

*In the result of the research the area of small contents of fullerene C<sub>60</sub> has been discovered (effect of fullerene homeopathy), where the crystal structure of the construction material is changed, its properties are improving sharply. Enlarging of the addition makes the properties of the material worse. The new types of nanostructuring alloys on the base of nickel and aluminium are made.*

Н. А. СВИДУНОВИЧ, БГТУ

УДК 541.67'142

## ФУЛЛЕРЕНОСОДЕРЖАЩИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИГАТУРЫ

### Фуллерены — общая характеристика

Фуллерены — это новая форма углерода. Своё название они получили в честь архитектора Бакминстера Фуллера, создавшего геодезические дома-куполы из пяти- и шестиугольников.

Фуллерен представляет собой полую внутри высокосимметричную углеродную структуру, замкнутая поверхность которой образована правильными многоугольниками из атомов. Замкнутая молекулярная структура получила название атомного микрокластера. Уже найдены микрокластеры самых различных веществ, в том числе железа и свинца.

Микрокластеры — это новая фаза твёрдого тела с необычными химическими и физическими свойствами. Среди них главным является повышенная реакционная активность. Они легко захватывают атомы других веществ и образуют материалы с принципиально новыми свойствами.

На основе микрокластеров возникла новая стереохимия углеродов, позволяющая целенаправленно создать новые органические молекулы и, следовательно, вещества с заданными формами и свойствами.

В России с 1992 г. осуществляется поисковая программа «Фуллерены и атомные кластеры», результатом которой стало создание наиболее полной из числа известных в мире электронной библиографической базы данных. С 1994 г. в научно-технической программе Миннауки России «Фуллерены и атомные кластеры» принимают участие около ста исследовательских групп из десятка регионов. В США исследование фуллеренов — один из национальных приоритетов в области науки.

Самый распространённый вид микрокластеров — фуллерены. Ещё в начале семидесятых годов их существование независимо друг от друга предсказали советские химики Д. Бочвар и Е. Гальперин и японский физик Е. Осава. В 1985 г. они были обнаружены экспериментально Р. Керлом, Г. Крото и Р. Смолли, а в 1990 г. В. Кречмером и Д. Хаффманом был предложен способ их получе-

ния в макроскопических количествах. С этого момента начался «фуллереновый бум» и поток открытий об их все более удивительных свойствах. В 1996 г. Г. Крото, Р. Смолли и В. Кречмер были удостоены Нобелевской премии по химии [1].

Наиболее известный из фуллеренов C<sub>60</sub> по форме похож на футбольный мяч, сшитый из пяти- и шестиугольников. Обнаружена целая семья фуллеренов — от C<sub>28</sub> до C<sub>240</sub>. Предполагается существование суперфуллеренов — своего рода «молекулярных матрешек» из углеродных слоев.

Поскольку углерод является основным элементом структуры живой материи, открытие его новой формы имеет особое значение и заставляет пересмотреть представления о фундаментальных процессах, происходящих с участием углерода в живой и неживой природе. В то же время их применение означает грядущую технологическую революцию, результаты которой трудно предвидеть.

Активность фуллеренов позволяет применять их в технологических процессах, связанных с выращиванием кристаллов, проведением селективных каталитических превращений и прежде всего с получением совершенно новых материалов с искусственно упорядоченными электронными, магнитными и оптическими свойствами. Это, например, полимерные материалы, обладающие заданной величиной проводимости или магнитными свойствами, новые катализаторы, высокоселективные абсорбенты, новые классы сверхпроводников, полупроводников, магнетиков, сегнетоэлектриков, нелинейных оптических материалов. Реально создание нового материала, который в 200 раз прочнее стали. Фуллерены с характерным размером кластеров около 10 Å могут быть использованы как «нанокирпичики» для создания новых материалов, в том числе для сверхплотной записи информации. Пленки, полученные на основе фуллерена, могут решить проблему загрязнённых поверхностей. Увеличение отражения покрытой фуллереном поверхности при облучении её лазером позволяет делать самолёты практически невидимыми для лазерных радаров. Создаются новые технологии синтеза ал-

мазов и алмазоподобных соединений сверхвысокой твердости.

Одно из очевидных прямых следствий использования фуллеренов — уменьшение размеров, энергоемкости, экологичности самых разнообразных технологических устройств и технологических процессов. Это позволит улучшить характеристики таких устройств, как лазеры, фотопленки, люминофоры, магнитные диски и компьютеры, создать экологически чистые источники тока. Самая поразительная возможность фуллеренов — целенаправленное выращивание химическими методами — в пробирке — микрочипов размером, сопоставимых с нейронами, как основы для компьютеров. В перспективе это означает создание карманных суперкомпьютеров. Одновременно увеличиваются и возможности исследователей, что позволяет предвидеть поток новых открытий и изобретений в любых областях, в том числе и самых неожиданных.

Но очень большие сенсации возможны в области применения фуллеренов в медицине. Самый сенсационный результат — возможность применения производных фуллерена для лечения вирусных заболеваний, вызываемых ВИЧ-инфекцией. Уже есть экспериментальные результаты о воздействии их на вирус ВИЧ при нетоксичности и хорошей переносимости в больших дозах животными. Сегодня основной причиной смертности стал атеросклероз и соответственно большое развитие получило лечение его методом гемосорбции. Поэтому разработка средств для гемосорбции — плазмосорбентов на основе фуллерена стала одним из главных достижений в экспериментальной медицине.

Водородсорбционные свойства недавно открытых углеродных наноструктурных материалов вселяют в души ученых-водородчиков определенный оптимизм. Если высокая водородоемкость этих материалов будет подтверждена, то человечество сделает значительный шаг вперед во многих областях науки и техники. Использование материалов, обладающих высокой водородсорбционной способностью, позволит изменить соотношение автомобилей на улицах в пользу электромобилей, что резко улучшит экологию больших городов.

