



УДК 669.539.382.2  
ББК 34.5я73

## ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ СТАЛИ

*Л.М. Семенова, Ю.С. Бахрачева, Е.В. Николаева*

В работе исследуется образование фуллеренов при диффузионном внедрении углерода в сталь при термоциклической нитроцементации. Показано, что при нестационарной нитроцементации в системе происходят сложные внутренние процессы, приводящие к образованию нано-структуры.

**Ключевые слова:** термоциклическая нитроцементация, фуллерены, диффузия углерода, дислокации, эффекты самоорганизации и самоподобия.

Решение проблемы наноструктурных материалов ставит задачу получения материалов с функциональными свойствами, подобными живым организмам. Такими свойствами обладают фрактальные структуры, поскольку они способны приспосабливаться к изменению внешних условий (адаптация), сохранять память о прошедших структурных изменениях, организовывать новые фрактальные структуры, отличающиеся по своему строению (изменчивость) и т. д. Весь этот перечень свойств делает фракталы основными структурными элементами в динамически развивающейся среде, которые, подобны живому организму, способны управлять адаптацией системы к внешнему фактору.

Фуллерены являются уникальным объектом для исследования эффектов самоорганизации и самоподобия. Совершенная молекула  $C_{60}$  является усеченным икосаэдром. Атомы углерода располагаются на сферической поверхности в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. Атом углерода в молекуле  $C_{60}$  находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника. Большая ось икосаэдра связана с длиной ребра пятиугольника золотым сечением 1,618... Эти геометрические особенности структуры фуллеренов позволяют при анализе самоорганизации фул-

леренов использовать в качестве константы подобия в уравнении (1) золотое сечение:

$$\frac{z_n}{z_{n+1}} = \Delta_i^m, \quad (1)$$

где  $\Delta_i$  – константа подобия [4].

Нетрудно показать, что фуллерены как фрактальные структуры обладают свойством самоподобия, причем в качестве константы самоподобия выступает золотая пропорция (второй корень обобщенной золотой пропорции). Если рассмотреть типичные масс-спектры продуктов термического испарения графита, то на них обнаруживаются наряду с кластерами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  другие кластеры с меньшим числом атомов углерода:  $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{50}$ :

$$C_{28}/C_{60} = C_{24}/C_{70} = 0,465. \quad (2)$$

Фуллерены появляются в месте образования вакансии, а также на границе раздела фаз. Известно, что в месте возникновения вакансии скапливается отрицательный заряд. Место фазового перехода представляет собой место локализации избыточных напряжений. И вакансия, таким образом, и место фазового перехода, представляет собой парамагнитный центр, вокруг которого из атомов углерода, формируются сферические и сфероидальные молекулы фуллерена. Таким образом, образование фуллеренов является результатом адаптации стали к внешним воздействиям.

Последние достижения в области углеродных соединений позволяют предположить, что в железуглеродистых сплавах возможно образование свободного углерода в виде фуллеренов, глобул и бакитьюбов.

Проведенные экспериментальные исследования углеродистых сплавов на основе железа (стали 45, стали У12, серого чугуна СЧ25 и высокопрочного чугуна ВЧ45, а также стали марки 20Х23Н18 с науглероженным поверхностным слоем) методом ИК-спектроскопии и малоуглового рассеивания рентгеновских лучей показали наличие в них фуллереновых комплексов на основе  $C_{60}$  [2; 3; 8; 9].

Исследования показали, что после отжига количество фуллеренов увеличивается с возрастанием углерода в сплаве. Это объясняется тем, что при нагреве выше критических температур (860 °С) происходит распад ферритно-цементитной структуры с образованием аустенита. Распад цементита сопровождается выделением свободного углерода, который в неравновесных условиях образует кластеры с последующим формированием сферических структур – фуллеренов [3]. При охлаждении стали распад аустенита сопровождается выделением свободного углерода, из которого может образоваться дополнительное количество фуллеренов. Быстрое охлаждение (в воде) с образованием мартенситной структуры препятствует распаду фуллеренов, и, таким образом, их количество в стали будет повышаться.

В данной работе исследуется образование фуллеренов при диффузионном внедрении углерода в сталь при термоциклической нитроцементации. Систематическое изучение процесса нитроцементации конструкционных сталей при периодическом изменении технологических параметров, таких как температура или состав атмосферы, выявило, что периодическое изменение внешнего воздействия сопровождается появлением новых эффектов, не наблюдаемых при классической нитроцементации [1; 10].

К таким эффектам относится формирование в нитроцементированных слоях контрационных зон углерода, различающихся между собой различной скоростью роста и структурой. Образуются они при в результате последовательного усложнения внутренних процессов в

системе из-за периодического изменения внешнего воздействия. Если рассматривать нитроцементированные слои как динамическую систему, в которой происходят структурные и фазовые изменения, изменения химического состава и напряженного состояния во времени, то можно считать, что в этой системе имеются возможности ее дальнейшего усложнения и повышения ее степени неравновесности [5].

Исследование конструкционных сталей, широко применяющихся в промышленности (20Х, 25ХГТ, 20ХН3А, 20Х2Н4ВА и др.) в условиях периодического изменения температуры или расходов технологических газов, позволило обнаружить общие признаки отклика системы на внешнее воздействие независимо от характера изменяемых внешних параметров.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при нестационарной нитроцементации в системе происходят сложные внутренние процессы как отклик на внешнее воздействие, способствующие усложнению. Образование сверхмелкого аустенитного зерна, сформированного на глубине около 0,4 мм, можно объяснить сложными диффузионными процессами, протекающими при нагреве и охлаждении при диффузии углерода в аустенитно-цементитной матрице во время изменения температуры, и появлением локальных участков, неоднородных по химическому составу.

