

# МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шпилевский Э.М., Жданок С.А.,  
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси

*Апробированы различные методы формирования металл-фуллереновых материалов: из совмещенных атомно-молекулярных потоков в электрическом дуговом разряде, гальваническим и металлургическим методами, методами термического отжига, порошковой металлургии и ударно-волнового динамического нагружения. Показано, что фуллерены структурируют металлическую матрицу, придавая материалу новые свойства, для некоторых долевых составов металла и фуллеренов обнаружены упорядоченные устойчивые фазы  $Me_xC_{60}$ .*

## Введение

Фуллерены и углеродные нанотрубки (УНТ) являются уникальными углеродными наночастицами (УНЧ) [1, 2]. С их открытием в конце прошлого века материаловеды получили принципиально новые инструменты для конструирования материалов и структур и управления их свойствами. В настоящей работе апробированы различные методы конструирования металл-фуллереновых материалов: из совмещенных атомно-молекулярных потоков, в электрическом дуговом разряде, гальваническим и металлургическим методами, методами термического отжига, порошковой металлургии и ударно-волнового динамического нагружения.

## 1. Металл-фуллереновые материалы, сформированные из совмещенных атомно-молекулярных потоков

Формирование металл-фуллереновых материалов из совмещенного атомно-молекулярного потока в вакууме осуществляется в три стадии:

- 1) деструкция исходных веществ;
- 2) доставка строительных компонентов к подложке;
- 3) структурирование плёнки на подложке.

Поскольку фуллерены начинают сублимировать при температурах ниже 700 К, а температуры испарения металлов составляют, как правило, более 1200 К для получения совмещенных атомно-молекулярных потоков использовали два испарителя.

Необходимая концентрация фуллеренов в плёнке обеспечивалась поддержанием определенного соотношения скоростей поступления фуллерена и металла. Плотности потока молекул фуллерена и атомов металлов определялись с помощью экспериментально построенных номограмм температурной зависимости скоростей испарения металлов и фуллеренов.

Проведённые нами исследования показывают, что добавление молекул  $C_{60}$  в металлы даже в небольших концентрациях уменьшает размер структурных элементов до нанометровых, что может быть использовано для получения наноструктурированных материалов, обладающих рядом уникальных свойств.

Для систем  $Cu-C_{60}$  и  $Sn-C_{60}$  при некоторых соотношениях числа молекул  $C_{60}$  и числа атомов металла на дифрактограммах наблюдаются рефлексы, которые не принадлежат ни металлу, ни фуллериту. На рис. 1 приведена рентгеновская дифрактограмма для сплава  $Cu+40\% C_{60}$ , на которой знаком «х» обозначены дифракционные максимумы, не принадлежащие ни меди, ни фуллериту.

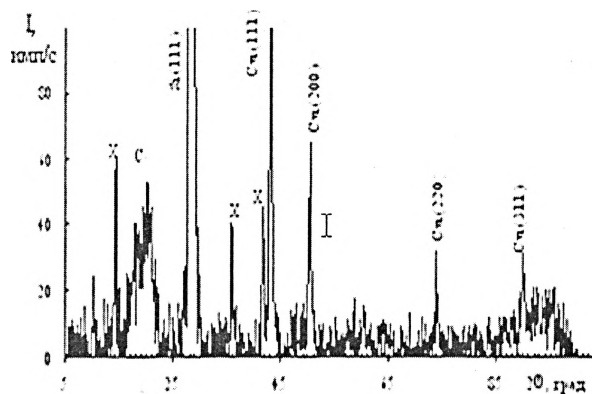


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма сплава  $Cu+40$  мас. %  $C_{60}$

Структура фуллерен-оловянных сплавов зависит от концентрации фуллеренов. Химическое взаимодействие атомов олова с молекулами фуллеренов  $C_{60}$  и образование фуллеритов  $Sn_xC_{60}$  обнаружено при совместной конденсации олова и фуллеренов. Штриховые рентгенограммы фуллерита, олова и их сплавов, приведенные на рис. 2 демонстрируют этот экспериментальный факт.