#### Фуллереносодержащие фазы в чугунах

Следует отметить, что фуллерены и нанотрубки в виде отдельных фаз присутствовали в различных материалах давно. Наши исследования различных типов чугунов (результаты опубликованы ранее [2]) показали, что в сканирующем электронном микроскопе изломов образцов чугунов с шаровидным и вермикулярным графитом наблюдаются фуллереноподобные сфероидальной формы плотные частицы, причем заметно сходство морфологии частиц фуллеренов и фуллереноподобных частиц шаровидного графита в чугу-

не. Еще раньше в 80-х годах, когда ничего не было известно о фуллеренах, авторы [3] разработали методику послойного изучения морфологии поверхности шаровидного графита ионным травлением и наблюдали в растровом электронном микроскопе подобную картинку.

К настоящему времени фуллереноподобные фазы обнаружены в каменном угле, коксе, саже и других материалах. Структурные формы фуллеренов, как оказалось, имеют аналоги и в живой природе. Это — кремниевые скелеты радиолярий — почти полные аналоги  $C_{60}$ .

#### Исследование методами микроскопии, микротвердости и рентгеноструктурного анализа влияния малых добавок фуллерена $C_{60}$ на степень кристалличности и микросостояние полиэтилена и полипропилена

Объектами этого исследования являлись фуллерен, фуллереновая сажа и полимерные материалы с их добавками [4].

В начале работы целью исследования было изучение влияния фуллерена и фуллереносодержащих добавок на изменение свойств полимерных материалов.

Материалом исследования служили порошки фуллерена  $C_{60}$  и фуллереновой сажи; пластины полиэтилена высокого давления (ПЭВД) без добавок; ПЭВД с различным количеством добавок порошков фуллерена и фуллереновой сажи.

Определяли фазовый состав, рентгеновскую степень кристалличности и параметры тонкой структуры, изучали микросостояние поверхности, измеряли микротвердость.

На образце ПЭВД с малой добавкой фуллерена были получены положительные результаты.

Далее с целью проверки воспроизводится ли эффект изменения кристаллической структуры при малой добавке фуллерена исследования были продолжены на образцах: повторно на ПЭВД и полиэтилене низкого давления (ПЭНД), полипропилене (ПП), сополимере этилена с винилацетатом (СЭВА).

Исследование микросостояния проводили в световом микроскопе высокого разрешения, микротвердость измеряли на микротвердомере с автоматическим нагружением, рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3.0 с применением на базе компьютера IBM PC системы автоматизации, включающей в себя все функции управления гониометром и программную часть, содержащую пакет программ по сбору, обработке и анализу полученных данных.

Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры и специфичное определение рентгеновской степени кристалличности полимеров  $C_{кр}$  выполняли с помощью пакета программ, включающих программные средства компьютерной графики для анализа профилей рентгеновских линий.

Рентгеновскую съемку полной рентгенограммы проводили в непрерывном режиме в интервале углов  $2\theta = 8-70^\circ$ .

Выполняли (после удаления дублетной линии  $\text{Ca}_2$ ) разделение линий спектров с аппроксимацией формы «галло» аморфной фазы, прецизионно определяли положение линий (угла  $2\theta$ ), межплоскостные расстояния ( $d$ ) и ширину линий ( $b$ ). По результатам определения положения и ширины линий проведены расчеты размеров кристаллитов ( $D_{\text{эф}}$ , нм) и областей ближнего порядка ( $Z_{\text{эф}}$ , нм). Методом стереологического анализа на анализаторе изображения измерены площади под дифракционными максимумами разделенных линий кристаллической и аморфной фаз. По соотношению площадей интегральной интенсивности линий кристаллической  $I^{\text{кр}}$  и аморфной  $I^{\text{ам}}$  фаз определена степень кристаллическости образцов ПЭВД исходного и с добавками:

$$C_{\text{кр}} = \frac{I^{\text{кр}}}{I^{\text{кр}} + I^{\text{ам}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где

$$I^{\text{кр}} = \sum_i I_i^{\text{кр}} \quad \text{и} \quad I^{\text{ам}} = \sum_i I_i^{\text{ам}}.$$

В результате проведения комплекса исследований получено.

1. Исследование в световом микроскопе пластин ПЭВД в исходном состоянии и с добавками 0,01–1,0% фуллерена показало, что благодаря прозрачности полиэтилена на изображении видно не только микросостояние его поверхности, но и структура полиэтилена по глубине; имеется существенное отличие структуры полиэтилена ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена от полиэтилена исходного и с добавками фуллереновой сажи и 0,1–1,0% фуллерена; структура ПЭВД исходного и с добавками фуллереновой сажи 0,1–1,0% и 1% фуллерена неопределенной формы; добавка 0,1% фуллерена несколько упорядочивает структуру. Структура ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена имеет упорядоченное строение; состоит из равномерно распределенных мелких частиц (образований) разной степени дисперсности.

2. Замеры микротвердости показали, что на поверхности пластин ПЭВД без добавки грани индентора четко видны только в центре отпечатка микротвердости, далее их след теряется, что не позволяет определить величину микротвердости; на поверхности пластин ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена грани индентора четко видны по всему отпечатку, микротвердость на поверхности – 76 МПа; под поверхностной пленкой – 117 МПа, что подтверждает особое состояние новой структуры ПЭВД, образовавшейся в результате добавления 0,01% фуллерена.

3. Рентгенофазовый анализ показал, что рентгенограммы ПЭВД исходного, с добавками фул-

лереновой сажи и 0,1–1,0% фуллерена по виду практически не отличаются – они типичны для аморфно-микрористаллического состояния; рентгенограмма ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена существенно отличается появлением нескольких новых кристаллических пиков.

4. По степени кристаллическости ПЭВД с добавлением 0,01% фуллерена имеет наибольшую степень кристаллическости – 0,51 %, наименьшую ПЭВД с добавлением 1% фуллерена – 0,35%.

5. Размер областей ближнего порядка  $Z_{\text{эф}}$  микрористаллической фазы в ПЭВД без фуллерена в 2 раза больше (21 нм), чем в ПЭВД с добавлением 0,01% фуллерена (10 нм); для сравнения у фуллереновой сажи – 6,45 нм.

