



*The present investigation is being carried out with the purpose of searching of ways of the relatively cheap fullerenes production in the line of investigation of the mechanism and checking of possible nucleation of the fullerit, built from molecules C<sub>60</sub>.*

Н. А. СВИДУНОВИЧ, Г. П. ОКАТОВА, БГТУ, Е. И. ПРУДНИКОВА, БГТУ  
 Л. З. ПИСАРЕНКО, ОАО "МЗОО",  
 Д. В. КУИС, БГТУ

УДК 541.67'142

## ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ В ЧУГУНАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

### Введение

Фуллерены — близкие родственники графита и в связи с этим наследуют его высокую термостойкость, неординарные электрофизические характеристики, а также широко известные для графита антифрикционные свойства [1, 2].

Фуллерен представляет собой полую внутри высокосимметричную углеродную структуру, замкнутая поверхность которой образована правильными многоугольниками из атомов. Наиболее известный из фуллеренов C<sub>60</sub> по форме очень похож на футбольный мяч, сшитый из пятиугольников и шестиугольников. Замкнутая молекулярная структура получила название атомного микрокластера [1].

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 [2].

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.

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 [3]. Однако цена фуллеренов остается пока еще очень высокой (цена 1 г — от 20 долл. за экстракт C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> до 65 тыс. долл. за C<sub>60</sub>), их промышленное применение в технике — вопрос не самого ближайшего будущего. В связи с этим поиск возможных путей получения более дешевых фуллеренов или фуллеренсодержащих

материалов является актуальной задачей. Таким материалом может служить фуллереновая сажа, содержащая фуллерен, или чугун с шаровидным графитом.

Весьма многочисленна литература, освещающая вопросы, связанные с механизмом образования шаровидного графита.

В 1955 г. автор статьи, будучи аспирантом Института литья АН УССР, под руководством члена-корреспондента АН УССР профессора А. А. Горшкова исследовал образования шаровидного графита при первичной кристаллизации чугуна. В 50-х годах с помощью разработанного им структурно-закалочного и термического методов доказано, что шаровидный графит из жидкого чугуна заэвтектического состава может выделяться прямо как первичная фаза, из чугуна эвтектического состава шаровидный графит может выделяться как ведущая фаза эвтектики [3, 4].

В 70-х годах на основании исследования структуры шаровидного графита и механизма его зарождения и роста при первичной кристаллизации сплавов систем Fe—C, Fe—C—Si автор статьи предложил модель образования зародыша шаровидного графита в жидком растворе железа с повышенным содержанием углерода (выше эвтектического состава), полагая присутствие молекул углерода (рис.1, а) [5, 6].

В 1985 г. Крото предложил модель структуры молекулы C<sub>60</sub> (рис.1, б), за что позднее получил Нобелевскую премию.

При сравнении двух моделей на рис.1 видно их сходство.

Существование в природе молекулы C<sub>60</sub> служит прямым доказательством модели шаровидного графита, предложенной автором статьи [5, 6].

Структурно-закалочным и локально-спектральным методами после присадки ферросилиция были обнаружены локальные области жидкого чугуна. Содержание кремния в них сразу после присадки превышает 10 %, а температура на 100°С ниже по сравнению с общей температурой

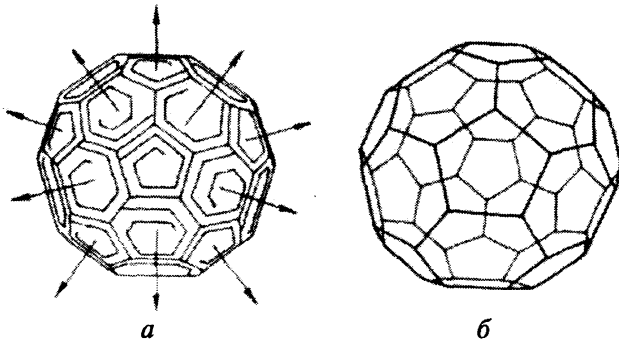


Рис. 1. Модель зародыша шаровидного графита [5, 6] (а) и модель фуллерена [3] (б)