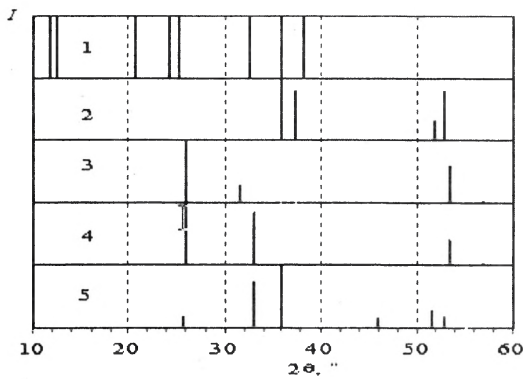


Рис. 2. Штриховые рентгенограммы фуллерита, олова и их сплавов: 1 —  $C_{60}$ ; 2 — Sn; 3 — Sn + 8,9%  $C_{60}$ ; 4 — Sn + 10,5%  $C_{60}$ ; 5 — Sn + 18,5%  $C_{60}$

Как следует из штриховых рентгенограмм, для некоторых концентрационных составов обнаруживаются дополнительные линии с  $2\theta = 25,8^\circ, 33,2^\circ, 46,0^\circ$ , несвойственные ни металлу, ни фуллериту, что указывает на наличие упорядоченных структур. (Подчеркнём, что химическое взаимодействие между атомами как меди, так и олова с атомами или молекулами углерода никем не наблюдалось, а растворимость атомов углерода в решётках меди и олова очень мала [3]).

Металл-фуллереновые пленки при некоторых долевых соотношениях атомов металла и молекул  $C_{60}$  структурно представляют собой систему электропроводящих частиц металла, разделенных небольшими промежутками из диэлектрических наночастиц. Электрически такие структуры эквивалентны серии подключенных конденсаторов и, следовательно, их полное сопротивление должно уменьшаться при увеличении частоты переменного тока. На рис. 3 представлены типичные частотные зависимости относительного изменения полного электрического сопротивления металл-фуллереновых плёнок.

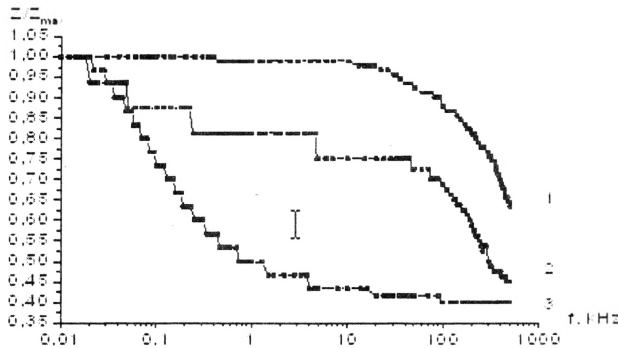


Рис. 3. Зависимость изменения полного электро-сопротивления титан-фуллереновых плёнок от частоты переменного тока: 1 — 2,0 мас.%  $C_{60}$ ; 2 — 5,3 мас.%  $C_{60}$ ; и 3 — 12,0 мас.%  $C_{60}$

Увеличение доли фуллеритовых наночастиц в металл-фуллереновой структуре для переменного тока влечёт за собой изменение значения, как емкостной, так и резистивной составляющих электросопротивления. Это изменение приводит к сдвигу минимума сопротивления в область более низких частот. Таким образом, металл-фуллереновые структуры на переменном токе проявляют свойства R-C-L-цепочек и могут использоваться как материал электротехнического назначения.

## 2. Металл-фуллереновые материалы, сформированные методом термического отжига

При синтезе металл-фуллереновых материалов методом термического отжига в вакууме на поверхность монокристаллического кремния КЭФ 4,5 (100) наносился подстилающий металлический слой. На металлический слой без нарушения вакуума конденсировался фуллеритовый слой. В некоторых экспериментах использовали трёхслойную структуру Me- $C_{60}$ -Me. Исследовались образцы, в которых в качестве металлических слоёв были медь, олово или титан. Толщины слоёв варьировались в пределах 100–200 нм, обеспечивая изменения долевого состава образцов после отжига. Слоистые образцы отжигались в вакууме при температурах 473–673 К.