6. Размер кристаллитов кристаллической фазы  $D_{\text{эф}}$  в ПЭВД без фуллерена почти в 2 раза меньше (118 нм), чем в ПЭВД с добавлением 0,01% фуллерена (200 нм), что подтверждает его большую степень кристаллическости.

7. Проведенное исследование воспроизводности эффекта изменения кристаллической структуры, полученного в ПЭВД с добавлением 0,01% фуллерена, на других полимерах показало, что:

- на СЭВА добавление 0,01% фуллерена практически не оказывает влияния;
- в ПЭВД без изменения кристаллической структуры повышается степень кристаллическости;
- рентгенограмма полипропилена ПП без добавок по положению линий кристаллической фазы практически совпадает с рентгенограммой ПЭВД с добавкой 0,01% фуллерена;
- при добавлении в ПП 0,01% фуллерена пропадает линия, совпадающая с линией максимума ПЭВД без добавок, в то время как в ПЭВД с 0,01% фуллерена эта линия имеет большую интенсивность.

Таким образом, добавление в ПЭВД 0,01% порошка фуллерена переводит полиэтилен высокого давления в состояние, близкое к полипропилену, но с большей степенью аморфности.

В результате исследования выявлена область малого содержания  $C_{60}$  (эффект нами назван эффектом фуллереновой «гомеопатии»), где изменяется кристаллическая структура полиэтилена, резко улучшаются его свойства. Увеличение добавки ухудшает свойства материала.

Разработана методика ввода фуллереносодержащих материалов в полимерные материалы.

#### Влияние добавок фуллереносодержащей сажи на структуру сплава Al–Cu–C

В 2002 г. проводили исследования влияния фуллереносодержащих материалов на структуру алюминиевых сплавов. Материалы на основе алюминия в последнее время вызывают особый интерес, так как их применение существенно снижает массу изделий и конструкций. Однако, обладая рядом ценных свойств (высокой коррози-

онной стойкостью, усталостной прочностью, низкой температурой плавления, высокой пластичностью), алюминиевые сплавы находят ограниченное применение в узлах трения из-за невысокой контактной прочности, особенно когда контртелом детали из алюминия является деталь из сплава на основе железа.

Из-за высокой склонности к схватыванию со сталью в силу специфики взаимодействия алюминия с железом производство подшипников скольжения из алюминиевых сплавов весьма ограничено.

Применение графита в антифрикционных сплавах на основе алюминия дало новый импульс к разработке и внедрению технологий, направленных на замену дефицитных и дорогостоящих бронз, используемых в парах трения.

Литературные данные о свойствах композиционных материалов на основе алюминия с частицами твердых смазок как перспективных заменителей бронз не позволяют рекомендовать их для тяжело нагруженных условий эксплуатации по причине недостаточной прочности материала, имеющего остаточную пористость. Широкому внедрению таких материалов препятствует их низкая технологичность, особенно сказывающаяся при производстве втулок скольжения.

На основе литейно-деформационных технологий сотрудниками ФТИ НАН Беларуси на Минском моторном заводе был разработан и внедрен технологический процесс производства подшипников скольжения в тяжело нагруженных узлах трения из композиционного материала на основе алюминия с частицами графита (временное сопротивление  $\sigma_p = 160-170$  МПа, твердость НВ 80-85) [5].

Графит в композиционный материал на основе алюминия вводится в виде лигатуры алюминий-графит.

Подшипники скольжения производятся выдавливанием с высокими степенями деформации заготовок, полученных из композиционного материала на основе алюминия с частицами графита.

Было установлено, что оптимальное содержание графита в антифрикционном композите составляет 1,0-1,8%; при этом улучшаются условия приработки подшипника и увеличивается в 3-6 раз износостойкость сплава, срок службы узла трения повышается на 10-15%.

Испытания алюминий-графитовых материалов при циклической подаче смазки показали, что подшипники скольжения, изготовленные с применением литейно-деформационных технологий, имеют более высокую износостойкость, меньший в 2-3 раза коэффициент трения. Все это позволило получать детали для узлов трения со свойствами, аналогичными свойствам антифрикционных бронз.

Учитывая то, что фуллерены являются близкими родственниками графита и в этой связи

наследуют его широко известные антифрикционные свойства, представляется, что в разработанной технологии алюминий-графитовых материалов есть резервы дальнейшего повышения работоспособности подшипников путем замены простого графита фуллереносодержащим материалом.

В качестве материала исследования в 2002 г. были представлены следующие образцы:

серия образцов из сплава Al-Cu для выполнения работ в направлении поиска возможности микролегирования фуллереном алюминиевого материала путем использования фуллереносодержащей сажи.

Использовали фуллереносодержащую сажу двух концентраций: экстрагированную сажу с 1% фуллеренов и экстрагированную сажу с 10% фуллеренов.

Для получения образцов были смешаны порошки Al, Cu и фуллереновой сажи в течение 4 ч в смесителях типа "пьяная бочка". Из полученной шихты семи видов были спрессованы цилиндрики высотой 24 мм и диаметром 36 мм. Эти цилиндрики (брикеты) нагревали до температуры 550°C, выдерживали при температуре 550°C 30 мин (чтобы прореагировали Cu и Al) и прессовали выдавливанием на кривошипном прессе со скоростью осадки 500 мм/с на диаметр 14 мм.

Всего было подготовлено семь образцов, два из которых с содержанием 0,107% фуллерена (образец 2) и 1,07% фуллерена (образец 1) были подробно исследованы.

Для проведения исследования были использованы следующие виды анализов:

- в световом микроскопе высокого разрешения изучали микроструктуру двух образцов Al-Cu-фуллереносодержащая сажа;
- микрошлифы для исследования готовили по стандартной методике, образцы Al-Cu в связи с обычной для Al-сплавов наклепываемостью подвергали электрополировке; однако необычность состояния образцов Al-Cu с введенной по специальной технологии фуллереновой сажей не позволила довести снятие наклепа и удаление риска от шлифования до конца - происходило растворение выделенных по границам зерен фаз и структура искажалась; поэтому для обеспечения возможности исследования состояния структуры и границ зерен образцы не доэлектрополировывали;
- на микротвердомере индентором Виккерса при нагрузке  $P = 25$  г измеряли микротвердость внутри зерен и по структурным составляющим границ зерен образцов Al-Cu с введенной по специальной технологии фуллереновой сажей;
- методом рентгеноструктурного анализа исследовали фазовый состав образцов Al-Cu-фуллереносодержащая сажа. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре общего назначения ДРОН-3,0 в  $\text{CuK}_\alpha$  монохроматизированном

излучении с применением программы «X-RAY» автоматизации рентгеновского фазового анализа [6]; анализ результатов проводили с использованием данных [7–9]; рентгеновскую съемку проводили в непрерывном режиме в интервале углов  $2\theta = 4-126^\circ$  для Al–Cu + фуллереновой сажи.