расплава. Со временем температура и содержание кремния выравнивались по диффузионному механизму. Это время несколько меньше времени прекращения действия эффекта модифицирования порядка нескольких минут. В течение этого времени в локальных областях произошло выделение графита по диаграмме состояний системы тройных сплавов Fe-Si-C, которая отличается от диаграммы состояний системы двойных сплавов Fe-C тем, что эвтектическая точка перемещается в сторону уменьшения содержания углерода и эвтектическое превращение происходит в интервале температур. В таких локальных областях графит выделяется и растет как первичная фаза из жидкого чугуна, а при выравнивании состава и

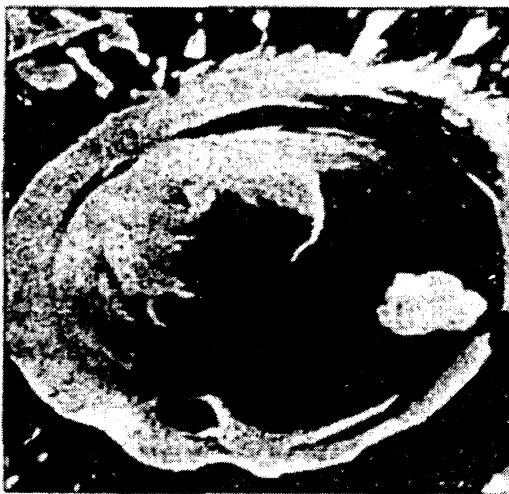
температуры (уменьшение содержания кремния и повышение температуры) он становится метастабильным и постепенно (в течение 10 мин и более) растворяется в жидком чугуна. Общее время соответствует времени прекращения действия эффекта модифицирования чугуна. После полного затвердевания локальные области исчезают, а выделившиеся графитные включения служат зародышами. Это совсем новое представление, которое не укладывается в общее понятие о механизме модифицирования.

В китайской терминологии такой чугун называется «инкубационным», а вид модифицирования — «инкубированным».

Основываясь на изложенном выше, авторами разработан более эффективный метод инкубирования как для серых чугунов, так и для чугуна с шаровидным графитом. Метод успешно применяется в производстве.

В 80-х годах разработали методику послыонного изучения морфологии поверхности шаровидного графита ионным травлением и наблюдением в растровом электронном микроскопе. При этом удалось выявить морфологию сердцевин шаровидного графита (рис. 2) [7].

В настоящее время автором [3] исследуется влияние молекулярной структуры графита на графитообразование в жидком чугуна для уточнения теории образования шаровидного графита при первичной кристаллизации чугуна.



а



б

Рис. 2. Морфология сердцевины шаровидного графита из чугуна [7]: а — х3000; б — х8000

Открытая в 1985 г. новая аллотропная форма углерода — фуллерены, стимулировала продолжение исследований условий образования соединений углерода в высокоуглеродистых железных сплавах.

Перспектива получения относительно дешевых фуллеренов основывается на том, что в расплавах заэвтектического чугуна с понижением температуры возникает пересыщенный по углероду раствор, создающий условия для формиро-

вания различных соединений углерода. Поскольку в этих соединениях могут образовываться однослойные фуллерены, являющиеся минимально возможными замкнутыми углеродными частицами, то их дальнейшая судьба зависит от создания определенных условий. Для того чтобы предотвратить рост этих частиц в направлении образования многослойных графитных кристаллов, важно получить бездефектные фуллерены, которые не участвовали бы в процессе графитизации. Относи-

тельную устойчивость фуллеренов определяют совершенство структуры и соответствующая термодинамическая стабильность. Дефекты на поверхности фуллеренов выступают в качестве затравок для послойного или спирального роста графита путем образования двухмерных зародышей, разрастающихся вдоль граней. Послойное увеличение графитных кристаллов происходит за счет присоединения атомов из расплава на готовых ступенях, возникающих на несовершенных гранях в результате выхода винтовых дислокаций.

Минимальное количество примесей (а иногда их направленное воздействие), высокая скорость охлаждения, при которой уменьшается критическая величина зародышей и повышается интенсивность их образования, представляют возможность управления процессом образования нужных аллотропных форм углерода.

