

Комплементарные нейтронные и синхротронные исследования вещества

Нейтроннографическое исследование взаимодействия железа с аморфным фуллеритом

© П.А. Борисова¹, С.С. Агафонов¹, М.С. Блантер², В.А. Соменков¹

¹ НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

² Московский государственный университет приборостроения и информатики,
Москва, Россия

E-mail: mike.blanter@gmail.com

С помощью механоактивации (размола в шаровой мельнице) получены образцы аморфного фуллерита C_{60} и исследовано их взаимодействие с железом при спекании порошков с 0–95 at.% Fe. При спекании в интервале 800–1200°C при давлении 70 МПа получаются неравновесные структуры, отличающиеся от структур как отожженной, так и закаленной стали. При этом углеродная фаза — аморфный фуллерит — претерпевает полиаморфный переход в аморфный графит. Показано также, что взаимодействие аморфного фуллерита с железом слабее, чем кристаллического фуллерита или кристаллического графита.

Работа поддержана госконтрактами ГК № 16.552.11.7003 (ЦКП) и 14.518.11.7016 и РФФИ (грант № 10-02-00176а).

1. Введение

Открытие новых углеродных материалов с уникальными свойствами — фуллеренов и нанотрубок — и быстрое развитие их производства привлекли внимание к возможности создания композиционных материалов металл–фуллерен и металл–нанотрубки [1–8]. С одной стороны, такие композиты могут обладать пониженным удельным весом (удельный вес фуллерита C_{60} составляет 1.7 g/cm^3), с другой — они могут упрочняться углеродными фазами. С этой точки зрения необходимы исследования структурных и фазовых превращений, проходящих при взаимодействии этих углеродных фаз с металлами. В литературе [1–8] отсутствуют такие работы с использованием аморфного фуллерита. Последний под действием температуры претерпевает полиаморфное превращение в теплоустойчивую высокотемпературную аморфную фазу [9,10], что может расширить температурные рамки как спекания, так и эксплуатации композитов с фуллеритом. Для исследования структуры композитов металл–фуллерит используется обычно метод дифракции рентгеновских лучей, хотя для исследования фаз из легких атомов в матрице из тяжелых более информативным может оказаться метод дифракции нейтронов.

В настоящей работе методом дифракции нейтронов изучено взаимодействие железа с аморфным фуллеритом C_{60} в широком диапазоне концентраций.

2. Методика эксперимента

Исходные образцы фуллеренов C_{60} чистотой 99.5% производства НеоТекПродукт были получены высокотемпературной обработкой графита с последующим выделением с помощью органических растворителей и дальнейшим хроматографическим разделением. Нейтронограммы исходных кристаллических фуллеритов соответствовали ГЦК-решетке с периодом $a = 14.16 \text{ \AA}$.

Аморфные фуллериты получали методом механической активации, размалывая небольшие навески ($\sim 1\text{--}1.5 \text{ g}$) кристаллического фуллерита C_{60} в мельнице типа Fritsch при малых скоростях размола в течение длительного (до 120 h) времени, фиксируя структурные изменения методом нейтронной дифракции. Композит железо–аморфный фуллерит (5, 50 и 95 at.% Fe) получали из порошка карбонильного железа, смешивая его в мельнице с аморфным фуллеритом. Для сравнения также были исследованы образцы Fe–5 at.% кристаллического фуллерита C_{60} и Fe–5 at.% реакторного графита.

Компактирование проводилось методом электроимпульсного плазменного спекания в вакууме 6 Pa в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 10 mm при температурах 800–1200°C под давлением 70 МПа на установке Spark Plasma Sintering System, model SPS-625. Скорость нагрева и охлаждения составляла $\sim 1\text{--}2^\circ\text{C/s}$. В результате получались образцы диаметром 10 mm и толщиной $\sim 1 \text{ mm}$. Нейтронные эксперименты проводились на модернизированном дифрактометре ДИСК, установленном на исследовательском реакторе ИР-8

(НИЦ „Курчатовский институт“). При обработке нейтроннограмм использовался пакет программ FullProf. В ряде случаев периоды решетки металлических фаз определялись рентгеновским методом на дифрактометре Brucker D8 Advance. Металлографический анализ осуществлялся с помощью микроскопа Neophot 30, твердость определялась методом отскока стального шарика на твердомере ТЭМП-4, плотность — методом гидростатического взвешивания. Судя по образцам с кристаллическим фуллеритом и графитом, плотность спеченных образцов близка к теоретической. Размер частиц железа в спеченных образцах был $\sim 200 \mu\text{m}$, но в ряде случаев они были разбиты на зерна диаметром порядка $10 \mu\text{m}$.

3. Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, при спекании при 1000°C под небольшим давлением образуется аморфный графит (кривая 1), т.е. происходит полиаморфный переход из исходного аморфного фуллерита (молекулярной фазы) в атомарную фазу [9,10]. Гало аморфного графита оказались асимметричными, что характерно для так называемого турбостратного графита [11], который разориентирован путем поворота графеновых плоскостей вокруг перпендикулярных осей. Эта высокотемпературная аморфная фаза имеет высокую твердость $\sim 65 \text{ HRC}$ (рис. 2), равную твердости высокотвердых инструментальных сталей.

Введение 5 at.% Fe не изменяет дифрактограмму углеродной фазы, т.е. аморфный фуллерит при спекании также превращается в аморфный графит, но появляется линия цементита Fe_3C . В микроструктуре на месте зерен железа появился ледебурит с полями цементита, что свидетельствует о насыщении железа углеродом при спекании до концентрации более 4.3 mass%. При 50

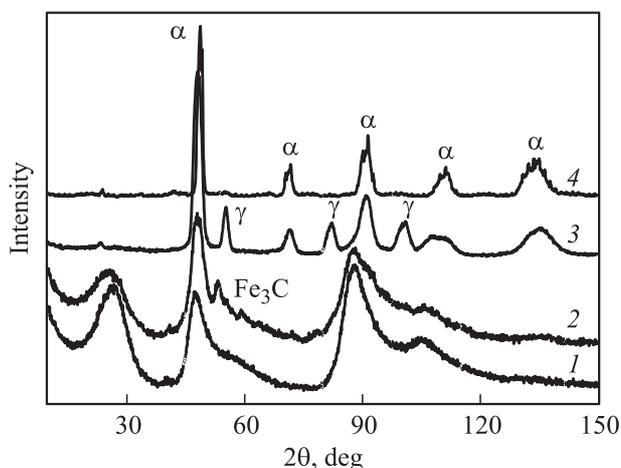


Рис. 1. Нейтроннограммы композитов Fe–C с аморфным фуллеритом в исходной композиции после спекания при температуре 1000°C . 1 — без железа, 2–4 — с 5, 50 и 95 at.% Fe соответственно.

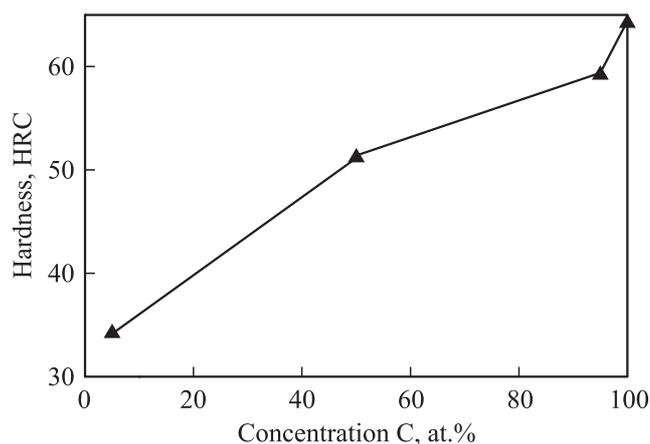


Рис. 2. Влияние количества углерода на твердость спеченного при 1000°C композита Fe–C с аморфным фуллеритом в исходной композиции.

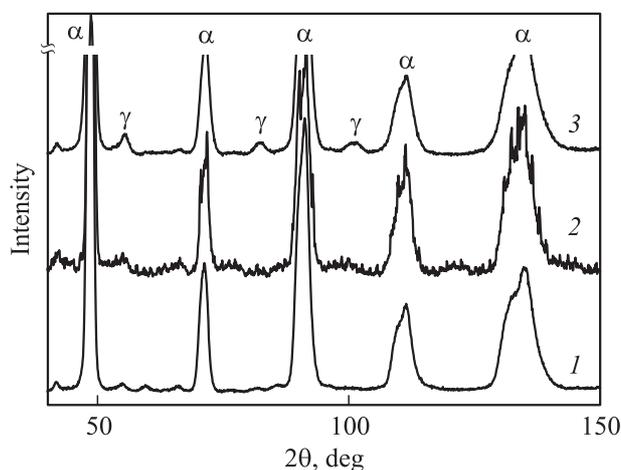


Рис. 3. Нейтроннограммы композитов Fe–5 at.% C с аморфным фуллеритом в исходной композиции после спекания при температурах 800°C (1), 1000°C (2) и 1150°C (3).