В результате проведения исследований влияния фуллереносодержащих материалов на структуру и свойства специальных сплавов, проведенных с целью поиска путей разработки Ме-фуллереновых материалов (в том числе с использованием эффекта «фуллереновой гомеопатии»), получено:

1. Изучена микроструктура, определен фазовый состав, замерена микротвердость по структурным составляющим.

2. Выявлены существенные различия в состоянии микроструктуры образцов Al–Cu–фуллереносодержащая сажа (образцы 2 и 1):

- образец 1 (Al–Cu + сажа + 1,07% фуллере-на) рекристаллизован, по границам зерен располагается эвтектика (Al+CuAl<sub>2</sub>), в структурные составляющие эвтектики внедрились частицы сажи и фуллеренов; микротвердость внутри зерен ~840 МПа, по границам зерен в эвтектической фазе с крупными выделениями ~413 МПа, по границам зерен в светло-серой эвтектической фазе с мелкими выделениями ~1200 МПа, по границам зерен с частицами сажи и фуллеренов 1750 МПа (имеются отдельные значения ~2400 МПа); наличие эвтектики свидетельствует об оплавлении образца;

- образец 2 (Al–Cu + сажа + 0,107% фуллере-на) не рекристаллизован, по границам вытянутых в направлении деформации зерен располагаются фазы тонкого зернистого строения светлые, серого и черного цвета, в структурные составляющие которых внедрились частицы сажи, фуллеренов и карбида Al – Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>; микротвердость внутри зерен ~960 МПа, в светло-серой мелкозернистой фазе по краям и границам зерен ~940 МПа, в светло-серой фазе по границам зерен ~1600 МПа, по границам зерен с частицами сажи и фуллеренов 3450 МПа.

В смесях Al:C = 4:3 после механической обработки и нагрева до температур ~850 К (577°C) и выше формируется кристаллический карбид Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. При активации смеси алюминия с небольшим количеством углерода образуются нанокристаллические структуры.

Из приведенного выше следует, что в исследованных образцах с температурой нагрева, близкой к температуре формирования карбида Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, и учитывая экзотермическую способность активированного графита, образование карбида Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> вполне возможно.

Таким образом, наметилась перспектива создания нового класса фуллереносодержащих конструкционных материалов.

## Наноструктурированные лигатуры Ме–С<sub>x</sub>

*Методика подготовки экспериментальных образцов*

Для создания наноструктурированной лигатуры в качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовали порошки карбонильного никеля и чешуйчатого графита в соотношении Ni–10 мас.% С<sub>тp</sub>.

Один состав шихты готовили сухим перемешиванием вручную в течение 1 ч, второй – растиранием шихты в яшмовой ступке также в течение 1 ч с добавлением этилового спирта.

В контейнере высокого давления (рис. 1) из приготовленных смесей прессовали цилиндрические заготовки 1 диаметром 10 мм и высотой 2,2 мм, которые затем устанавливали внутри цилиндрического графитового нагревателя 2, размещенного в осевом отверстии контейнера высокого давления 3. По торцам заготовок располагали торцовые теплоизолирующие заглушки 4, изготовленные из прессованного графитоподобного нитрида бора.

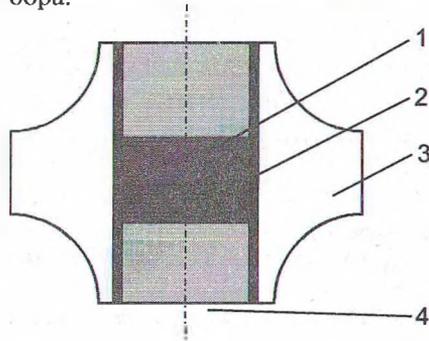


Рис. 1. Вид контейнера высокого давления со спекаемой заготовкой: 1 – заготовка; 2 – трубчатый нагреватель; 3 – контейнер; 4 – теплоизолирующие заглушки

Спекание производили на прессовой установке ДО 138Б усилием 6,3 МН при давлении 5 ГПа и температурах до 800–2000°C. Для спекания использовали устройство высокого давления типа наковальни с углублениями. Контейнер устанавливали в устройство высокого давления и сжимали до необходимого давления. Затем включали ток нагрева. Время спекания составляло до 2 мин, после чего выключали ток нагрева и давление снижалось до атмосферного. Спеченный образец извлекали из контейнера.

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде и рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{P_{ж} P_{в}}{P_{в} - P_{ж}}, \quad (2)$$

где  $\rho_{ж}$  – плотность жидкости;  $P_{в}$ ,  $P_{ж}$  – масса образца на воздухе и в жидкости.

Относительная погрешность определения плотности спеченных образцов составляла не выше 0,2 %. Результаты измерения плотности спеченных образцов приведены в табл. 1 и на рис. 2, 3.