При осаждении на не подогретую подложку формируется мелкодисперсная структура как фуллеритового, так и металлического слоёв (средний размер зерна 30 нм). После отжига размер зёрен достигает значений 250–270 нм.

Методами рентгенографии и Оже-спектроскопии эта фаза идентифицирована нами как  $Cu_6C_{60}$ . Новая фаза формируется вдоль границ зерен, образуя конусообразные выступы и ещё раз подтверждая диффузионную природу их роста. На рис. 4 представлена структуры поверхности плёнки Sn- $C_{60}$  после отжига.

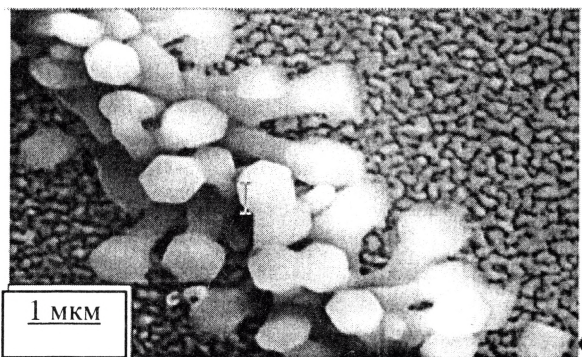


Рис. 4. АСМ-изображение поверхности исходной плёнки Sn- $C_{60}$  и РЭМ изображение плёнки после отжига при  $T=393K, t=4$  ч

В слоистых структурах  $C_{60}$ -Ti методом рентгеновской дифракции установлены значительные фазовые изменения после отжига при  $T = 670$  К. На дифрактограмме свежеприготовленной плёнки титан-фуллерит-титан (рис. 5, спектр 1) рентгеновские максимумы в области  $2\theta = 15$ –25 град соответствуют фуллериту, а линии с межплоскостным расстоянием 0,2557 и 0,2342 нм — титану.

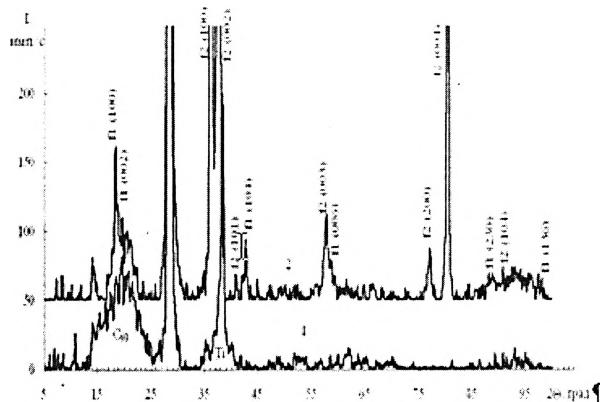


Рис. 5. Дифрактограммы сплава Ti-C<sub>60</sub>: 1 — до отжига; 2 — после отжига при  $T = 670$  К,  $t = 10$  ч

На спектрах рентгеновской дифракции отожжённых образцов (рис. 5, спектр 2) появляются интенсивные линии, свидетельствующие об образовании новых фаз. Индифицирование линий проведено с помощью квадратичных форм [4] в предположении двухфазности образца: фазы обладают гексагональной решёткой (пространственная группа симметрии  $R6/mmm$ ) с параметрами  $a = 0,5568$  нм,  $c = 0,9440$  нм и  $a = 0,2865$  нм,  $c = 0,4784$  нм. По результатам анализа установлено образование оксидной фазы  $Ti_xO_yC_{60}$ .

