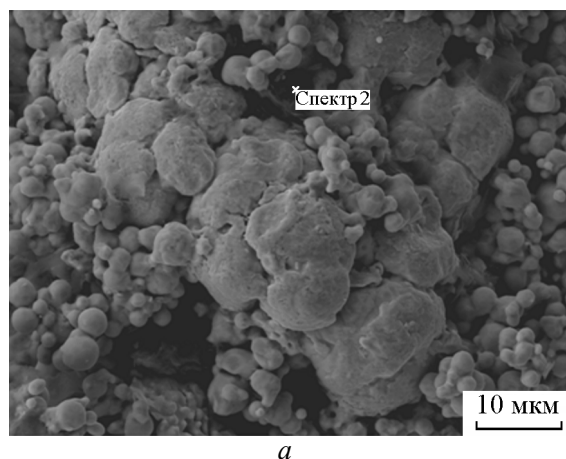


Рис. 5. Микрофотография (а) и спектр (б), снятые с излома образца порошковой стали, легированной электролитическим никелем, и спеченной при 600°C.

образцов. В то же время на дифрактограммах, снятых с поверхности образцов, присутствуют линии фуллеренсодержащих фаз и графита.

Для уточнения полученных результатов были исследованы изломы спеченных образцов на сканирующем растровом электронном микроскопе. В объеме образцов всех исследованных сталей присутствуют углеродсодержащие фазы. На рис. 5а приведена микрофотография излома образца порошковой стали, легированной электролитическим никелем. На микроснимке видны темные участки, равномерно распределенные в порах между железных и никелевых зерен. Микрорентгеноспектральный анализ темных участков показал (рис. 5б), что они состоят из углерода. Таким образом, эти темные участки представляют собой либо графит, либо фуллерит. Аналогичные результаты получены при исследовании изломов образцов с карбонильным и наноразмерным никелем.

#### Обсуждение результатов

Можно предположить, что отсутствие дифракционных линий графита и фуллеренов на дифракто-

граммах, снятых со шлифов, связано с тем, что в процессе приготовления шлифов поры, в которых расположены углеродсодержащие фазы, заволакиваются металлической матрицей, в результате чего рентгеновские лучи не доходят до углеродных фаз, либо доходят существенно ослабленными и поэтому их “не видят”. Сопоставляя результаты рентгенофазового анализа и данные сканирующей растровой электронной микроскопии, можно заключить, что синтез фуллеренов наиболее активно происходит при температуре 800°C, причем, наибольшее количество дифракционных линий фуллеренов и их интенсивность принадлежит стали с наноразмерным никелем. Несколько слабее синтез фуллеренов происходит при температуре 600°C. При этой температуре наибольшая интенсивность линий фуллеренсодержащих фаз принадлежит стали с электролитическим никелем, имеющим самый крупный порошок. С меньшей активностью идет синтез у стали с карбонильным порошком и минимальной — у стали с наноразмерным никелем. Повышение температуры спекания в интервале 800 – 1200°C приводит к понижению активности синтеза фуллеренов, причем, чем мельче порошок никеля, тем менее активно идет синтез. И при температуре 1200°C у стали с наноразмерным никелем он вообще не идет.

Активность синтеза фуллеренов при 600°C, вероятно, связана с формированием при этой температуре более неоднородной структуры в стали с электролитическим порошком никеля, более крупным и обладающим большей концентрацией примесей.

Активизация синтеза в процессе спекания при 800°C, вероятно обусловлена тем, что эта температура близка к температурной зоне перлито-аустенитного превращения, после завершения которого аустенит еще находится в неравновесном состоянии с повышенными неомогенностью и искаженностью решетки. Поскольку температура достаточно низкая, диффузионные процессы не завершены, что отражается на структуре сталей. Особенно это характерно для сталей с электролитическим и карбонильным никелем. У этих сталей из-за крупных размеров частиц никеля процесс формирования структуры находится в начальной стадии по сравнению со сталью с наноразмерным никелем, у которой из-за более мелкого порошка формирование структуры идет активнее. Она имеет больший претерпевший превращение объем по сравнению с другими сталями, а, следовательно, и более высокий уровень искажений. В этих условиях облегчается перестройка решетки графита в решетку