Авторами [10] для выделения углеродных соединений, и в частности из тонкой порошкообразной стружки высокоуглеродистых железных сплавов, была разработана методика магнитной сепарации. Эта же методика была использована и для выделения углеродных соединений с фуллеренами. Фуллерены же экстрагировались из углеродных соединений органическими растворителями и разделялись на гомологи либо кристаллизацией из раствора, либо с помощью хроматографии.

В результате авторы [11] предложили метод синтеза фуллеренов, основанный на получении чистых заэвтектических чугунов с управляемой кристаллизацией, механическом выделении фуллеренов совместно с графитными кристаллами и их химической экстракционной очистке.

Настоящее исследование проводили с целью поиска путей получения относительно дешевых фуллеренов в направлении исследования механизма и проверки возможного зарождения фуллерита, построенного из молекул  $C_{60}$ , и образования новой фазы — металлофуллерита в чугуне.

Основанием для работы послужило подобие предложенной автором [3, 4] модели зародыша шаровидного графита при первичной кристаллизации чугуна предложенной позднее Крото модели структуры молекулы фуллерена  $C_{60}$ .

### Материалы и методики исследований

В качестве материала наших исследований в 2003 г. была выбрана серия образцов из чугуна (табл. 1) с включениями графита как шаровидной, так и других форм — вермикулярной, хлопьевидной и пластинчатой.

При проведении исследования были использованы следующие виды анализов:

- в световом микроскопе высокого разрешения Mef-3 (фирма Reichert-Jung, Австрия) исследовали микроструктуру с прицельной подробной съемкой отдельных частиц шаровидного графита;
- микрошлифы для исследования готовили по стандартной методике, образцы исследовали до и после легкого травления;
- морфологию поверхности и внутреннее строение (сердцевина) шаровидного графита изучали на изломах в сканирующем электронном микроскопе CamScan (фирмы 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  $CuK_{\alpha}$  монохроматизированном излучении с применением программы «X-RAY» автоматизации рентгеновского фазового анализа [12]; анализ результатов проводили с использованием данных [13]; рентгеновскую съемку проводили в непрерывном режиме в интервале углов  $2\theta = 4-70^{\circ}$  с учетом идентификации фуллеренов, основные линии которых находятся на малых углах.

На основе элементного состава образцов чугуна и возможного образования фуллеренов был выполнен поиск возможных в этих системах фаз в базе данных «PDF.dat» картотеки JCPDS программного комплекса качественного и количественного рентгенофазового анализа PDWIN [13], ASTM [14, 15] и базе данных авторов [16–18] по фуллеренам.

На основе поиска были отобраны карточки из картотек JCPDS [13] и ASTM [14, 15] и данных авторов [16–18], из которых были созданы отдельные базы данных:

Таблица 1. Состояние и химический состав исследованных образцов чугуна

Исследуемые образцы	C	Si	Mn	S	Al
С шаровидным и вермикулярным графитом	3,0	2,9	0,6	0,02	
С шаровидным и вермикулярным графитом	2,9	3,2	0,6	0,02	
АІ-ВЧ с шаровидным и вермикулярным графитом	2,9	3,2	0,6	0,01	3,5
С шаровидным графитом	2,9	3,2	0,6	0,01	
Ковкий чугун	2,9	1,2-1,3	0,6	0,10	
ВЧ	3,0	2,9	0,6	0,01	
Белый чугун	2,95	1,3	0,6	0,10	
СЧ	3,5	2,4	0,6	0,09	

- 1) "fecmnsia.std" — для образцов чугуна с Si, Mn, Al;
- 2) " fecmnsi.std " — для образцов чугуна с Si, Mn.

Для обеспечения возможности проведения полукоричественного фазового анализа в соответствии с молекулярным составом в базу данных вводили массовые коэффициенты поглощения, определявшиеся для каждой фазы с использованием программы "XRAY" [14].

Созданные базы данных с введенными массовыми коэффициентами поглощения использовали при идентификации фазового состава исследуемых образцов.