### 3. Металл-фуллереновые материалы, сформированные в дуговом разряде

Металлоуглеродные покрытия на сталях получали в дуговом разряде в гелиевой среде при давлении  $(13\text{--}65) \cdot 10^3$  Па на той же установке, на которой синтезировали фуллерены и УНТ [5]. В процессе дугового разряда происходит интенсивная деструкция анода, при этом наряду с образованием наночастиц на охлаждаемой поверхности катода образуется осадок, который, содержит: графит, фуллерены и ультрадисперсные агрегаты углерода. Катодный осадок (депозит) в виде пористого гриба с переменной плотностью вырастает всегда при электродуговом синтезе фуллеренов или углеродных нанотрубок. Процессы получения наночастиц и их внедрения в матрицу металла, полимера, керамики обычно разделены. В нашем случае эти процессы были совмещены.

В процессе получения покрытий варьировались технологические условия: давление гелия в реакционной камере, расстояние между электродами, значение тока дуги, тепловой режим при осаждении и последующем охлаждении покрытия. Изменение давления гелия изменяет соотношение количеств синтезируемых фуллеренов, углеродных нанотрубок, ультрадисперсных агрегатов углерода, ибо молекулы гелия при столкновении с элементами деструкции графита изменяют их энергию и свободный пробег, обеспечивая, таким образом, при разных давлениях более благоприятные условия синтеза того или другого продукта. При больших токах наблюдается образование кратеров, плавление края катода, появление капель металла на поверхности покрытия. Малые токи не обеспечивают стабильности горения дуги. При прочих идентичных условиях изменение расстояния между электродами приводит к изменению плотности потока частиц и их энергии при соударении с катодом. Температура катода влияет на структуру покрытия, т.к. она в значительной мере определяет диффузионные процессы при конденсации и последующей перестройке структуры сконденсированных слоёв. Время осаждения влияет не только на толщину покрытия, но существенно изменяет режимы дугового разряда и конденсации покрытия (ток, температуру и т.д.). Введение фуллеренов в металлическую матрицу значительно повышает механические свойства материалов.

Полученные сплавы имели высокую электропроводность, характерную для металлов. Проведенные исследования структуры и свойств композиционных материалов, полученных при разных режимах, позволили выявить технологические условия, обеспечивающие получение плотных, однородных (без кратеров и наростов) материалов, имеющих высокую электропроводность, характерную для металлов. В табл. приведены характеристики сплавов, изготовленных в разных режимах.

Таблица

Характеристики сплавов, изготовленных методом электрического дугового разряда

Режим	1	2	3
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	2,3	1,9	2,4
Удельное электросопротивление, 10 <sup>-4</sup> Ом см	6,2	8,8	5,9
Микротвёрдость, ГПа	6,9	6,2	8,2
Коэффициент трения	0,22	0,24	0,2
Модуль Юнга, ГПа	68	76	96

- 1 — ток дугового разряда 30А, P=180 торр;
- 2 — ток дугового разряда 30А, P=450 торр;
- 3 — ток дугового разряда 40А, P=150 торр;

**4. Металл-фуллереновые материалы, сформированные гальваническим методом**

Электрохимическое осаждение проводилось из нескольких электролитов — оловянирования, меднения и никелирования, при различных комбинациях таких влияющих факторов, как плотность тока, концентрация фуллерена в электролите и стимулирующее воздействие лазерного излучения.

Фуллеренсодержащий порошок добавлялся в электролиты двумя способами — непосредственно в электролит и предварительно растворенным в бензоле. Плотность тока и время протекания процесса варьировались таким образом, чтобы получить плёнки одинаковой толщины. Перед нанесением электрохимических покрытий проводилось химическое обезжиривание образцов ацетоном и спиртом. Подложки погружались в электролит строго горизонтально таким образом, чтобы расстояние между ними и поверхностью электролита было 5 мм. При использовании лазера, его луч, сфокусированный в пятно на поверхности подложки диаметром 1 мм, сканировал по поверхности со скоростью 1 мм/с по замкнутой траектории, общей площадью 1,5 см<sup>2</sup>.

