

Нейтроннографические исследования фазовых превращений в аморфных фуллеритах и их взаимодействие с металлами

НИЦ “Курчатовский институт”
Борисова П.А., Блантер М.С., Соменков В.А.

РНСИ-КС

27-31 октября 2014, Санкт-Петербург, Старый Петергоф

Содержание работы

1. Получение аморфных фуллеритов

(механической размол)

- *Измельчение в различных активаторах*
 - *Подбор режимов обработки*

2. Ф.П. в наноразмерных углеродных системах

- *Ф.П. при изменении параметров: T , p*

(Изучение природы высокотемпературной аморфной аморфной фазы фуллеритов)

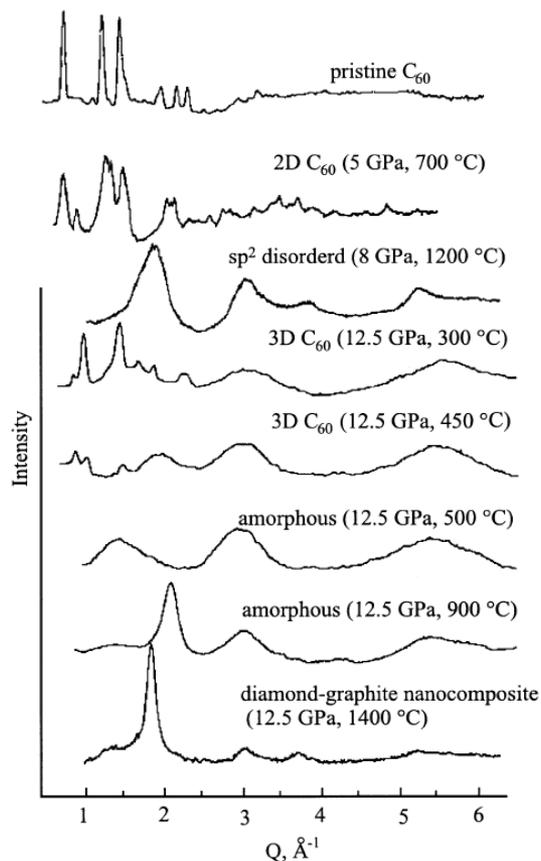
3. Взаимодействие аморфных фуллеритов с металлами

- *взаимодействие с Fe (спекание, вакуумный отжиг)*
- *взаимодействие с Al (спекание, вакуумный отжиг)*



Фуллериты

1) В зависимости от давления (p) при высоких температурах:



Исходные кристаллы ГЦК могут испытывать превращение в орторомбическую, тетрагональную, ромбоэдрическую и др. структуры.

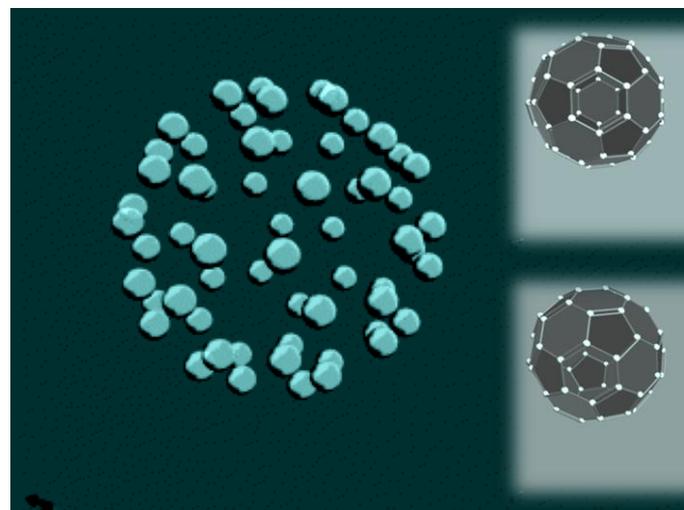
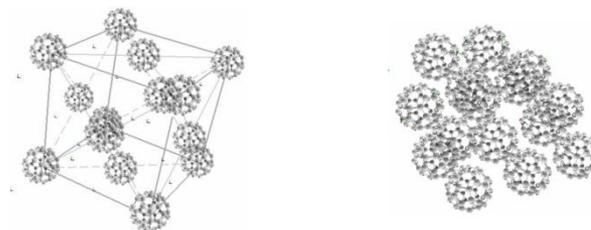
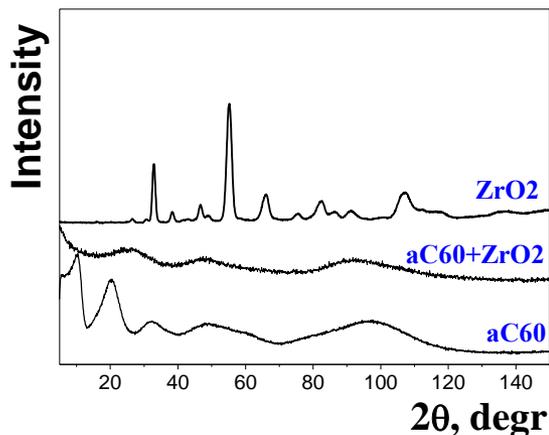
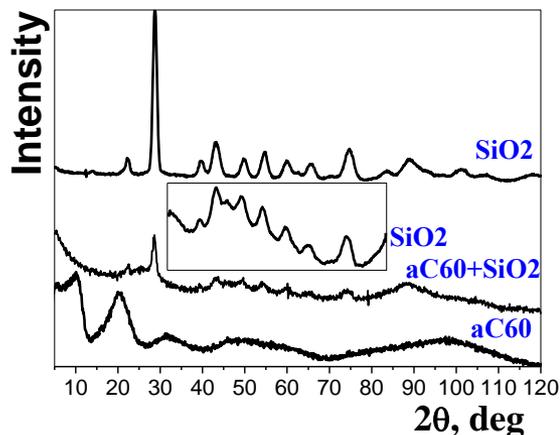