Экстремальный характер полученных зависимостей можно объяснить формированием пор. По мере удаления от поверхности вглубь металла размер пор уменьшается. Условия меняются на глубине около 0,4 мм. При достижении глубины поверхностного слоя более 0,4 мм размер пор уменьшается. Это замедляет интенсивную диффузию углерода и приводит к появлению максимума на кривых [7].

Имеются косвенные доказательства, что фуллерены влияют на механические свойства стали. Так, например, исследована корреляция между количеством фуллеренов в поверхностном слое и микротвердостью [10].

Результаты испытаний на износ на примере стали 20ХН3А показывают, что технологический режим нитроцементации оказывает существенное влияние на интенсивность изнашивания. На рисунке 1 показана зависимость глубины изношенного слоя от времени на примере термоциклической нитроцементации.

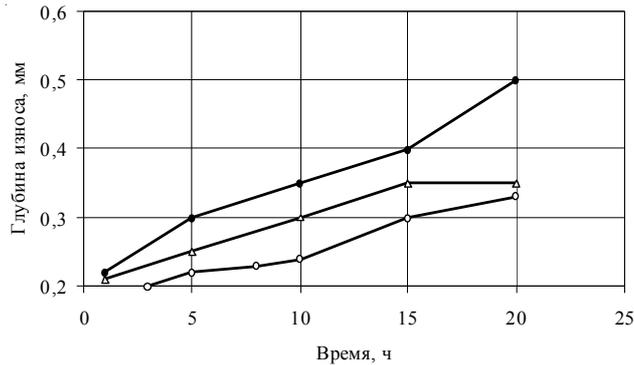


Рис. 1. Зависимость глубины изношенного слоя от времени:

о – девять циклов; Δ – пять циклов; • – изотермическая нитроцементация

Нанокристаллические структуры характеризуются минимальными величинами коэффициентов трения и интенсивности адгезионного изнашивания. Появление этого эффекта можно обосновать повышенной энергией связи углерода и азота с ядрами дислокаций, которые образуют дислокационные примесные атмосферы, закрепляющие дислокации и повышающие уровень прочности материала.

Таким образом, используя теоретические и экспериментальные предпосылки образования фуллеренов в железоуглеродистых сплавах, изложенные выше, можно сформулировать механизм их образования. Можно предположить, при низких скоростях охлаждения возможно фракционирование атомов железа и углерода из-за большого различия в размерах атомов. Любое внедрение атомов углерода в кристаллическую решетку железа энергетически невыгодно, так как это приводит к ее деформации и искажению. Скопления атомов углерода могут привести к образованию не пластинчатого, а замкнутого, в виде фуллеренов, строения.

Сложность идентификации фуллеренов в составе конструкционных материалов заключается в самой методике их извлечения из металлов. В настоящее время перед нами стоит проблема разработки экспресс-методики идентификации фуллеренов, которая сводится к обнаружению корреляции между электромагнитными характеристиками стали и количеством фуллеренов в ней (Фурье-анализ). Если разработать такую методику, то появится возможность получения материалов с высокими механическими и специфическими свойствами без обращения к дорогостоящим методам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние содержания азота на структуру и свойства нитроцементованной стали / В. И. Шапочкин [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2010. – № 9. – С. 12–18.
2. Закирничная, М. М. Исследование фуллеренов в процессе первичной кристаллизации железоуглеродистых сплавов и повторных термических воздействиях : препринт / М. М. Закирничная, О. И. Ткаченко, Д. А. Годовский. – Уфа : Тип. ОАО УМПО, 1999. – 40 с.
3. Закирничная, М. М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях / М. М. Закирничная. – Уфа : Гилем, 2002. – 179 с.
4. Иванова, В. С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение / В. С. Иванова. – М. : Сайнс-Пресс, 2005. – 208 с.
5. Николис, Г. Познание сложного. Введение / Г. Николис, И. Пригожин. – М. : Мир, 1990. – 344 с.
6. О самоподобии фуллеренов, образующегося в структурах продуктов термического испарения графита, шунгита и высокоуглеродистой стали / В. С. Иванова [и др.] // *Перспективные материалы*. – 1998. – № 1. – С. 5–15.
7. Условия образования фуллеренов в углеродистых сплавах на основе железа / И. Р. Кузеев [и др.] // *Башкирский химический журнал*. – 2000. – Т. 7, № 5. – С. 94–96.
8. Фуллеренная модель высокоуглеродистых сплавов на основе железа / И. Р. Кузеев [и др.] // *Изв. РАН. Сер. «Металлы»*. – 1999. – № 1. – С. 74–79.
9. Фуллерены в чугуне / В. С. Иванова [и др.] // *Материаловедение*. – 1998. – № 2. – С. 5–14.
10. Шапочкин, В. И. Нитроцементация в условиях периодического изменения состава атмосферы / В. И. Шапочкин, Л. М. Семенова, Ю. С. Бахрачева // *Материаловедение*. – 2010. – № 8. – С. 52–58.

**EDUCATION OF FULLERENS  
AT NON-STATIONARY NITROCEMENTATION OF STEEL**

*L.M. Semenova, Yu.S. Bakhracheva, E.V. Nikolaeva*

In work education of fullerene is investigated at diffusive introduction of carbon in steel at thermocyclic nitrocementation. It is shown that at non-stationary nitrocementation in system there are the difficult internal processes leading to formation of nanostructure.

**Key words:** *thermocyclic nitrocementation, fullerene, carbon diffusion, dislocations, effects of self-organization and self-similarity.*