

03;04;05

Синтез фуллеритов в стали под действием дугового разряда низкого давления с графитовым анодом

© В.В. Демиденко, Е.П. Найден, Г.В. Потёмкин, Г.Е. Ремнёв

Научно-исследовательский институт высоких напряжений Национального
исследовательского Томского политехнического университета,
Томский государственный университет
E-mail: ep.gvp@yandex.ru

Поступило в Редакцию 13 апреля 2010 г.

Приведены результаты исследования химико-термического воздействия дуги низкого давления с графитовым анодом на приповерхностный слой конструкционной стали. С помощью Оже-спектроскопии и рентгенофазового анализа определены элементный и фазовый состав модифицированного слоя стали Ст3. Обнаружены фуллериты C_{60} , C_{70} и значительная доля карбидов Fe_nC наряду с высокой долей аморфной фазы сложной композиции. Полностью отсутствуют графит и аустенит, характерные для термодинамически равновесного процесса в системе Fe–C с высоким содержанием углерода.

В работе [1] приведены данные об образовании фуллеренов в среде инертных газов при горении дуги с испаряющим графитовым анодом. Фуллереновые структуры обнаружены также в сплавах железа с высоким содержанием углерода [2], подвергнутых различным химико-термическим воздействиям (сварке в том числе).

В данной работе изучалось воздействие дуги в азоте низкого давления с графитовым анодом на поверхность мишени из конструкционной стали Ст3 [3]. На рис. 1 представлена схема эксперимента по очистке стали Ст3 от органических загрязнений и оксидных соединений.

Длинная дуга формируется между кольцевым графитовым анодом 1 и стальным листом 2 при давлении азота $P \sim 100$ Па, напряжении $U \sim (25-30)$ В и токе $I \leq 100$ А. Воздействие плазмы дугового разряда на поверхность графитового анода приводит к накалу всей его поверхности, обращенной к катоду, до температур ~ 3000 К [1] и возникновению потока атомов, молекул и кластеров углерода, непрерывно поступаю-

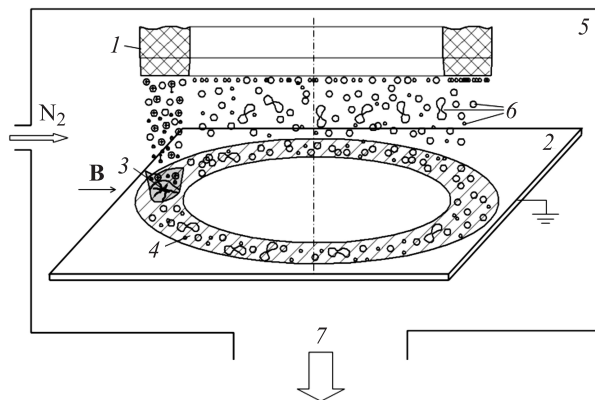


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — кольцевой графитовый анод; 2 — катод (прокатная сталь); 3 — область КП дуги; 4 — кольцевая зона обработанной поверхности; 5 — рабочая камера; 6 — испаренные с графита атомы и кластеры углерода; 7 — откачка. **B** — вектор индукции тангенциального магнитного поля.

ших в межэлектродное пространство в течение всего времени действия дугового разряда.

При замкнутом дрейфовом промежутке область действия катодных пятен дуги (КП) ограничена кольцевой зоной 4, представляющей собой проекцию графитового анода на катод.

Во время горения дуги через поверхность кольцевой зоны в сталь могут внедряться как ионы и атомы N и C, так и углеродные кластеры соответствующей энергии. Все частицы, проходящие через площадь КП, входят в расплав в основном в диссоциированном и ионизированном состоянии. Вне КП поток атомов, молекул и кластеров углерода внедряется через границу конденсированной среды остывающей системы Fe–C.

Длительность обработки кольцевой зоны с $S \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ составляла $\sim 1 \text{ min}$. Через 5–10 min после выключения дуги обработанный стальной лист извлекался из камеры. Охлаждение модифицированной поверхности происходило в 3 этапа: 1) остывание в вакуумной камере после выключения дуги при давлении азота $P \sim 100 \text{ Pa}$ за счет излучения и теплопроводности в течение 3–5 min; 2) охлаждение сложного вида при напуске атмосферы в камеру $\leq 5 \text{ min}$; 3) остывание в атмосфере $\geq 30 \text{ min}$.

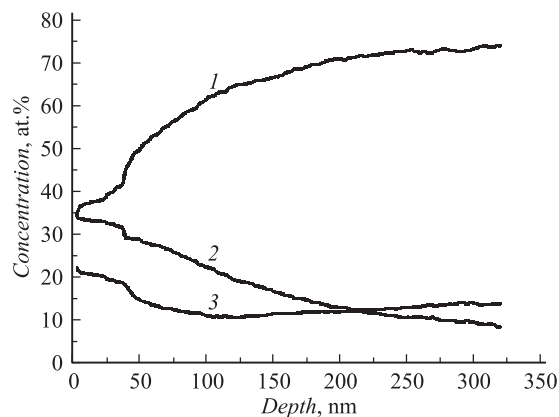


Рис. 2. Распределение железа 1, углерода 2 и кислорода 3 в модифицированном слое стали Ст3.

На рис. 2 приведены концентрационные профили железа, углерода и кислорода, полученные с помощью Оже-спектроскопии для модифицированного слоя стали Ст3.

При термодинамически равновесном процессе химико-термической обработки стали, содержащей в слое толщиной $\sim 0.5 \mu\text{m}$ (35–10) at. % углерода в системе Fe–C в соответствии с фазовой диаграммой [4], должна возникать механическая смесь фаз α -Fe, Fe₃C и графита.