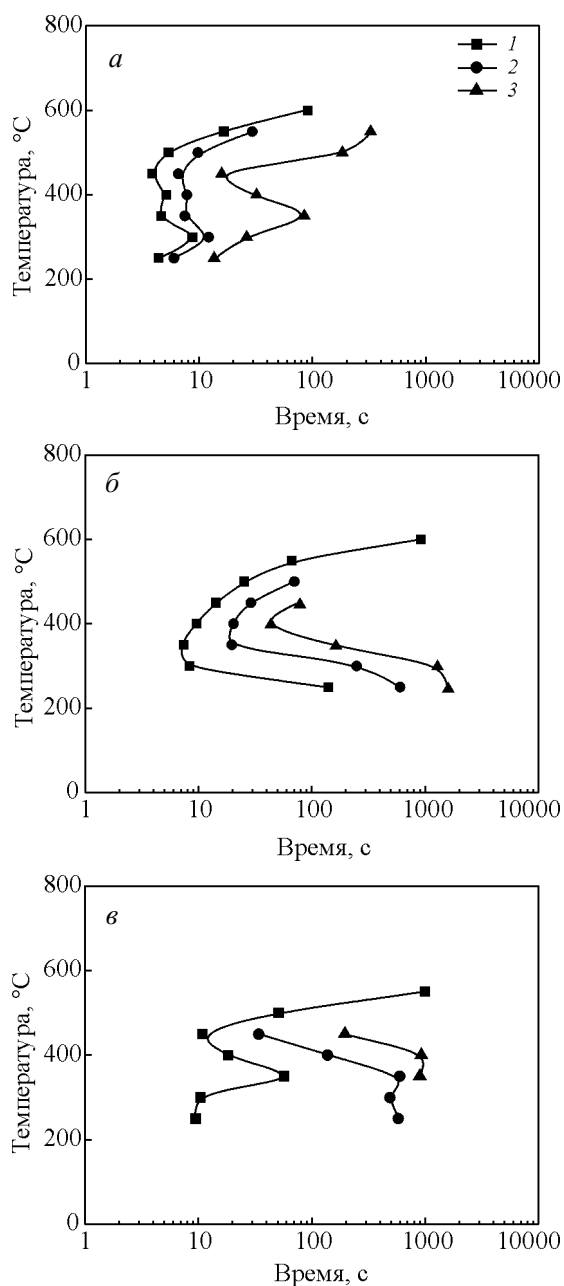


Рис. 6. Диаграмма изотермического распада переохлажденного аустенита порошковой стали: а – ПК50N<sub>эл.9</sub>, б – ПК50N<sub>нано.9</sub>, в – ПК50N<sub>к.9</sub>. Количество распавшегося аустенита: 1 – 10%, 2 – 25%, 3 – 45%.

фуллерита. Наименьшая активность синтеза при этой температуре у стали с электролитическим никелем, наибольшая — у стали с наноразмерным никелем.

При более высоких температурах (1000, 1200°C) диффузионные процессы ускоряются, в результате чего процесс гомогенизации идет быстрее в стали с наноразмерным никелем. Структурное состояние этой стали становится более равновесным, аустенит

становится более однородным, в этих условиях процесс синтеза фуллеренов замедляется. Таким образом, прослеживается связь между структурным состоянием стали и активностью синтеза фуллеренов. Поэтому устойчивость аустенита должна оказывать влияние на кинетику зарождения фуллеренсодержащих фаз.

В связи с этим представляет интерес установить взаимосвязь между устойчивостью аустенита и синтезом фуллеренов. Факторы, влияющие на устойчивость аустенита, очевидно, должны оказывать влияние и на синтез фуллеренов.

Среди факторов, которые могут влиять на устойчивость аустенита, можно выделить такой, как размер частиц легирующего порошка. Поэтому в работе проведено исследование устойчивости аустенита порошковых никелевых сталей в зависимости от размера никелевого порошка.

Исследован изотермический распад аустенита порошковых сталей ПК50Н<sub>эл</sub><sup>9</sup>, ПК50Н<sub>к</sub><sup>9</sup> и ПК50Н<sub>нано</sub><sup>9</sup>. Основа — карбонильное железо.