Рис.1. Типичные картины рентгеновской дифракции для углеродных фаз, полученных из C₆₀ при высоком давлении [1]

Получение аморфных фуллеритов

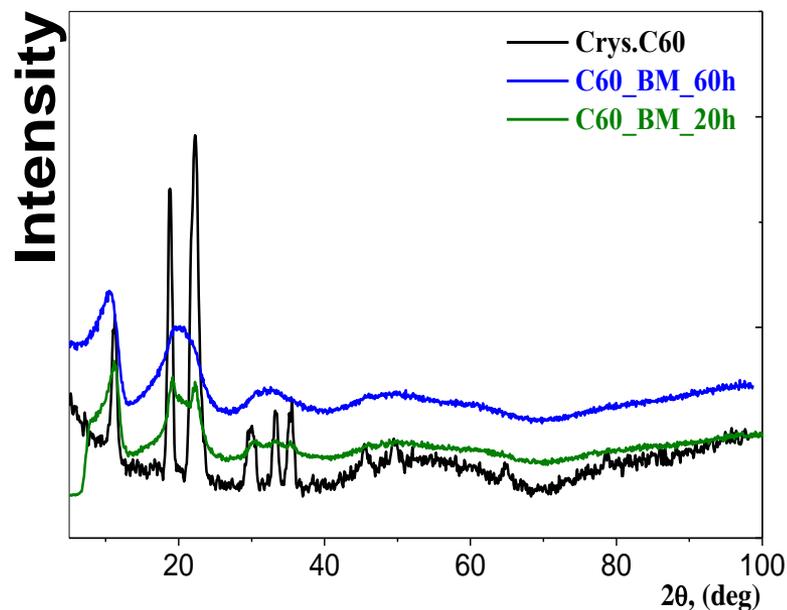
Исходный материал - порошок кристаллических фуллеритов C_{60} (чистотой 99,5 %) производства НеоТекПродакт, полученный высокотемпературной обработкой графита с последующим выделением с помощью органических растворителей и дальнейшим хроматографическим разделением.

Механический размол



Проблемы:

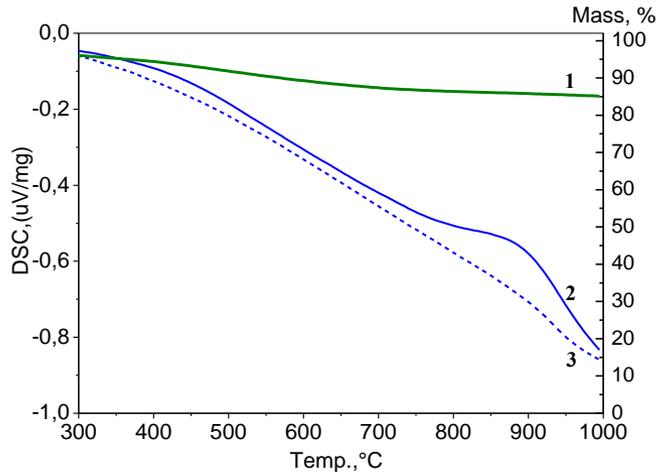
- Загрязнения в активаторе;
- Подбор режима обработки.