Результаты съемки и идентификации фазового состава исследованных образцов приводили в видах записи параметров рентгенографирования; графического изображения дифрактограмм с отмеченными пиками основных идентифицированных фаз; полной таблицы данных ( $2\theta$ ,  $I_{int}$ ,  $I_{max}$ ,  $\beta$ ,  $d$ ,  $I_{0in}$ ); результатов идентификации фазового состава в виде перечня фаз (с № карточки ASTM или JCPDS) и пар числовых значений, указывающих на содержание фазы в образце — мас. % среди выбранных фаз (первая пара цифр), среди возможных фаз данного спектра (вторая пара цифр — в скобках); записи графических штрих-диаграмм "исследованный образец — карточка ASTM или JCPDS" и тех же пар числовых значений для каждой идентифицированной фазы.

### Результаты исследования

По результатам исследования микроструктуры в световом микроскопе установлено, что в образцах чугуна 2, 4, 6 микроструктура с шаровидным графитом, в образцах 1, 3 — с шаровидным и вермикулярным графитом, в образце 5 — с хлопьевидным графитом, в образце 8 — с пластинчатым графитом, образец 7 имеет структуру эвтектического чугуна (табл. 2).

По результатам идентификации фазового состава определено:

в образцах чугуна 1, 2 и 3 с шаровидным и шаровидным и вермикулярным графитом выявлено максимальное содержание фуллеренов — 4,9–5,8%, максимальное — в чугуне AlBЧ;

в образце 7 — белый чугун — фуллерены не выявлены;

обращает на себя внимание то, что в образце 8 серого чугуна с пластинчатым графитом тоже выявлено 2,1% фуллерена;

в образцах 4, 6 с шаровидным и 5 с хлопьевидным графитом содержание фуллеренов составляет 2,2–2,9%;

в образцах 1–6, 8 содержание графита от 34 до 56%, в образце 7 — он отсутствует;

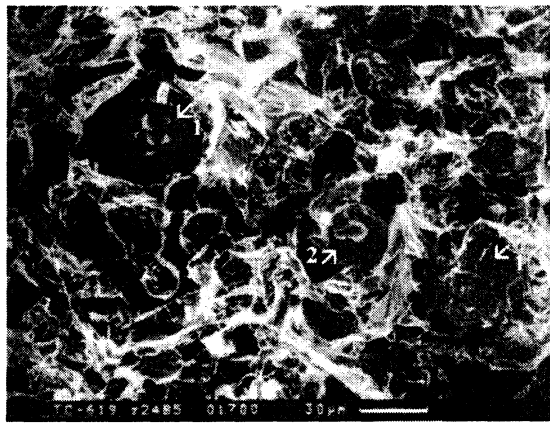
в образцах 1–8 идентифицированы карбиды Fe, Si, Fe–Si, Mn–Si, интерметаллиды Si и Mn, свободный Mn.

Предполагалось, что препарирование изломов такого материала, как графит, отличающегося высокой хрупкостью, создаст возможность получения частиц шаровидного графита с их расколом и без разрушения. Исследование в сканирующем электронном микроскопе выбранных образцов с шаровидным графитом (образец 4) и шаровидным и вермикулярным графитом (образец 1) подтвердило такое предположение.

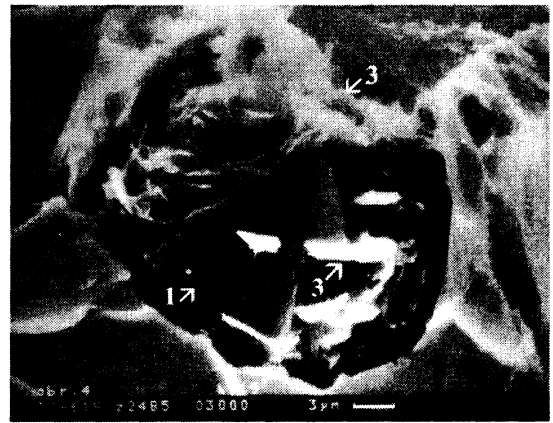
По результатам исследования в сканирующем электронном микроскопе изломов образцов 1 с шаровидным и вермикулярным графитом и 4 с шаровидным графитом установлено, что наряду с обычным шаровидным графитом (рис. 3, а–г) в изломах наблюдаются фуллереноподобные сферической формы плотные частицы (рис. 3, д–ж). На рис. 4 для сравнения приведены результаты ранее проведенного исследования частиц фуллеренов  $C_{60}$  производства БГУ и Нижнего Новгорода. Наблюдается некоторое сходство морфологии частиц фуллеренов и фуллереноподобных частиц шаровидного графита в чугуне.