Таблица 1. Зависимость плотности композитов  $C_{np}$  – 90 мас.% Ni от температуры, времени спекания и способа приготовления смеси. Давление спекания 5 ГПа

Температура спекания, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
	сухое перемешивание	перемешивание в спирте
800	6,87	7,05
1000	6,4	6,89
1200	6,65	6,76
1400	7,06	6,9
1600	7,06	6,82
1650	7,12	6,82
$T=2000^{\circ}\text{C}$ , время спекания, ч		
0,5	-	6,94
1,0	-	6,58
1,5	-	6,45
2,0	-	5,9

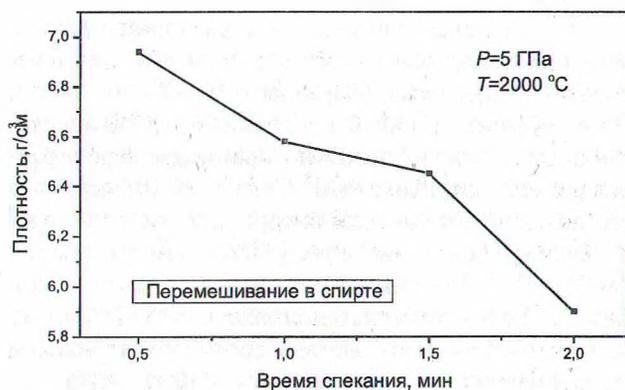
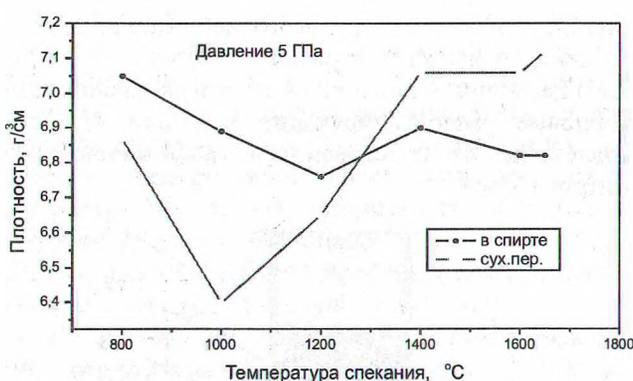


Рис. 2. Зависимость плотности композитов  $C_{np}$  – 90 мас.% Ni от температуры спекания и способа приготовления смеси

Рис. 3. Зависимость плотности композитов  $C_{np}$  – 90 мас.% Ni от времени спекания

Материал исследования, виды анализов, параметры съемки, программы обработки результатов.

Исследование проводили на 18 образцах

трех технологических серий на подготовленном оборудовании по описанной выше технологии (табл. 2).

Таблица 2. Состояние и технологические варианты исследованных образцов на основе Ni-C

Номер образца	Исследуемые образцы	Параметры технологии			
		$T_{сп}$ , °C	$t_n$ , с	$W$	$P$ , ГПа
Серия 1 – сухое перемешивание					
1	НГ-1	1200	60	3,2	5
2	НГ-2	800	120	2,8	5
3	НГ-3	1000	120	3,0	5
4	НГ-4	1200	120	3,2	5
5	НГ-5	1400	120		5
6	НГ-6	1600	120		5
7	НГ-7	1650	120	3,7	5
Серия 2 – перемешивание в спирте					
1	НГ-8	800	120	2,8	5
2	НГ-9	1000	120	3,0	5
3	НГ-10	1200	120	3,2	5
4	НГ-11	1400	120	3,4	5
5	НГ-12	1600	120	3,6	5
6	НГ-13	1650	120	3,7	5
Серия 3 – перемешивание в спирте					
3	НГ-14	2000	30	4,0	5
4	НГ-15	2000	60	4,0	5
5	НГ-16	2000	90	4,0	5
6	НГ-17	2000	120	4,0	5
18	НГ-18 – исходный, спрессованная смесь Ni-10 мас.% $C_{np}$				5

Для проведения исследования были использованы следующие виды анализов:

- в световых микроскопах высокого разрешения Polyvar и Mef-3 (фирма Reichert-Jung, Австрия) исследовали микроструктуру с прицельной подробной съемкой частиц графита;
- микростроение части образцов исследовали без шлифования и травления;
- микрошлифы для исследования готовили по стандартной методике, образцы изучали до и после травления; для выявления тонкой структуры никелевой основы использовали реактив Марбле;
- твердость части образцов исследовали методом замера микротвердости при нагрузке 500 Н;
- морфологию поверхности образцов и строение выделений графита изучали в сканирующем электронном микроскопе CamScan (фирма Cambridge Instruments, Англия); при этом удалось выявить морфологию шаровидного графита;
- методом рентгеноструктурного анализа исследовали фазовый состав.

Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре общего назначения ДРОН-3,0 в  $\text{CuK}_\alpha$  монохроматизированном излучении с применением программы «X-RAY» автоматизации рентгеновского фазового анализа [6]; анализ результатов проводили с использованием данных [10] и пакета программ анализа параметров тонкой структуры Gog [11].

Рентгеновскую съемку для проведения фазового анализа проводили в непрерывном режиме в интервале углов  $2\theta = 4-100^\circ$  с учетом идентификации фуллеренов, основные линии которых находятся на малых углах.

Рентгеновскую съемку для оценки параметров тонкой структуры и прецизионного выделения линий Dimond проводили в сканирующем режиме в интервале углов  $2\theta = 40-48^\circ, 135-145, 146-160^\circ$ .

На основе элементного состава образцов Ni, C и возможного образования фуллеренов был выполнен поиск возможных в этих системах фаз в базе данных «PDF-2.dat» картотеки JCPDS [10] и данных авторов [10, 11] по фуллеренам;

на основе поиска были отобраны карточки из картотек JCPDS [10] и данных авторов [6, 11], из которых была создана отдельная база данных «c\_baseNi.new» — 77 эталонов, содержащих все модификации C,  $\text{C}_8$ ,  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ , Ni,  $\text{NiC}_x$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_4\text{C}$ ;

для обеспечения возможности проведения полуколичественного фазового анализа в соответствии с молекулярным составом в базу данных вводили массовые коэффициенты поглощения, определявшиеся для каждой фазы с использованием программы «XRAY» [6];

созданную базу данных с введенными массовыми коэффициентами поглощения использо-

вали при идентификации фазового состава исследуемых образцов.