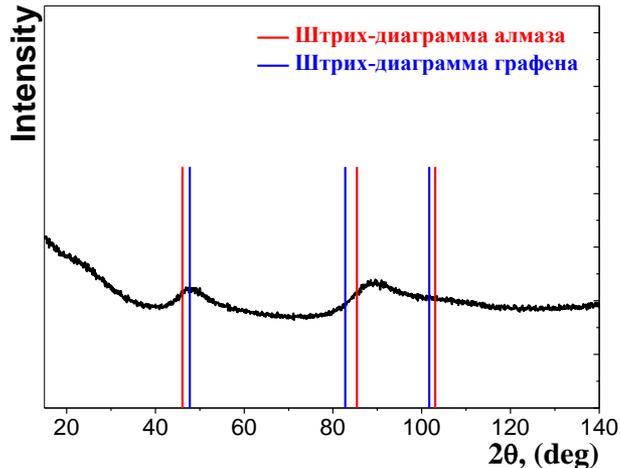
Наличие кремнием (Si) по АЭС не более 0,31 масс. %, а в поверхностном слое по РФЭС наличие O – 16 ат.% и N – 4 ат.%.

Воздействие температуры на аморфные фуллериты

Калориметрия

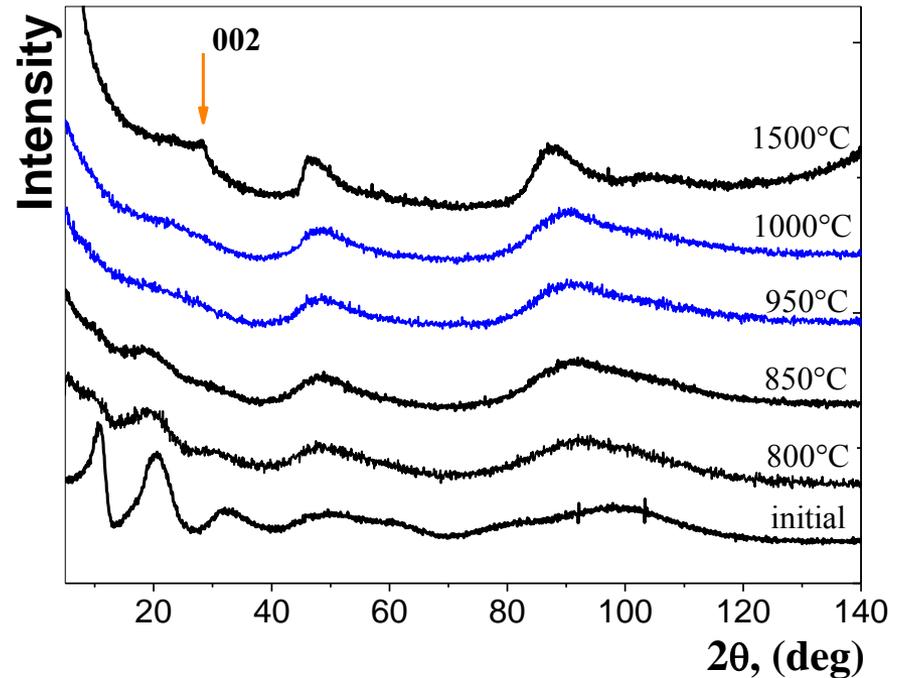


Кривые ТГ (1) ДСК (2) аморфного фуллерита C₆₀ повторная кривая ДСК (3)



Изотермический отжиг

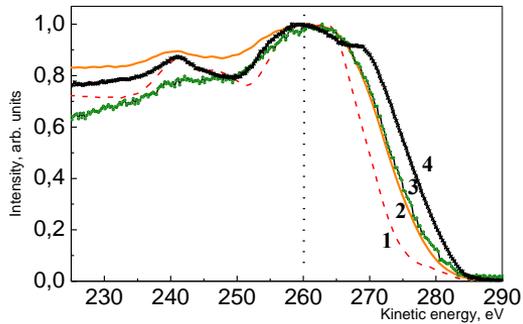
Отжиг производили в вакуумной электропечи, вакуум не хуже 10^{-5} мм.рт.ст.