Таблица 2. Фазовый состав исследованных образцов 1–8 из чугуна по результатам исследования микроструктуры и рентгеноструктурного анализа

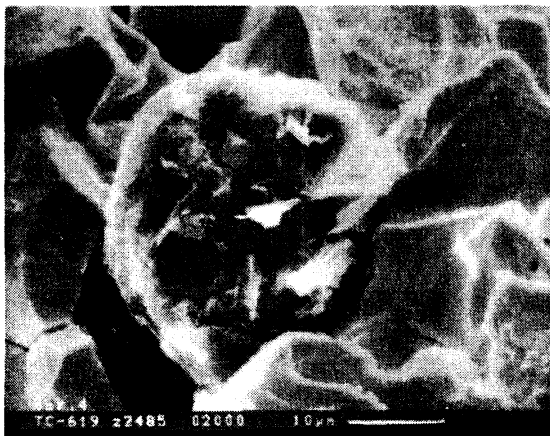
Состояние исследованных образцов по микроструктуре	Номер образца	C <sub>60</sub>	Graphite	α-Fe	γ-(Fe,C)	SiC	FeSiC	Fe <sub>3</sub> C Fe <sub>2</sub> C	Mn <sub>8</sub> Si <sub>2</sub> C Mn <sub>22,4</sub> C <sub>4</sub> Si <sub>5,6</sub>	Mn	AlFeSi Fe <sub>3</sub> Si Fe <sub>2</sub> Si FeSi <sub>2</sub>	Mn <sub>0.815</sub> Si <sub>0.185</sub>
С шаровидным и вермикулярным графитом	1	5,4	34,5	57,9		0,5	0,2			0,3	0,5	0,8
С шаровидным графитом	2	4,9	44,1			0,8				0,1	0,1	
С шаровидным и вермикулярным графитом	3	5,8	29,1	63,4			0,5			0,9	0,3	
С шаровидным графитом	4	2,2	47,8	49,3		0,5	0,1					
С хлопьевидным графитом	5	2,8	56,3	40,6		0,3					0,1	
С шаровидным графитом	6	2,9	38,4	57,2		0,8		0,2	0,2	0,2		
Белый чугун	7	-		75,1	5,8	1,7		10,9		0,1	6,5	
С пластинчатым графитом	8	2,1	54,3	41,9		0,3		0,2	0,1		1,1	