Результаты съемки и идентификации фазового состава исследованных образцов приведены в видах: записи параметров рентгенографирувания; графического изображения дифрактограмм с отмеченными пиками основных идентифицированных фаз; полной таблицы данных ( $2\theta$ ,  $I_{\text{ин}}$ ,  $I_{\text{макс}}$ ,  $\beta$ ,  $d$ ,  $I_{\text{отн}}$ ); результатов идентификации фазового состава в виде перечня фаз (с номера карточек JCPDS или ссылки на авторов статей) и пар числовых значений, указывающих на содержание фазы в образце, мас.%, среди выбранных фаз (первая пара цифр), возможных фаз данного спектра (вторая пара цифр — в скобках); записи графических штрихдиаграмм «исследованный образец — карточка ASTM или JCPDS» и тех же пар числовых значений для каждой идентифицированной фазы.

#### *Результаты исследования микроструктуры*

В образце  $16 T_{\text{от}}=2000^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{от}}=90$  с. На рис. 4 сферическая фаза черного цвета размером до 5 мкм подобна шаровидному графиту, распределена она в Ni-основе по всему образцу и видна даже после слабого травления, выявлены целые участки округлой формы, где колонии пластинчатого графита отсутствуют, в них содержится только подобная шаровидному графиту фаза; выделения дисперсной фазы выявляются после глубокого травления в световом микроскопе (рис. 5) и особенно хорошо видны при исследовании в сканирующем электронном микроскопе (рис. 6), для выделений такой фазы характерен упрочняющий эффект.

#### *Результаты исследования фазового состава*

Качественный анализ совмещенных дифрактограмм образцов Ni-C после различных технологических вариантов спекания показывает, что по основным линиям все они идентичны, т.е. фазовый состав всех образцов одинаковый: они содержат графит и Ni.

Для идентификации возможного присутствия алмаза было проведено прецизионное разделение линий с использованием пакета программ анализа параметров тонкой структуры Gog. Результаты анализа приведены на рис. 7. Из рисунка видно, что линии алмаза присутствуют в дифракционном спектре, по интенсивности они могут соответствовать содержанию алмаза до 5%. Однако это требует дополнительного отдельного исследования со съемкой в сканирующем режиме и шагом  $0,01-0,05^\circ$  всех линий алмаза с последующим их разделением, а также параллельного анализа другими методами идентификации алмаза.

Фуллерены в образцах не обнаружены. Возможно образование фазы  $\text{Ni}_3\text{C}$  или  $\text{Ni}_4\text{C}$ .

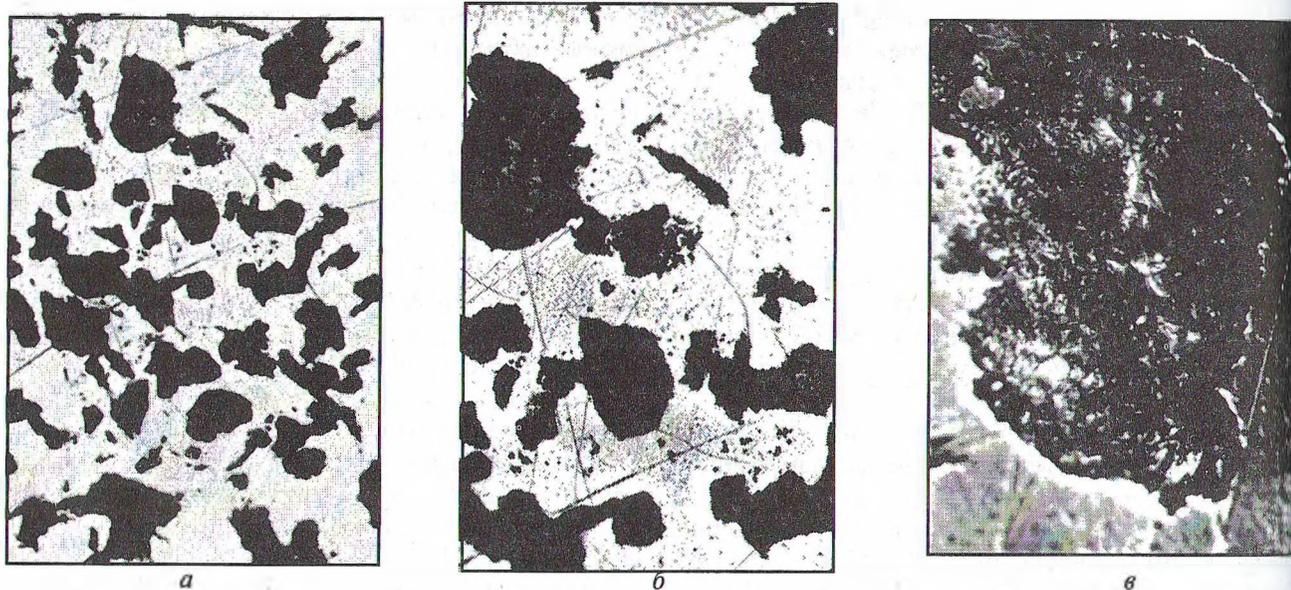


Рис. 4. Микростроение поверхности образца 16 Ni-C,  $T_{\text{сн}}=2000^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{сн}}=90$  с: а-в – микрошлиф, без травления; а.  $\times 100$ ; б.  $\times 200$ ; в.  $\times 500$



Рис. 5. Микроструктура образца 16 Ni-C,  $T_{\text{сн}}=2000^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{сн}}=90$  с, после травления.  $\times 500$

*Результаты рентгеновского исследования нанокристалличности*

Исходя из представлений о структуре нанокристаллических материалов, базирующихся на результатах рентгеновского изучения параметров решетки, внутренних напряжений, атомных смещений, на основании проведенного исследования параметров тонкой структуры образца 16 (рис. 7) и анализа дифрактограмм всех образцов можно сделать вывод о том, что в результате применения технологии высокого давления в образце наблюдаются увеличение ширины дифракцион-