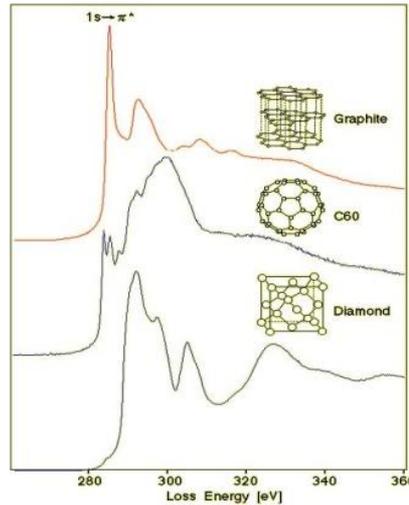
Появление промежуточной аморфной фазы

Исследование промежуточной высокотемпературной аморфно фазы C₆₀

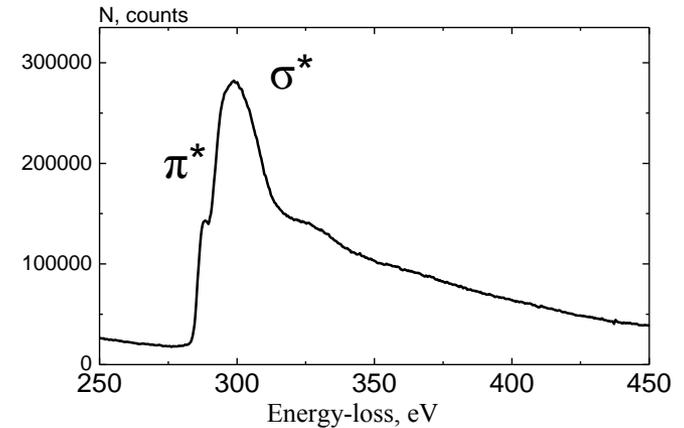
Оже-спектроскопия



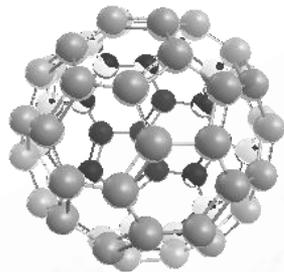
Сравнение Оже – спектров углеродных материалов: алмаза (1), фуллеренов C60 (2) аТ-C60 (3), НОПГ (4).



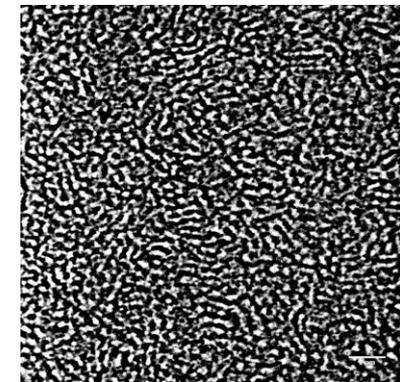
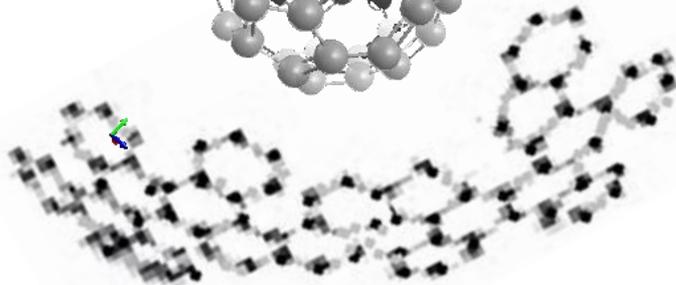
EELS



