

ПОЛИМЕРЫ И КЕРАМИКА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ

Э.М. Шпилевский

Институт тепло- и массообмена им. А.А. Лыкова НАН Беларуси

Введение

Фуллерены являются уникальными углеродными наночастицами. С их открытием в конце прошлого века материаловеды получили принципиально новые инструменты для конструирования материалов и структур и управления их свойствами. За короткое время появились тысячи публикаций как по методам синтеза фуллеренов, так и их использованию в разработке новых материалов [1, 2].

Фуллерены получали на разработанном с участием автора технологическом комплексе, базирующемся на использовании в качестве сырья спектрально чистого графита и принципе электродугового разряда [3]. Изготавливались и исследовались структуры: фуллерита C_{60} , $Al_2O_3-C_{60}$, полиэтилен высокого давления (ПЭВД)- C_{60} . Пленки с различной концентрацией фуллеренов, осажденные в вакууме (или высаженные из раствора) на подложку из монокристаллического или окисленного кремния, стекла, титана, поваренной соли, исследовались методами рентгенографии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, а так же механических и триботехнических испытаний.

Фуллерены и фуллериты

Большое число разнообразных соединений углерода обусловлено способностью атомов углерода изменять состояния своих внешних электронов. Четыре внешних электрона углерода не одинаковы — они соответствуют различным орбиталям; два электрона не спарены. В связанном (валентном) состоянии один из электронов $2s$ переходит на p -орбиталь (для этого понадобится около 96 ккал/моль) так, что состояние атома может быть выражено: $1s^2 2s^1 2p^3$. В результате получим атом с тремя $2p$ и одним $2s$ -электронами. Возможны несколько типов гибридизации: sp , sp^2 и sp^3 . При гибридизации типа sp смешиваются атомные орбитали s и p .

Тип гибридизации внешних электронов определяет структурную форму аллотропного соединения углерода. Для получения той или другой аллотропной формы углерода важно создать соответствующие состояния валентных электронов.

Известны [1] несколько типов фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{84} , при конденсации которых формируются полупроводниковые кристаллы с разными кристаллографическими решетками. Представленные в данной статье результаты получены на пленках фуллерита C_{60} или пленках веществ, содержащих фуллерены C_{60} .

Установлена способность фуллерита C_{60} полимеризоваться при повышенных температурах и давлениях, а также при воздействии излучений. Показано, что механические свойства фуллерита C_{60} нелинейно зависят от температуры, нанотвердость фуллеритовой пленки, осажденной на неподогреваемую подложку из окисленного кремния, составляет 0,8 ГПа.

Полученные в вакууме пленки фуллерита C_{60} имели поликристаллическую структуру с характерным размером зёрен 80–100 нм. На рис. 1 приведена структура поверхности пленки фуллерита C_{60} , сформированной на кремнии при 160 °С.

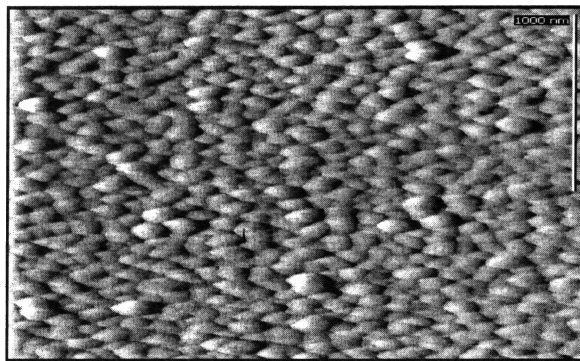


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности пленки фуллерита C_{60} , сформированной на кремнии при 160 °С

Фуллерены в полимерах

Полученные в последние годы фуллеренсодержащие полимеры можно разделить условно на четыре типа: звёздообразные (у таких полимеров молекула фуллерена выполняет роль ядра, к которому присоединены линейные цепочки матрицы); «жемчужное ожерелье» (такие полимеры содержат молекулы фуллерена в основной цепи); «браслет с подвесками» (такие полимеры содержат молекулы фуллерена в боковых заместителях и являются, разновидностью гребнеобразных полимеров); «нерегулярная сетка» (в таких полиме-

рах содержащие молекулы фуллерена цепочки замкнуты). Физико-механические свойства композитов, сформированных из растворов, определяли на разрывной машине «Инстрон» при скорости движения подвижных захватов 60 мм/мин. Деформационно-прочностные характеристики наполненных полимеров приведены в табл. 1 и 2.