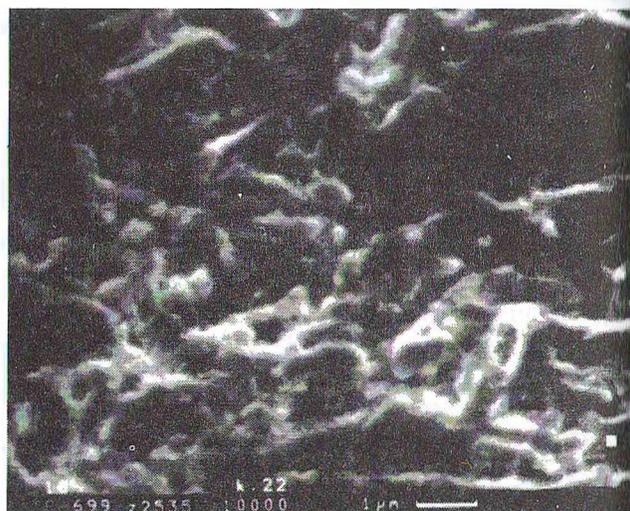


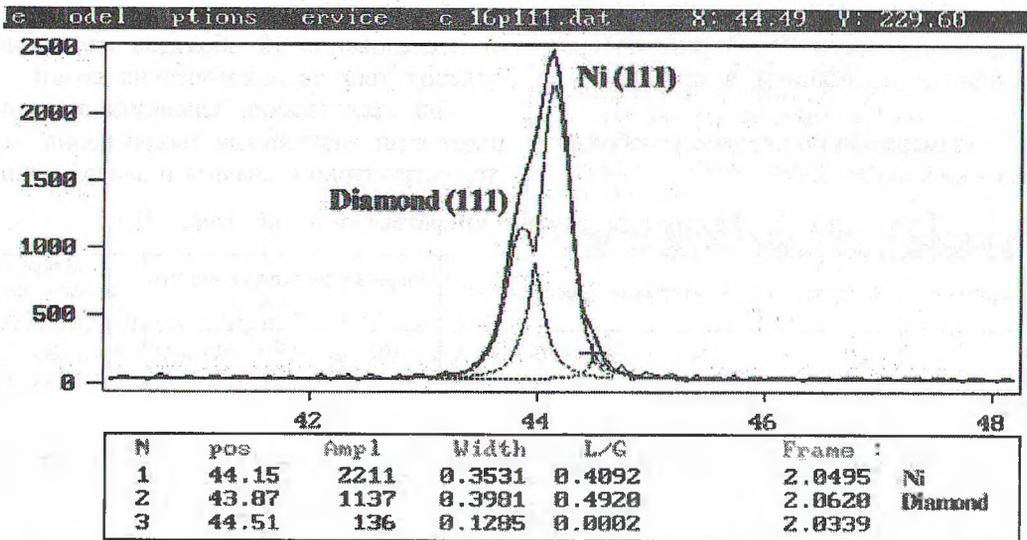
Рис. 6. Структура в SEM SemScan образца 16 Ni-C,  $T_{\text{сн}}=2000^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{сн}}=90$  с, после травления.  $\times 10\ 000$

ных отражений Ni, изменение их формы и смещение положения.

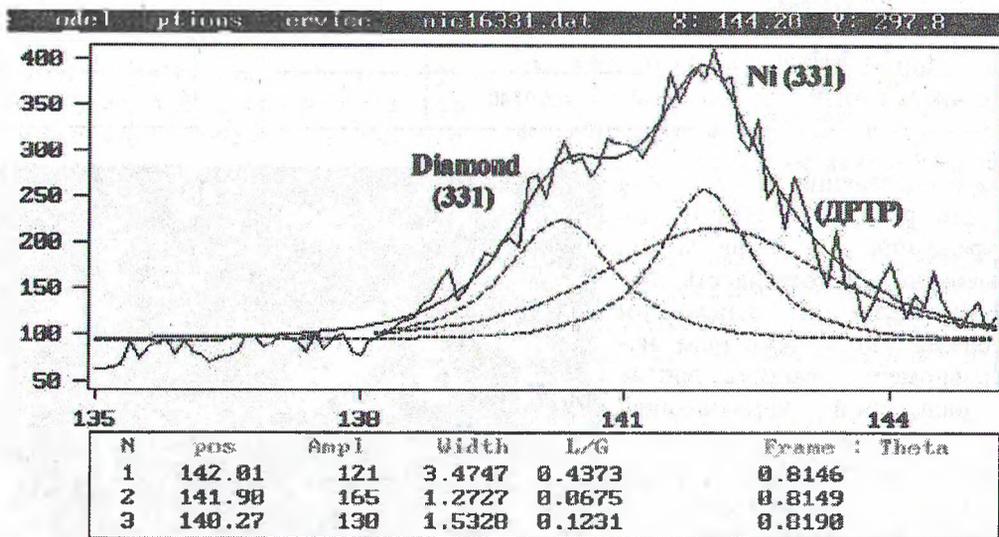
Вместе с полученными данными о дисперсном строении фаз в Ni-основе такие результаты исследования параметров тонкой структуры позволяют сделать вывод о том, что в образце 16 получена наноструктурированная лигатура Ni-C.

*Результаты исследования микротвердости*

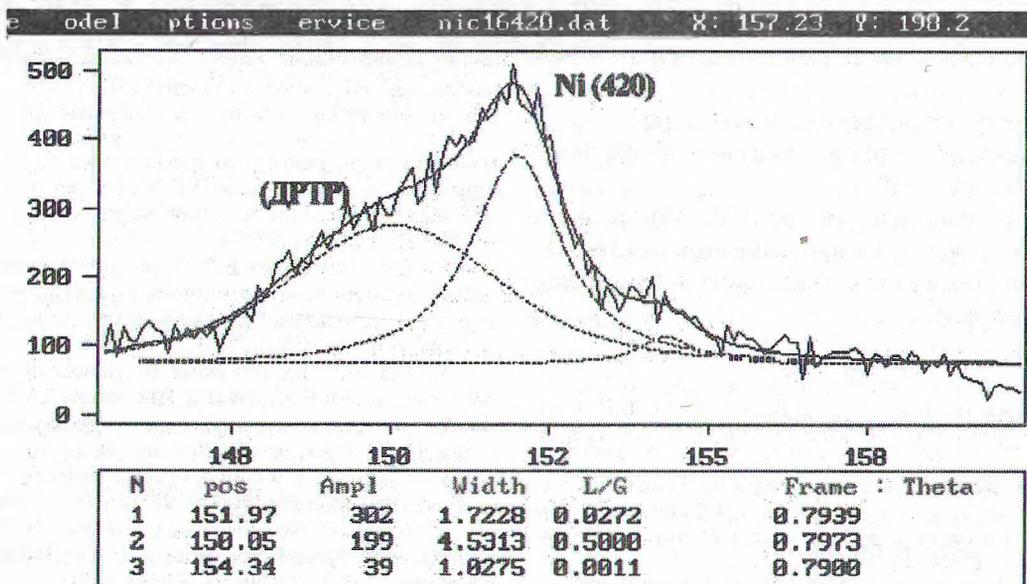
Из анализа полученных замеров видно, что микротвердость графита в виде колоний пластинчатого графита в образцах всех серий практически не изменяется и находится в пределах 100–400 МПа. Получено повышение микротвердости в преобразованном структурно графите – мелкозернистые выделения измельченного, темного графита, на них удалось получить повышенное значение микротвердости до 1100 МПа.