EELS аморфного C₆₀ после отжига 1000 °C



sp² связи



HRTEM - изображение

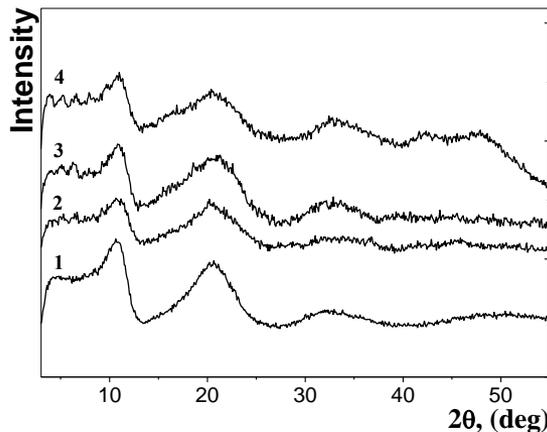
Воздействие давления и температуры на аморфные фуллериты

Термобарическое воздействие

Барическое воздействие

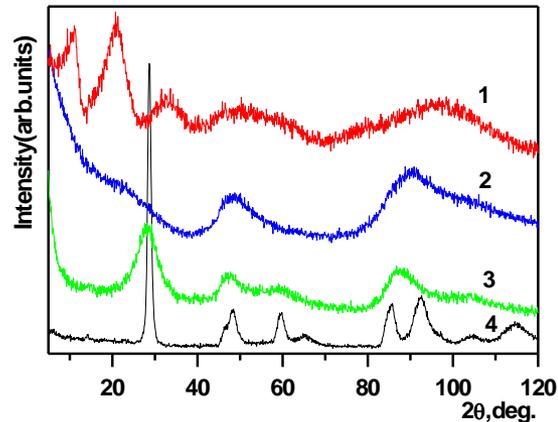
Давление измеряется по сдвигу линии флуоресценции рубина.

Влияние давления на аморфный фуллерит при комнатной температуре.



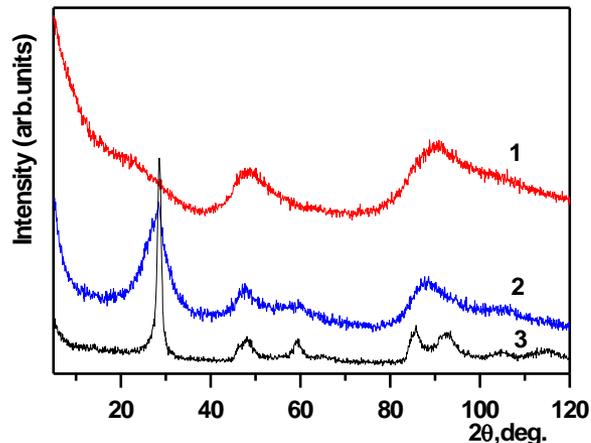
Нейтронogramмы аморфного фуллерита C₆₀ (1) под давлением, кбар: 16 (2), 41 (3), 50 (4).

Типы нейтронных спектров фаз, получающихся из аморфного фуллерита при термобарическом воздействии



1-аморфный фуллерит (8 ГПа, 523К);
2-промежуточная фаза (нормальное давление, 1273 К); 3-аморфный графит (8 ГПа, 973К);
4-кристаллический графит (8 ГПа, 1723 К).

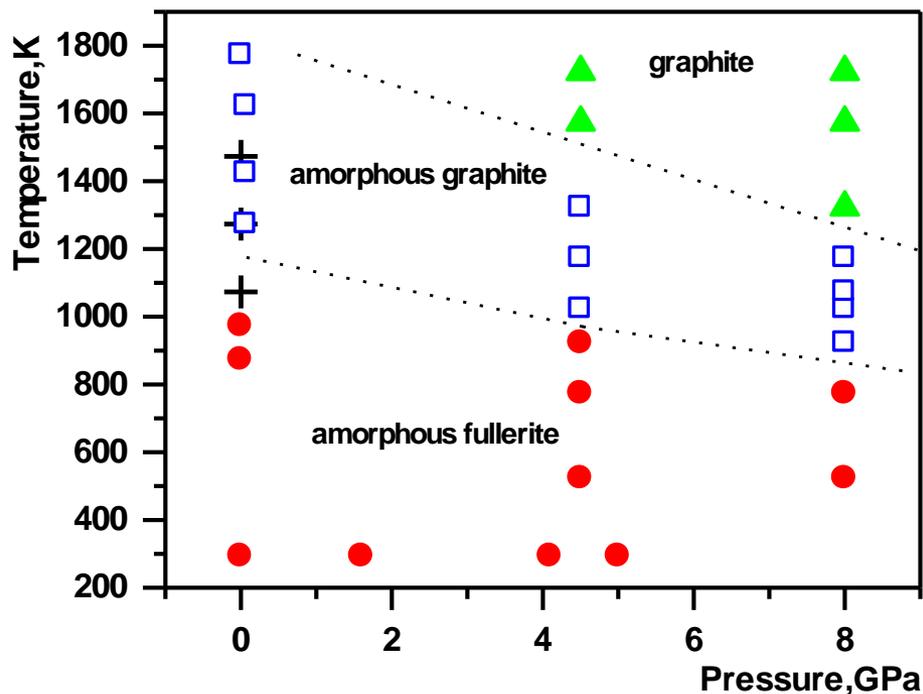
Влияние термобарического воздействия на структуру промежуточной фазы