Изменением состава композиционного мате-

способность сами структурироваться в полимерной матрице.

Фуллерены в керамиках. Модифицирование керамик фуллеренами приводит к увеличению износостойкости и снижению коэффициента трения. Кроме того, происходит коренное изменение характера изнашивания: увеличивается несущая способность более чем в четыре раза, износ по-

Таблица 1

Физико-механические свойства композита ПЭВД+С₆₀

Массовая доля С ₆₀ , %	Предел упругости при растяжении, σ_v , МПа	Прочность при разрыве, σ_p , МПа	Относительное удлинение при пределе упругости, ϵ_v , %	Модуль упругости, Е, МПа
0,0	5,2	8,8	4,1	131
0,01	7,4	10,1	5,0	147
0,05	6,6	10,6	4,1	166
0,1	5,2	9,0	3,6	147
0,25	6,0	9,4	5,6	113

Таблица 2

Значения коэффициентов трения ПЭВД, модифицированного различными методами (нагрузка — 13 кПа, путь трения — 120–130 м)

Метод модифицирования и наполнитель	Время процесса, ч	Коэффициент трения	
		без отжига	с отжигом
Исходный ПЭВД	-	0,66	0,55
Пропитка (Ф)	0,5	0,55	0,44
	1	0,42	0,40
	24	0,57	0,44
Электролитическое осаждение (УНТ)	0,25	0,59	0,53

риала на основе полимера и углеродных наночастиц можно управлять его свойствами. При этом все получаемые материалы имеют низкую плотность и повышенную температурную устойчивость. Допирование полимерного материала фуллеренами и фуллереноподобными частицами приводит к значительному повышению прочности материала, снижению коэффициента трения, изменению упругих характеристик и других свойств материала. Свойства полимеров в большой степени зависят от долевого содержания фуллеренов. В области невысоких концентраций взаимодействие поверхности фуллеренов с полимерными молекулами происходит повышение эффективной плотности полимера. Связи макромолекул с поверхностью частиц можно рассматривать как дополнительные узлы пространственной структуры.

Наполнитель влияет на условия надмолекулярного структурообразования матрицы, изменяя состояние полимера на поверхности наполнителя. Кроме того, фуллереновые кластеры проявляют

крытий уменьшается многократно [4].

В настоящей работе исследовались триботехнические характеристики оксидокерамики Al₂O₃ с различной массовой долей введенных в поверхностный слой фуллеренов С₆₀. На рис. 2 приведены зависимости износа стали 65 Г от пути трения по оксидокерамике с различной концентрацией в ней фуллеренов.

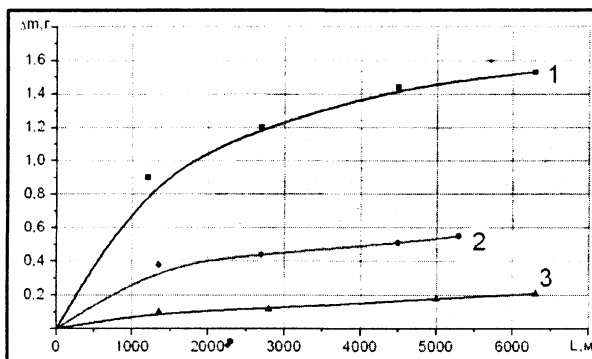


Рис. 2. Зависимость износа стали 65 Г от пути трения по оксидокерамике с различной концентрацией в ней фуллеренов: 1 — без наполнения фуллереном С₆₀, 2 — 0,45 мг/см², 3 — 0,15 мг/см²

В нашем случае введение фуллеренов в керамику с концентрацией $0,15 \text{ мг/см}^2$ сопровождается уменьшением коэффициента трения в 1,5 раза, износа стали — в 8 раз и существенной интенсификацией стадии приработки.