a



b



6

Рис. 7. Дифрактограммы линий (111) Ni и алмаза образца 16 Ni-C,  $T_{\text{ан}}=2000^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{ан}}=90$  с

В Ni-основе образца 16 в серии 3 получено повышение микротвердости ~ в 3 раза по сравнению с исходным состоянием в прессованном образце 18.

Результаты замера микротвердости образцов Ni-C приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты замера микротвердости образцов Ni-C

Номер образца	Нагрузка P, Н	Номер замера	Микротвердость основы Ni-C		Микротвердость пластинчатого графита		Микротвердость измельченного, темного графита	
			$d_{отп}$ , мкм	$H_m$ , МПа	$d_{отп}$ , мкм	$H_m$ , МПа	$d_{отп}$ , мкм	$H_m$ , МПа
НГ-18-1 Исходный	500	Среднее значение		822		85		
НГ-18-2 Исходный	500	Среднее значение		699		285		
НГ-7	500	Среднее значение		2016		110		
НГ-13	500	Среднее значение		2599		392		
НГ-16	500	Среднее значение		2540		284		1100

В результате проведения исследования установлено, что в серии 3 образец 16, микроструктура которого показана на рис. 8, имеет высокую микротвердость Ni-основы (в 3 раза выше, чем в исходном состоянии образец 18); в Ni-основе наблюдаются равномерно распределенные выделения дисперсной упрочняющей фазы; в Ni-основе наблюдаются равномерно распределенные выделения сферической фазы черного цвета размером до 5 мкм, подобной шаровидному графиту.

Такое состояние структуры позволяет сделать вывод о том, что в образце 16 получена наноструктурированная лигатура Ni-C.

Рентгеноструктурным анализом в образце установлено наличие алмазоподобной фазы в количестве до 3-5%.

Наноструктурированная лигатура может быть использована в качестве присадки при изготовлении сплавов различного назначения с повышенными свойствами.

### Литература

- Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П. и др. Фуллерены – основа материалов будущего. Киев: Изд-во АДЕФ, 2001.
- Свидинович Н.А., Окатова Г. П., Прудникова Е.И., Писаренко Л.З., Куис Д.В. Фуллереноподобные фазы в чугунах различных типов // Литье и металлургия. 2003. №3. С. 43-49.
- Чень Си-шень, Ван Зу-лунь, Суи-шен И. и др. Изучение строения шаровидного графита чугуна // Chin. Mech. Eng. 1982. Vol.18. N 1.
- Окатова Г.П., Свидинович Н.А. Исследование методами микроскопии, микротвердости и рентгеноструктурного анализа влияния малых добавок фуллерена C<sub>60</sub> на сте-

Таким образом, были проведены подготовки и исследование 18 образцов на основе никель-углерод трех технологических серий.

Для исследования использованы световая и сканирующая электронная микроскопия, методы рентгеноструктурного анализа и замера микротвердости.

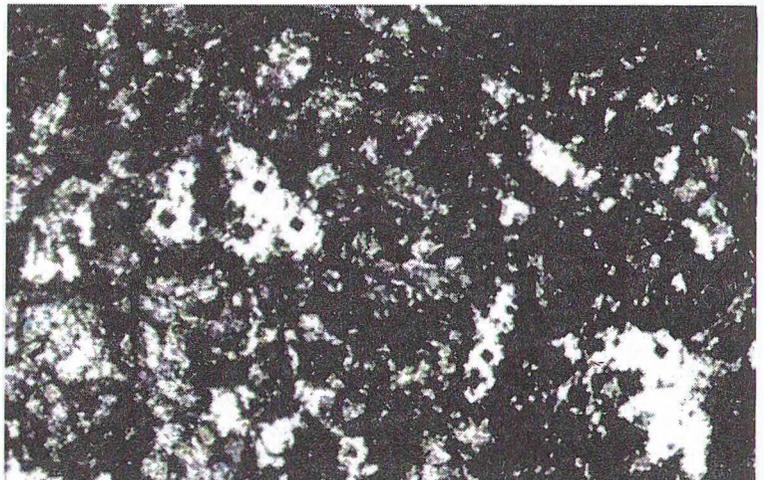


Рис. 8. Микростроение поверхности исходного образца Ni-C с отпечатками микротвердости без шлифования. x100

пень кристалличности и микросостояние полиэтилена и полипропилена // Материалы VII Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов». Украина, 16-22 сентября 2001 г.

- Овчинников В.В. Разработка и исследование процессов получения композиционных антифрикционных материалов с использованием стружечных отходов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Мн., 2001.
- Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии ДРОН. Программа X-Ray, версия 2.0. М.: МГУ, 1995.
- Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии ДРОН. Программа X-Ray, версия 2.1. М., МГУ, 2001.
- Программный комплекс качественного и количественного рентгенофазового анализа «PDWIN». С.-Петербург, 1977.
- Joseph C. Scanlon and Lawrence B. Ebert. X-ray Diffraction Study of Fullerene Soot // The Journal of Physical Chemistry. 1993. V. 97. No. 28. P 7138-7140.
- The PDF-2 database. Program PCPDFWIN Version 2.02. JCPDS-International Center for Diffraction Data. 1999.
- Протасова Н.А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1994.