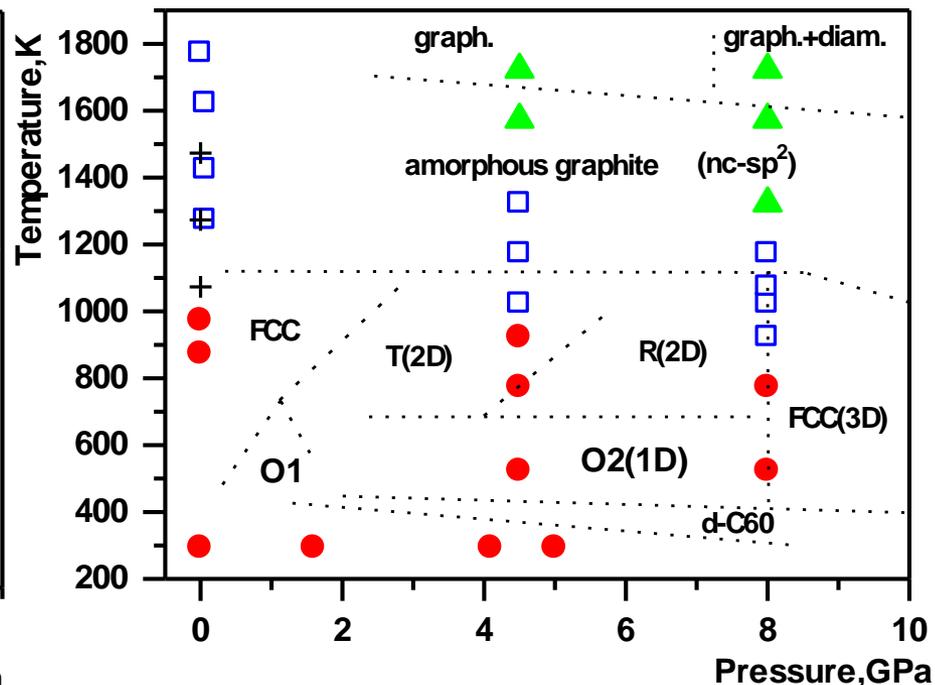
Нейтронные дифракционные спектры фаз, получающиеся при отжиге промежуточной фазы при давлении 4.5 ГПа:
1- первоначальная промежуточная фаза;
2- аморфный графит, 923К;
3- кристаллический графит, 1473К

Сравнение диаграмм превращения аморфного и кристаллического фуллерита

Работа выполнена совместно с ИФВД РАН (Бражкин В.В., Филоненко В.П.)



Аморфный



Кристаллический

Экспериментальные точки: красные-аморфный фуллерит; синие - аморфный графит; зеленые-кристаллический графит; черные –промежуточная фаза.

Взаимодействие аморфных фуллеритов с металлами

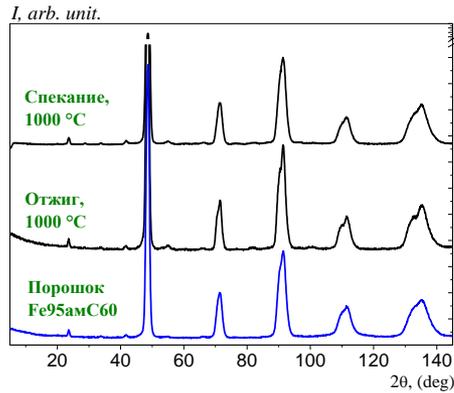


- Спекание проводилось на установке *Spark Plasma Sintering System* (система для искрового плазменного спекания SPSS) SPSS – 625 фирмы SPS SYNTEX INC. Работа выполнена в ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Болдин М.С.