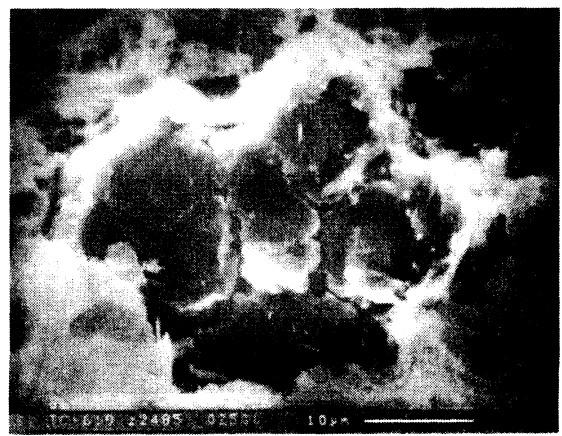
a



б



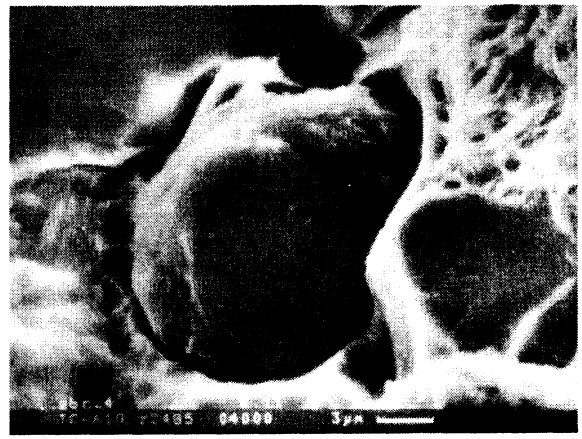
в



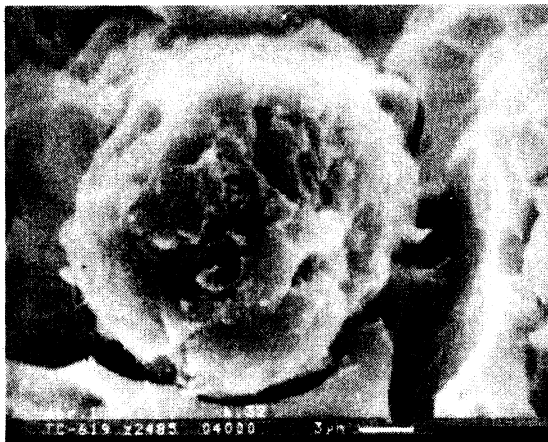
г



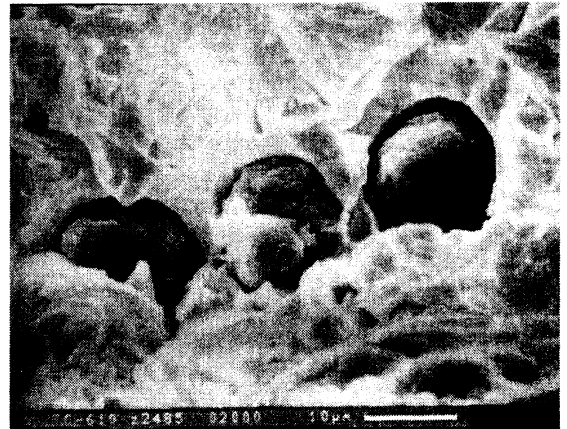
д



е



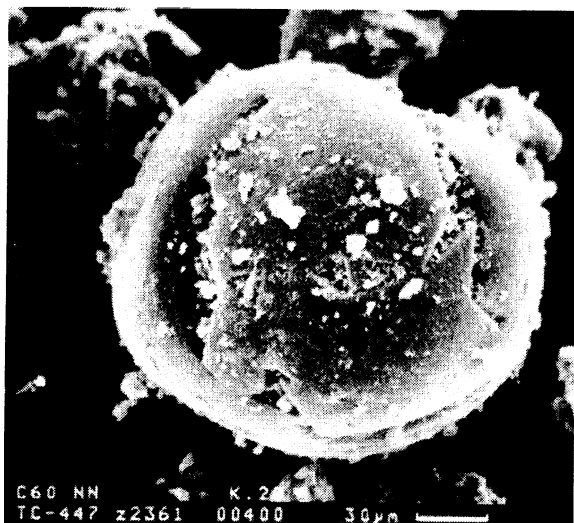
ж



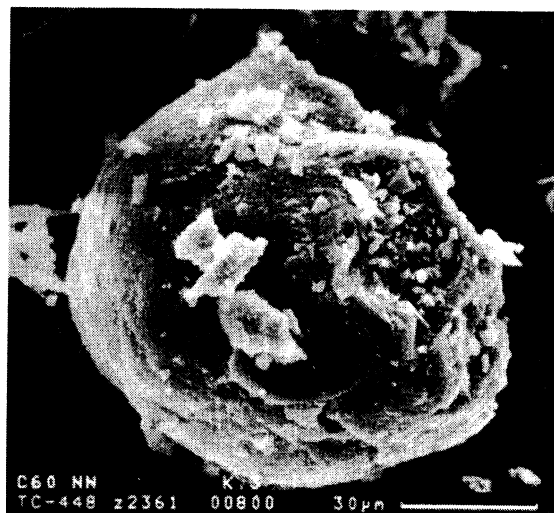
з

Рис. 3. Излом образцов 1 и 4 чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом: а-г – шаровидный графит; д-з – фуллереноподобные шаровидные частицы