Высокоскоростной расплав поверхностного слоя стали толщиной в несколько μm ведет к полной перекристаллизации этого и близлежащих слоев и, как следствие, к существенному изменению их структурно-фазового состояния.

Термодинамически неравновесные процессы воздействия КП на поверхность стали и последующего остывания в соответствии с принципами нелинейной неравновесной термодинамики для пространственных диссипативных структур приводят к образованию фаз и соотношений между ними, принципиально отличающихся от предсказываемых фазовой диаграммой [4].

На рис. 3 представлены данные рентгенофазового анализа (РФА), полученные с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 методом скользящего пучка.

Полученная дифрактограмма для анализируемого слоя толщиной $\sim 400 \text{ nm}$ кроме α -Fe показывает наличие рефлексов при $2\Theta \approx 43.7^\circ$

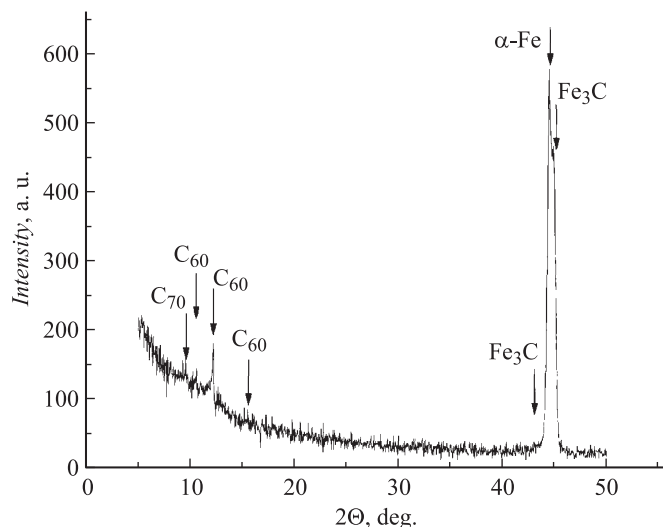


Рис. 3. Дифрактограмма обработанного дугой низкого давления с графитовым анодом слоя стали Ст3 толщиной ~ 400 nm.

и 44.9° , соответствующих плоскостям (102), (220) и (031) соединений типа Fe_nC , в частности Fe_3C , а также наличие аморфной фазы сложной композиции. Помимо вышеперечисленных фаз, соответствующих фазовой диаграмме [4], были обнаружены фуллериты C_{60} с рефлексами при углах 10.9 , 12.5 и 15° , соответствующие отражениям от плоскостей (111), (200) и (031), преимущественно ориентированных к поверхности образца по плоскости (002), количеством $\sim 7\%$ и следы C_{70} при $2\theta \approx 9.5^\circ$, соответствующие отражениям от плоскостей (101) и (002) менее 1% .

Для выяснения роли статической и динамической составляющих в синтезе фуллеритов в исследуемом слое тем же способом были проведены анализы образцов необработанной стали Ст3 и графита, из которого изготовлен анод. Данные РФА показали плохо обнаруживаемые следы фуллеритов в необработанной стали и их полное отсутствие в графите. Следовательно, перенос фуллеренов с графитового анода исключен. Образование фуллеренов в дуге в атмосфере азота пониженного давления маловероятно [1]. Совокупность экспериментальных результатов позволяет уверенно предположить, что образование фуллеритов происходит в пересыщенной (до 40 at.%) углеродом

сильно неравновесной открытой системе Fe–C при перекристаллизации поверхностного слоя стали толщиной в несколько μm . В процессе остывания этой системы происходит изменение растворимости углерода в железе, и частично вместо вторичного и третичного цементита образуются фуллериты. Поскольку атомы углерода обладают уникальной способностью к самоорганизации и учитывая их физические свойства, в соответствии с принципами синергетики в железоуглеродистом расплаве происходит фракционирование атомов различных элементов и первыми образуются углеродные кластеры, частично превращающиеся в фуллериты, и фрагменты углеродных структур, не поддающихся обнаружению с помощью РФА. Фрагменты углеродных структур, по-видимому, и служат первичными центрами кристаллизации расплава [2], в процессе которой происходит образование феррита и полностью исключается образование аустенита. Концентрационный профиль кислорода (рис. 2, кривая 3) указывает на значительное его содержание в тонком поверхностном слое. Вместе с этим в данных РФА следов структурных составляющих на основе оксидов не обнаружено. Также примечательным является отсутствие следов кристаллической решетки графита, которая не формируется при перекристаллизации, несмотря на значительную концентрацию углерода и необходимых условий для фазовых превращений в графит типа хаос–порядок.

Таким образом, при химико-термическом воздействии дуги низкого давления с графитовым анодом в азоте на поверхность низкоуглеродистой стали в модифицированном слое происходят структурно-фазовые превращения, приводящие к образованию в системе Fe–C фуллеритов типа C_{60} (со следами C_{70}), частичной аморфизации поверхностного слоя, обусловленной пересыщением углеродом, и заметному возрастанию доли соединений типа высших карбидов.

Список литературы

- [1] Афанасьев Д.В., Богданов А.А., Дюжев Г.А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 10. С. 76–91.
- [2] Иванова В.С., Козицкий Д.В., Закирничная М.М. и др. // Материаловедение. 1998. № 2. С. 5–14.
- [3] Демиденко В.В., Потёмкин Г.В., Ревин П.Е. и др. // Изв. вузов. ПМнФП. 2010. № 2. С. 25–39.
- [4] Григорович В.К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. М.: Наука, 1970. 292 с.