Повышение концентрации фуллеренов до $0,45 \text{ мг/см}^2$ приводит к дальнейшему снижению коэффициента трения (до 2 раз), более интенсивному выглаживанию контактирующих поверхностей. При этом менее выражен эффект повышения износостойкости стали (в 3 раза).

Рисунок 3 иллюстрирует виды микроструктуры поверхностей пар трения покрытие–сталь для немодифицированных и модифицированных C_{60} оксидокерамических покрытий.

включающих C_{60} , объясняется формированием на поверхности покрытия тонкой плёнки с дисперсной структурой, которая предотвращает перенос материала контртела на испытываемую поверхность [5].

Таким образом, полученные данные показывают, что фуллерены C_{60} , включенные в керамику, приводят к значительному повышению ее триботехнических характеристик. При этом воздействие этих углеродных наночастиц на коэффициент трения трибопары и изнашивание определяется концентрацией фуллеренов в керамической матрице.

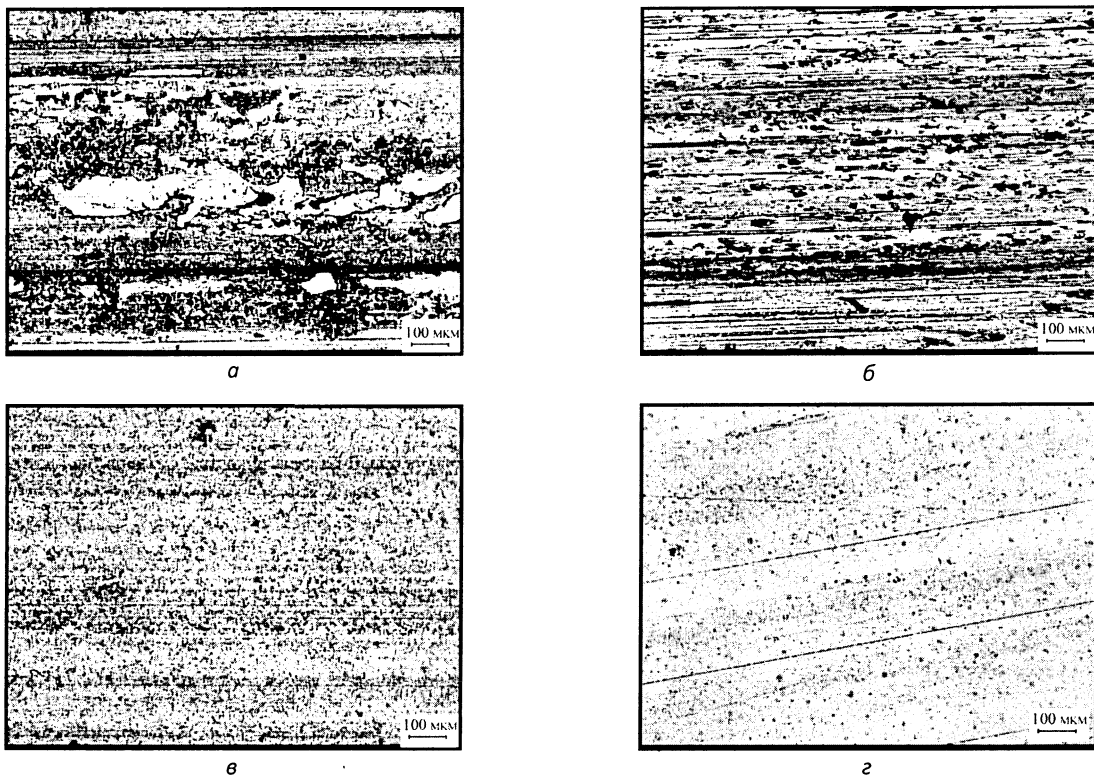


Рис. 3. Микроструктура поверхностей пар трения покрытие–сталь: а — немодифицированное покрытие; в — покрытие, модифицированное C_{60} ; б, г — контртела из стали

При включении в оксидокерамику фуллеренов наблюдается значительное снижение износа стали (примерно в 8 раз при концентрации C_{60} $0,15 \text{ мг/см}^2$ и в 3 раза — для $0,45 \text{ мг/см}^2$). При этом среднее значение интенсивности изнашивания на установившейся стадии в первом случае составляет $I=2,0 \cdot 10^{-5}$, во втором — $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ мг/м}$. Следует при этом заметить, что при исследованных режимах испытаний износ оксидокерамики не зарегистрирован.