Анализ С-образных кривых показал, что наименьшей устойчивостью обладает переохлажденный аустенит порошковой стали, легированной электролитическим никелем, рис. 6а. Инкубационный период распада 10 % аустенита составляет 4 с. У стали с наноразмерным никелем 10 % аустенита распадается через 7 с в бейнитной области, рис. 6б. “Нос”, соответствующий минимальной устойчивости аустенита в перлитной области, на диаграмме отсутствует. Возможно небольшой размер никелевого порошка способствовал значительному повышению устойчивости аустенита в перлитной области настолько, что перлитная часть диаграммы сместилась далеко вправо по временной оси. Наибольшей устойчивостью обладает переохлажденный аустенит порошковой стали, легированной карбонильным никелем, рис. 6в. Время распада 10 % аустенита у нее составляет 10 с.

Минимальная устойчивость аустенита с электролитическим никелем обусловлена тем, что электролитический порошок более крупный по сравнению с карбонильным и наноразмерным, в результате чего при спекании формируется менее однородный аустенит. Участки микронеоднородности, являясь центрами зарождения новой фазы, ускоряют процесс распада.

Более высокая устойчивость сталей с карбонильным и наноразмерным никелем обусловлена лучшими условиями растворения мелких частиц. Это приводит к формированию более однородного, а, следовательно, и более устойчивого аустенита. Более

высокая устойчивость аустенита приводит к затуханию синтеза фуллеренов у сталей с карбонильным и наноразмерным никелем после спекания при температуре 1200°C.

## **Выводы**

1. Наиболее активно синтез фуллеренов идет при температурах 600 и 800°C. Наибольшая активность синтеза фуллеренов при температуре 600°C принадлежит стали с электролитическим никелем, несколько слабее синтез идет в образцах с карбонильным никелем и еще слабее — с наноразмерным.

2. Активизация синтеза фуллеренов при 800°C обусловлена близостью этой температуры к температурной зоне перлитно-аустенитного превращения, после завершения которого аустенит еще находится в неравновесном состоянии с повышенными неомогенностью и искаженностью решетки. В этих условиях перестройка решетки графита в решетку фуллерита облегчена.

3. По мере повышения температуры спекания в интервале 800 – 1200°C активность синтеза фуллеренов затухает и при температуре 1200°C в сталях, легированных электролитическим и карбонильным никелем, синтез идет очень слабо, а в стали с наноразмерным никелем он вообще не идет.

4. Наиболее устойчивый аустенит формируется у стали, легированной карбонильным и наноразмерным никелем. Повышение устойчивости аустенита никелевых сталей приводит к замедлению синтеза фуллеренов.

*Авторы выражают глубокую благодарность академику РАН В.Н. Анциферову за помощь в постановке, проведении исследований и обсуждении полученных результатов.*

## **Литература**

1. Жариков О.В. Фуллерены — материалы XXI века. Природа, 1992, № 3, с. 68 – 73.
2. 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.
3. Анциферов В.Н., Гилев В.Г., Гревнов Л.М., Дуношкин А.Н. Формирование фаз на основе фуллерена в системах Fe – C и Fe – C<sub>60</sub>. Перспективные материалы, 1999, № 6, с. 5 – 8.
4. Анциферов В.Н., Гревнов Л.М. Синтез фуллеренсодержащих фаз в порошковой композиции железо-чугун. Перспективные материалы, 2002, № 1, с. 84 – 87.

5. Анциферов В.Н., Гилев В.Г., Оглезнева С.А., Шацов А.А. Низкотемпературный твердофазный синтез металлофуллеритов. Перспективные материалы, 2000, № 1, с. 11 – 15.
6. Анциферов В.Н., Гревнов Л.М., Мельник Н.Н. Синтез фуллеренсодержащих фаз в порошковых сталях и их трансформация в алмазы. Перспективные материалы, 2008, № 1, с. 5 – 10.

***Гревнов Лев Михайлович** — Научный центр порошкового материаловедения государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Пермский государственный технический университет”, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник. Специалист в области порошкового материаловедения. E-mail: kpmc@pm.pstu.ac.ru.*

***Торсунов Михаил Федорович** — Научный центр порошкового материаловедения государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Пермский государственный технический университет”, инженер. Специалист в области порошкового материаловедения, рентгеноструктурного анализа.*

***Паньшин Дмитрий Сергеевич** — Пермские моторы. ЗАО “Инструментальный завод”, инженер-технолог. E-mail: Dimon1986@dom.raid.ru.*