Были исследованы плёнки Ni, Ni-C<sub>60</sub>, Sn и Sn-C<sub>60</sub>, толщиной 10 мкм полученные электрохимическим осаждением на плёнку из нержавеющей стали толщиной 0,1 мкм, предварительно нанесенную вакуумным осаждением на стеклянную подложку.

Получение композиционных покрытий на основе металла и углеродных наночастиц электрохимическим осаждением включало: приготовление электролита, обезжиривание химическое деталей в щелочном растворе, обезжиривание, электрохимическое (в том же растворе) травление, активирование химическое в слабом растворе кислоты, гальваническое осаждение в электролите.

Удельное электрическое сопротивление композиционных покрытий зависит от плотности тока при их осаждении нелинейно (рис. 6).

Такая зависимость удельного электрического сопротивления покрытий Ni+C<sub>60</sub> обусловлена зависимостью скорости дрейфа наночастиц раствора фуллеренов, образовавшихся под ультразвуковым воздействием, от плотности тока при осаждении. Полученные электролитическим методом сплавы Ni+C<sub>60</sub> имели коэффициент трения в 2,5–3,0 раза меньше чем никелевое покрытие,

полученное таким же способом. На рис. 7 представлены зависимости коэффициента сухого трения от количества циклов для чистого никеля и никель-фуллереновых сплавов.

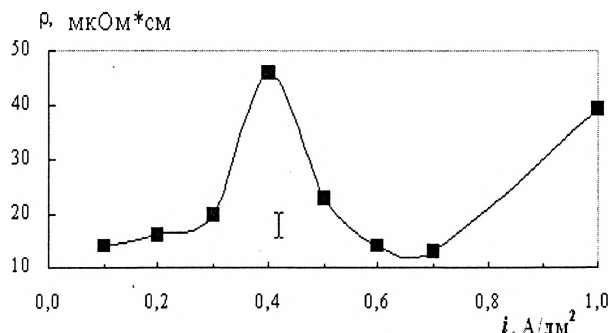


Рис. 6. Зависимость удельного электрического сопротивления покрытий Ni+C<sub>60</sub> от плотности тока при электролитическом осаждении

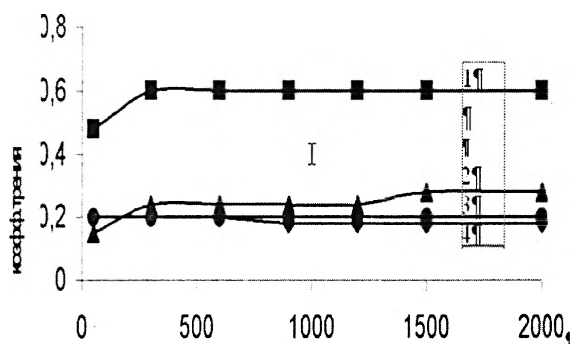


Рис. 7. Зависимости коэффициента сухого трения от количества циклов: 1 — никель; 2, 3, 4 — никель+C<sub>60</sub> (C<sub>фулл.</sub>=0,1 г/л; T=50 °C; i<sub>кр</sub>=5 A/dm<sup>2</sup>)

Таким образом, установлено, что сплавы на основе металлов и фуллеренов, полученные гальваническим методом, обладают высокой электропроводностью и низким коэффициентом трения.

**5. Металлургический метод получения металл-фуллереновых материалов**

При получении композиционных материалов металлургическим сплавлением раствор фуллеренов или коллоидный раствор нанотрубок добавляли в расплав металла при интенсивном ультразвуковом перемешивании расплава.

Установлено, что введение углеродных наночастиц в расплавы металлов приводит к тому, что их кристаллизация начинается при значительном переохлаждении. Переохлаждённый расплав металлов, содержащий 1 мас.% фуллеренов (или углеродных нанотрубок), может находиться в жидком состоянии длительное время. На рис. 8 показаны диаграммы нагрева и охлаждения галлия с введенными молекулами фуллерена C<sub>60</sub>.