Улучшение триботехнических свойств керамик,

Заключение

Фуллерены при их введении в матрицы различных веществ вызывают их существенные изменения структуры и свойств. Во многих случаях фуллерены выступают не только как компоненты композиционных материалов, но и как реагенты химических реакций в получении новых веществ. Спектр применения фуллеренсодержащих материалов широк — это уникальные покрытия, оптоэлектронные устройства, биомедицинские изделия (эндопротезы, контейнеры для адресной дос-

тавки лекарственных препаратов в организме, молекулярные фильтры, мембраны, лекарственные препараты). Однако массового применения фуллеренов и материалов на их основе в изделиях новой техники пока не наблюдается. Промышленность не готова к внедрению изделий, содержащих УНЧ, так как эти материалы дороги, не сертифицированы а отсутствие спроса со стороны промышленности сдерживает разработки про-

мышленных методов производства. К настоящему времени всё же определился ряд направлений, в которых содержащие фуллерены материалы уже сегодня могут выдерживать конкуренцию не только по качеству, а и по стоимости. Это активные элементы сенсоров, устройства нанoeлектроники, нано- и микромеханики (и электромеханики), покрытия (в том числе, биомедицинского назначения).

Литература

1. Трефилов В. И., Щур Д. В., Тарасов Б. П. и др. Фуллерены — основа материалов будущего. Киев: АДЕФ, 2001. — 148 с.
2. Сидоров Л.Н., Юровская М.А. Фуллерены. М.: МГУ, 2004. — 688 с.
3. Дрозд А.С., Матюшков В.Е., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М. Дуговая установка для производства фуллереносодержащего продукта // Фуллерены и фуллереносодержащие материалы: Сб. науч. тр.— Минск: УП «Технопринт», 2001. — С. 143–149.
4. Углеродные наноструктуры. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2006. 381 с
5. Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Комарова В.И., Комаров А.И., Жорник В.И. Структура и трибологические свойства модифицированной фуллеренами оксидокерамики. // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Минск: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2005. — С 15–21.

СТРУКТУРА И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕНСИВНО ДЕФОРМИРОВАННОГО СПЛАВА Zr-Nb, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ АЗОТА

Белый А.В.¹, Кононов А.Г.², Кукареко В.А.²

¹ Физико-технический институт НАН Беларуси

² Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси

Введение

В настоящее время благодаря высокой коррозионной стойкости и биосовместимости с тканями живых организмов сплавы на основе циркония рассматриваются в качестве перспективных материалов для медицинских имплантатов. Тем не менее, проблема повышения прочностных и триботехнических свойств циркониевых сплавов при сохранении ими биологической инертности и коррозионной стойкости весьма актуальна. Эффективным способом повышения прочностных характеристик металлических материалов является их интенсивное пластическое деформирование методом равноканального углового прессования (РКУП) [1, 2]. Одной из перспективных технологий повышения триботехнических и антикоррозионных характеристик металлических материалов является ионно-лучевое азотирование [3].

Целью данной работы являлось изучение струк-

турно-фазового состояния и триботехнических свойств сплава Zr-Nb, подвергнутого комбинированной обработке, включающей пластическое деформирование методом РКУП и ионно-лучевому азотированию при различных режимах.

Методика эксперимента

В качестве материала для исследования выбран сплав Zr-2,5%Nb (Zr-97,25; Nb-2,7; Fe-0,05 вес). Интенсивное пластическое деформирование проводилось методом РКУП по технологии, разработанной в Физико-техническом институте НАН Беларуси. Число проходов РКУП деформации равнялось 4. Степень накопленной логарифмической деформации сплава Zr-Nb после РКУП составляла $e=2,1$.

Ионно-лучевая обработка азотом проводилась в ФТИ НАН Беларуси на установке УВН-2М, оснащенной источником с замкнутым дрейфом электронов [4]. Имплантация проводилась при