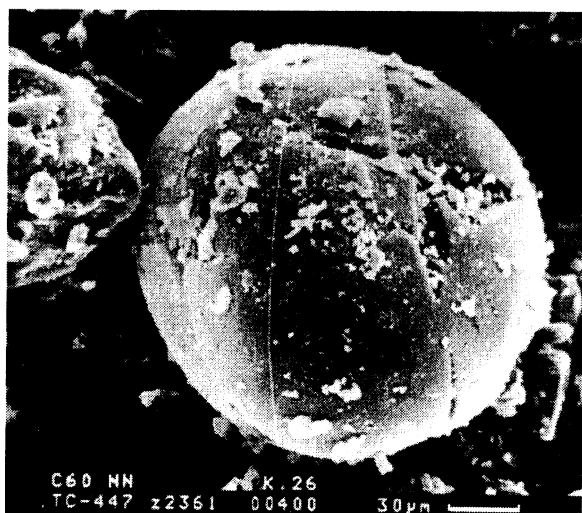




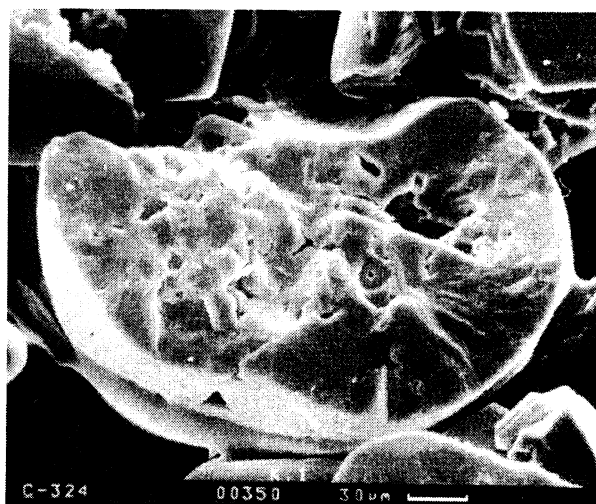
*a*



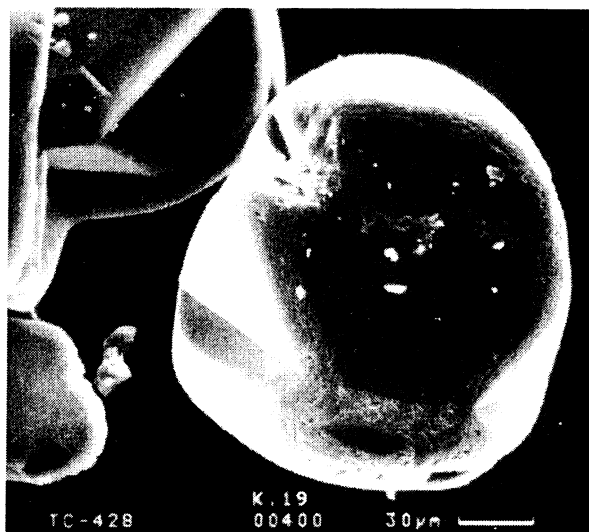
*б*



*в*



*г*



*д*



*е*

Рис. 4. Порошки фуллеренов C<sub>60</sub>: *а-в* – фуллерены C<sub>60</sub> Нижнего Новгорода; *г-е* – фуллерены C<sub>60</sub> БГУ

### Обсуждение результатов и выводы

По результатам исследования методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено:

- в образцах чугуна с шаровидным и шаровидным и вермикулярным графитом идентифицированы фуллерены (содержание — 4,9-5,8%, максимальное — в чугуне с алюминием — А1ВЧ);
- в белом чугуне фуллерены не выявлены;
- в изломах образцов чугуна с шаровидным и шаровидным и вермикулярным графитом наряду с обычным шаровидным графитом наблюдаются фуллереноподобные частицы; при сравнении с результатами ранее проведенного исследования частиц фуллеренов  $C_{60}$  производства Нижнего Новгорода и БГУ наблюдается некоторое сходство частиц фуллеренов и фуллереноподобных частиц шаровидного графита.