- Вакуумный отжиг

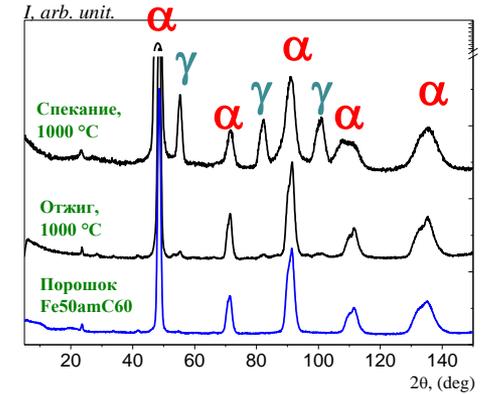
Концентрация углерода в металлических фазах

95 % (am.) Fe



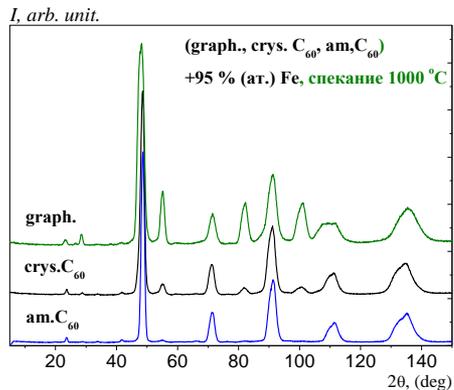
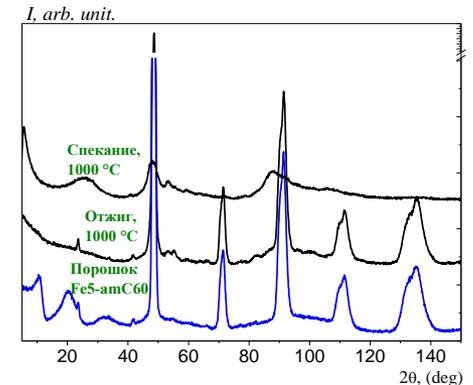
Композит	Масс.% C	
	α-фаза	Аустенит
Fe-5 ат.% aC60, спекание 1000 C	0.2 феррит	-
Fe-crys.C60, спекание 1000 C	0.28 мартенсит+ феррит	0.73
Fe-graph., спекание 1000 C	0.35 мартенсит	1.3

50 % (am.) Fe



Композит	Масс.% C	
	α-фаза	Аустенит
Fe-5 ат.% aC60, спекание 1000 C	0.2 феррит	-
Fe-5 ат.% aC60, спекание 1150 C	0.2 мартенсит	1.0
Fe-50 ат.% aC60, спекание 1000 C	0.35 мартенсит	1.2

5 % (am.) Fe



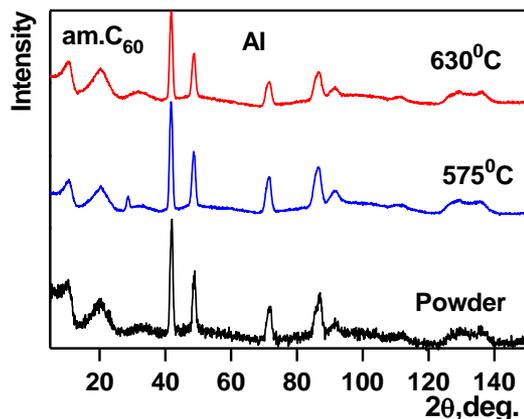
Взаимодействие аморфных фуллеритов с металлами

- *Спекание проводилось на установке Spark Plasma Sintering System (система для искрового плазменного спекания SPSS) SPSS – 625 фирмы SPS SYNTEX INC. Работа выполнена в ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Болдин М.С.*