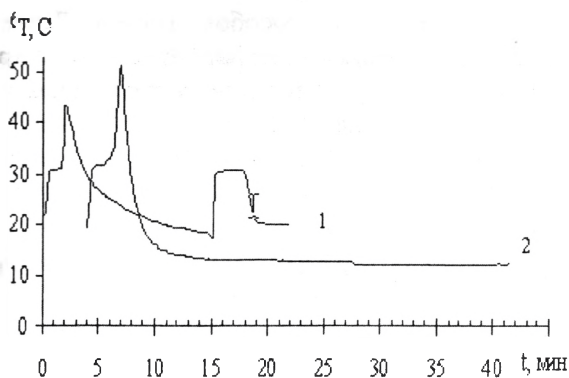


Рис. 8. Изменение температуры образцов галлия с 1 мас.%  $C_{60}$  при нагревании и охлаждении

Переохлаждённый расплав металлов, содержащий 1 мас.% фуллеренов (или углеродных нанотрубок), может находиться в жидком состоянии длительное время. По-видимому, кластерное структурирование расплавов металла углеродными наночастицами создает сеть внутренних поверхностей, которые препятствуют образованию зародышей критического размера. Кристаллические сплавы галлия с фуллеренами и с УНТ имеют ячеистую структуру. На рис. 9 приведены структуры поверхностей сплава галлия с фуллеренами и с УНТ.

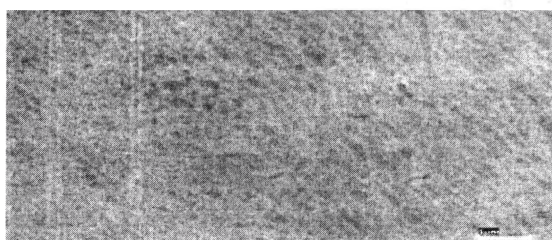


Рис. 9. РЭМ-изображение поверхностей сплава галлия с 1 мас.%  $C_{60}$  (верхний снимок) и с 1 мас.% УНТ (нижний снимок)

Достоинствами метода: высокая производительность, возможность получения изделий заданной формы, а недостаток — низкая однородность состава материала.

### 6. Металл-фуллереновые материалы, полученные методом порошковой металлургии

Металл-фуллереновые образцы изготавлива-

лись из шихты, представляющей собой смесь порошка карбонильного железа с 5–7 мас.% фуллеренсодержащей сажей. Спрессованные заготовки спекали на прессовой установке ДО 137А в устройстве высокого давления типа «наковальня с углублением» при давлении 6 ГПа и температуре 1800 К в течение 120 с.

Металлографический анализ позволил выявить три фазы, содержащие разные доли углерода. На рис. 10 приведена структура шлифа сплава железо-фуллерит.

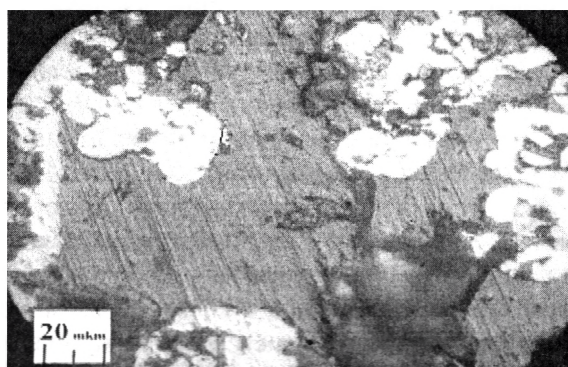


Рис. 10 – Структура сплава железо-фуллерит: а – общий вид, б – отдельное поликристаллическое включение твердой фазы ( $Fe-5$  мас.%  $C_{60}$ ) методом порошковой металлургии

### 7. Металл-фуллереновые материалы, сформированные методом ударно-волнового динамического нагружения

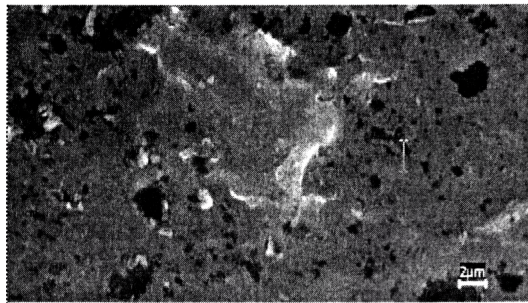
Между двумя пакетами, в которых чередовались слои меди и алюминия, размещалась смесь порошков  $Al_2O_3$  и  $C_{60}$ .