и 95 at.% Fe спектр углеродной фазы отсутствует, но сама фаза четко видна на микрофотографиях. В спектре при 50 at.% Fe появляются линии двух металлических фаз: феррита ($\alpha\text{-Fe-C}$) и аустенита ($\gamma\text{-Fe-C}$) (кривая 3) — или при 95 at.% Fe одного феррита (кривая 4). При увеличении температуры спекания до 1150°C линии аустенита появляются и в композите с 95 at.% Fe (рис. 3). С увеличением концентрации углерода твердость композитов увеличивается (рис. 2).

Судя по микрофотографиям, фаза, дающая линии феррита, имеет или форму относительно равноосных зерен (образец Fe–5 at.% C после спекания при 1000°C), типичных для феррита, или форму мартенситных игл (образец Fe–5 at.% C после спекания при 1150°C и образец Fe–50 at.% C после спекания при 1000°C). Мартенсит был в образцах, в которых наблюдался также аустенит. То, что линии $\alpha\text{-Fe}$ не расщепляются при появлении мартенсита, свидетельствует о том, что этот мартенсит ма-

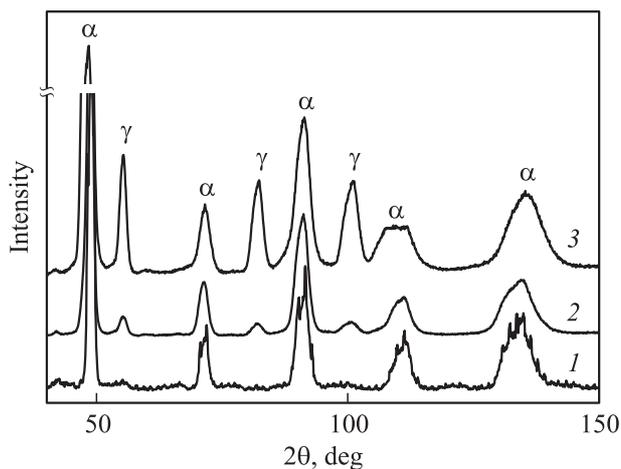


Рис. 4. Нейтронограммы композитов Fe–5 at.% C после спекания при температуре 1000°C с различными структурами исходной углеродной фазы: аморфный фуллерит C₆₀ (1), кристаллический фуллерит C₆₀ (2) и кристаллический графит (3).

лоуглеродистый [12]. Оценка концентрации углерода по периодам решетки феррита (мартенсита) [13] и аустенита [14,15] дает ~ 0.2 mass% C для феррита (мартенсита) и ~ 1–1.2 mass% C для аустенита. Количество аустенита по результатам обработки нейтронограмм с помощью программ FullProf составляет 10–15% в композитах с 5 at.% C и достигает ~ 40% в композитах с 50 at.% C. При „обработке холодом“ (охлаждение в жидком азоте) аустенит исчезает. Структуру „феррит + аустенит“ в композитах сталь–кристаллический фуллерит и сталь–углеродные нанотрубки ранее наблюдали в работе [6].

Наблюдающиеся в исследованных композиционных материалах фазы (феррит, мартенсит, аустенит, цементит) и структуры (ледебурит) хорошо известны в металлургии сплавов Fe–C [12]. Однако есть принципиальные особенности.

1. Аустенит при комнатной температуре („остаточный аустенит“) наблюдается после закалки в сталях, содержащих более 0.6 mass% C. Скорость охлаждения в нашем случае (~ 1–2°C/s) была существенно ниже критической скорости закалки углеродистой стали (сотни °C/s), необходимой для получения мартенсита и остаточного аустенита, что свидетельствует о высокой устойчивости этого аустенита.

2. При закалке стали мартенсит образуется из аустенита и поэтому имеет ту же концентрацию углерода, что и аустенит. В нашем случае в феррите (мартенсите) концентрация углерода намного ниже, чем в аустените.

3. Феррит пересыщен углеродом: содержание в нем углерода (~ 0.2 mass%) существенно выше максимального равновесного (0.025 mass%).

Таким образом, структура, образующаяся при взаимодействии железа с аморфным фуллеритом, является неравновесной и отличающейся от структуры как отожженной, так и закаленной стали.