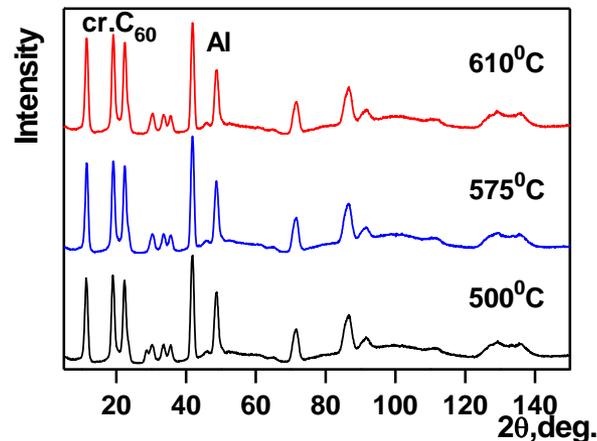
- *Вакуумный отжиг*



Влияние температуры спекания на нейтронные спектры композитов Al-C

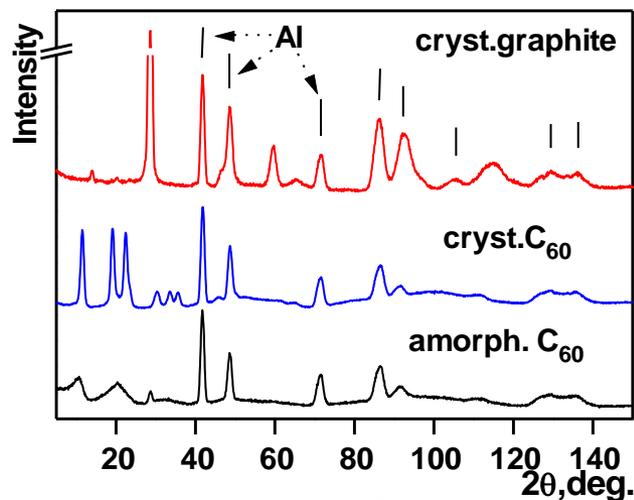


Al-20 масс.%
аморфного
фуллерита C₆₀

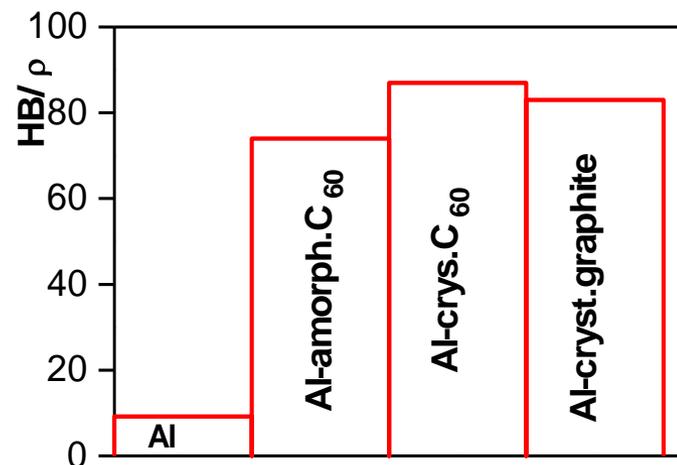


Al-20 масс.%
кристаллического
фуллерита C₆₀

Спекание при 575°C



Нейтронная дифракция



Удельная твердость

Основные результаты

1. Подобран режим механического размола в шаровой мельнице для получения аморфной фазы C₆₀;
2. При температурной эволюции аморфных фуллеритов C₆₀, на дифракционных спектрах видны изменения, связанные с переходом из аморфной молекулярной фазы (аморфный фуллерит) в аморфную атомарную (аморфную графитоподобную фазу), через промежуточную фазу;
3. Методами (нейтронной дифракцией, рамановской спектроскопией, оже-спектроскопией, HRTEM, EELS) исследована промежуточная высокотемпературная аморфная фаза C₆₀, выявлен ее графеноподобный характер;
4. Показано, что при температурном (750-1350 С) воздействии, при низких (70 МПа) и высоких (4,5 и 8 ГПа) давлениях возникают промежуточные графитоподобные фазы отличные от аморфного и нанокристаллического графитов;
5. При взаимодействии аморфного фуллерита с железом при спекании в интервале температур 800-1200 С происходит насыщение железа углеродом с образованием неравновесных структур - малоуглеродистого мартенсита с высокоуглеродистым аустенитом, отличающихся от структуры как отожженной, так и закаленной стали;
6. Особенность этих структур заключается в аномальной устойчивости присутствующего в них аустенита и различием в содержании углерода в мартенсите и аустените;
7. При взаимодействии аморфного и кристаллического фуллерита и графита с алюминием в интервале температур 500-630 С не происходит фазовых превращений, но образуется компактный композит.

Спасибо за внимание!