Предполагалось, что при взрыве  $C_{60}$  сублимирует, частицы  $Al_2O_3$  (диаметр 70 нм) и молекулы  $C_{60}$  (диаметр 0,71 нм) будут имплантированы в металлические фольги. После импульсной ударно-волновой обработки пакетов анализировались как металлические фольги, так и образовавшаяся в результате взрыва оксидная прессовка с фуллеритовыми включениями.

На поверхности фольг из алюминия и были получены необычные структуры. Поверхность алюминиевой фольги испещрена выступами и впадинами, которые по своим размерам и конфигурации соответствуют структуре поверхности прилегающей к порошковой прессовке. Кроме того, видны достаточно большие (до 2–3 мкм) отверстия, по-видимому, от порошинок фуллерита (рис. 11, а). С обратной стороны этой фольги наблюдаются «выходы прострелов», свидетельствующие о проходе через неё частиц (рис. 11, б).



а



б

Рис. 11. РЭМ изображение поверхности алюминиевой фольги: а — соприкасающаяся с нанопорошками; б — обратная сторона

Таким образом, показана возможность внедрения углеродных наночастиц в металлы методами импульсной ударно-волновой обработки.

**Выводы**

1. Апробированы различные методы (электродуговой, гальванический, металлургический, испарения и конденсации в вакууме, импульсной ударно-волновой обработки), обеспечивающие

внедрение углеродных наночастиц в металлы с целью их модификации.

2. Показано, что введение фуллеренов в металлы даже в небольших долях (до 1,0 мас.%) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяют их физические и физико-химические свойства.

3. Кластерное структурирование расплавов галлия углеродными наночастицами (C<sub>60</sub> и УНТ) создает сеть внутренних поверхностей, которые препятствуют образованию зародышей критического размера.

*Литература*

1. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры — основа перспективных материалов // ИФЖ. 2001. Т. 74, № 6. С. 106–112.
2. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П. и др. Фуллерены — основа материалов будущего. — Киев: АДЕФ, 2001. — 148 с.
3. Элиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 1. — М.: Металлургия, 1970. — 456 с.
4. Баран Л.В., Шпилевский Э.М., Ухов В.А. Образование фаз в слоях медь-фуллерит при отжиге в вакууме // Вакуумная техника и технология. 2004. Т. 14. № 1. С. 41–46.
5. Дрозд А.С., Матюшков В.Е., Стельмах В.Ф., Шпилевский Э.М. Дуговая установка для производства фуллереносодержащего продукта // Фуллерены и фуллереносодержащие материалы. Минск: УП «Технопринт». 2001. С. 143–149.

УДК 678.027.028.6.574.502

**ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)**

Кудян С.Г.<sup>1</sup>, Шаповалов В.М.<sup>2</sup>, Таврогинская М.Г.<sup>2</sup>, Мышкин Н.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Специальное конструкторско-технологическое бюро «Металлополимер», г. Гомель

<sup>2</sup> Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель

*В статье представлены современные технологии и оборудование для рециклинга полимерных материалов и тенденции развития этого направления. Показано, что сложность в развитии таких технологий связана с трудностями рециклинга отходов полимерных материалов на традиционном оборудовании и требует создания нового или усовершенствованного оборудования, учитывающего специфику переработки полимерных отходов.*

**Введение**

В мире существует свыше 400 видов отходов производства в т.ч. и отходов полимерных мате-

риалов. [1]. При этом их объемы возрастают. Возникает проблема утилизации отходов, а соответственно, и угроза загрязнения окружающей