Таким образом, опыт поиска путей получения относительно дешевых фуллеренов пока увенчался успехом — фуллерены в чугуне с шаровидным графитом обнаружены, но в относительно малых количествах, соизмеримых с точностью определения фазового состава методом рентгеноструктурного анализа ( $\pm 5\%$ ), что и получено на образце в серого чугуна, содержащего 2,1% фуллерена по результатам идентификации.

Для уверенного подтверждения факта возможности зарождения фуллеренов и фуллеритов, построенных из молекул  $C_{60}$ , представляется необходимым поиск технологии с повышенным содержанием фуллеренов и, в частности, в заэвтектоидных чугунах [4].

### Литература

1. Свечников С. В. Материалы с кластерной структурой — новые свойства, новые возможности. Современное материаловедение — XXI век. Киев, 1998.
2. Зарубинский Г. М., Бицкий А. Э., Андрианова Л. С. и др. Основные направления исследований в области получения, изучения свойств и практического использования фуллеренов // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 5. С. 870—875.
3. Чень Си-шень, Хохолысов В. Н. О структурно-закалочном термическом методе исследования графито-

образования при первичной кристаллизации чугуна // Вопросы теории и практики производства и применения отливок из чугуна с шаровидным графитом. Киев: Изд-во АН УССР, 1961.

4. Чень Си-шень. Взаимоотношение шаровидного графита с аустенитом при эвтектической кристаллизации чугуна. Киев: Изд-во АН УССР, 1961.
5. Чень Си-шень. Механизм образования шаровидного графита при первичной кристаллизации чугуна // Chin. J. Mech. Eng. 1979. Vol. 15, N 2.
6. Chen Xi-shen, Yi Sun-sheng, Wang Zu-lun et al. The Mechanism of Spheroidal Graphite Formation during Primary Crystallization of Cast Iron // 48th International Foundry Congress, Oct. 1981. Bulgaria, Varna. 1981.
7. Чень Си-шень, Ван Зу-лунь, Суишэн И. и др. Изучение строения шаровидного графита чугуна // Chin. J. Mech. Eng. 1982. Vol. 18. N 1.
8. Гуляев А. П. Металловедение. М.; 1986.
9. Лев И. Е., Кленина С. Я. Метод получения фуллеренов в высокоуглеродистых железных сплавах // Водородное материаловедение и химия гидридов металлов. Материалы VII Междунар. науч. конф. 16—22 сент. 2001. Киев, Украина, 2001. С. 510—511.
10. Лев И. Е., Ковтун М. С., Алуева Т. М. и др. Метод выделения графита при фазовом анализе чугуна // Завод. лаб. 1968. Т. 12. С. 1494.
11. Лев И. Е., Белай Г. Е., Яценко А. И. и др. Распределение церия в графите при комплексном модифицировании чугуна // Изв. высш. учеб. завед. Черная металлургия. 1969. № 8. С. 135.
12. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН». Программа X-Ray. Версия 2.0. М.: МГУ, 1995.
13. Программный комплекс качественного и количественного рентгенофазового анализа «PDWIN». С.-Петербург: ЛНПО «Буревестник», 1977.
14. Powder Diffraction File Search Manual. Alphabetical Listing Inorganic. Published by the Joint Committee on Powder Diffraction Standards. U.S.A. 1973.
15. Standards Reference Materials Catalog, National Bureau of Standards Spec. Pub. National Bureau of Standards. Washington, USA, 1979.
16. Архангельский М. В., Скокан Е. В., Великодный Ю. А. и др. Синтез ГПУ-фазы фуллерита  $C_{60}$  // Докл. РАН. 1998. Т. 363, № 4. С. 494—496.
17. Мастеров В. Ф., Приходько А. В., Степанова Т. Р. и др. Кристаллическая структура  $C_{60}/C_{70}$ -мембраны // Физика твердого тела. 1998. Т. 40, № 3.
18. Шульга Ю. М., Тарасов Б. П. Кристаллические гидрофуллерены: получение и свойства // Сб. науч. тр. Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Мн.: БГУ. 2000. С. 14—16.