Для сравнения мы исследовали взаимодействие железа с кристаллическим фуллеритом C₆₀ и графитом (рис. 4). Нейтронография и металлографический анализ показывают, что образуются такие же структуры — феррит (мартенсит) и аустенит, как и при взаимодействии с аморфным фуллеритом. Однако при переходе от аморфного фуллерита к кристаллическому фуллериту и графиту увеличивается количество аустенита: отношение интенсивностей линий γ - и α -фаз $I_{\gamma}^{(200)}/I_{\alpha}^{(110)}$ после спекания при 1000°C возрастает в последовательности 0 → 0.05 → 0.25. Это свидетельствует о том, что аморфный фуллерит взаимодействует с железом слабее, чем кристаллический фуллерит и кристаллический графит.

4. Заключение

Таким образом, методами нейтронной дифракции и оптической микроскопии показано, что при взаимодействии аморфного фуллерита с железом при спекании под небольшим давлением 70 МПа в интервале температур 800 – 1200°C происходит насыщение железа углеродом с образованием неравновесных структур: малоуглеродистого мартенсита (феррита) с высокоуглеродистым аустенитом, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали. Основные особенности этих структур заключаются в аномальной устойчивости присутствующего в них аустенита, сильном различии в содержании углерода в α - и γ -фазах и пересыщении феррита углеродом. В то же время углеродная фаза — аморфный фуллерит, полученный механоактивацией, — претерпевает фазовый переход в аморфный графит с высокой твердостью, устойчивый до высоких температур. Введение железа в небольших концентрациях (5 at.%) не влияет на этот переход. Также показано, что аморфный фуллерит взаимодействует с железом слабее, чем кристаллический фуллерит и кристаллический графит.

Авторы признательны В.Н. Чувильдееву, М.С. Болдину и Д.Н. Коткову за проведение спекания образцов.

Работа выполнена с использованием оборудования НИЦ „Курчатовский институт“.

Список литературы

- [1] V. Garibay-Febles, H.A. Calderon, F.C. Robles-Hernandez, M. Umamoto, K. Masuyama, J.G. Gabanas-Moreno. *Mater. Manufactur. Proc.* **15**, 547 (2000).
- [2] P. Tchernogorova, O.A. Bannykh, V.M. Blinov, E.I. Drozdova, A.A. Dityat'ev, N.N. Mel'nik. *Mater. Sci. Eng. A* **299**, 136 (2001).
- [3] O. Chernogorova, E. Drozdova, I. Ovchinnikova, A.V. Soldatov, E. Ekimov. *J. Appl. Phys.* **111**, 112 601 (2012).
- [4] L-X. Pang, K-N. Sun, S. Ren, C. Sun, R-H. Fan, Z-H. Lu. *Mater. Sci. Eng. A* **447**, 146 (2007).
- [5] F.C. Robles-Hernandez, H.A. Calderon. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* **62**, 63 (2010).

- [6] В.А. Глебов, АС. Бакулина, И.В. Ефремов, И.В. Щетинин, Ю.Д. Ягодкин, А.М. Глезер, А.Ю. Рашковский, Д.Л. Вайнштейн. *МиТОМ* 7, 30 (2010).
- [7] F.A. Khalid, O. Belfort, U.E. Klotz, B.A. Keller, P. Gasser, S. Vaucher. *Acta Mater.* **51**, 4575 (2003).
- [8] T. Tokunaga, K. Kaneko, K. Sato, Z. Horita. *Scripta Mater.* **58**, 735 (2008).
- [9] С.С. Агафонов, В.П. Глазков, И.Ф. Кокин, В.А. Соменков. *ФТТ* **52**, 1245 (2010).
- [10] P.A. Borisova, S.S. Agafonov, V.P. Glazkov, N.P. D'yakonova, V.A. Somenkov. *Cryst. Rep.* **56**, 39 (2011).
- [11] С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус, Л.А. Лейтес, Ю.Н. Новиков. *Рос. хим. журн.* **L**, 83 (2006).
- [12] Г.В. Курдюмов, Л.М. Утевский, З.И. Энтин. *Превращения в железе и стали*. Наука, М. (1977). 238 с.
- [13] L. Cheng, A. Bottger, Th.H. Keijser, E.J. Mittemeijer. *Scripta Met. Mater.* **24**, 509 (1990).
- [14] N. Ridley, H. Stuart, L. Zwell. *Trans. MS AIME.* **245**, 1834 (1969).
- [15] N. Ridley, H. Stuart. *Met. Sci. J.* **4**, 219 (1970).