



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-91-96>
УДК 620.3; 621.74

Поступила 10.08.2021
Received 10.08.2021

ФУЛЛЕРЕНЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛИТЕЙНОМ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВАХ

П. А. ВИТЯЗЬ, Национальная академия наук Беларуси, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 66
Н. А. СВИДУНОВИЧ, Д. В. КУИС, Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13а. E-mail: KuisDV@belstu.by

Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, С. Л. РОВИН, Белорусский национальный технический университет, г. Минск,
Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: foundry@bntu.by

Статья посвящена особой наноструктурной форме углерода – фуллеренам, открытие которых стало одним из важнейших событий в области физики в 80-х годах прошлого века. Рассматриваются вопросы получения и применения фуллеренов и других наноструктурированных материалов, в том числе гибридных, в литейном и металлургическом производствах: для модифицирования литейных сплавов, связующих и вспомогательных формовочных материалов, для получения керамических и гибридных нанокompозитов и в других целях. Представлены также сведения о создании и функционировании ведущих мировых научно-исследовательских центров, специализирующихся на проблемах синтеза и применения наноматериалов в металлургии и литейном производствах.

Ключевые слова. Фуллерены, наноматериалы, литейные сплавы, композиты, модифицирование, гибридные материалы.
Для цитирования. Витязь, П. А. Фуллерены и перспективы их использования в литейном и металлургическом производствах / П. А. Витязь, Н. А. Свидунович, Д. В. Куис, Ю. А. Николайчик, С. Л. Ровин // *Литье и металлургия*. 2021. № 3. С. 91-96. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-91-96>.

FULLERENES AND PROSPECTS OF THEIR USE IN FOUNDRY AND METALLURGICAL PRODUCTION

P. A. VITIAZ, National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus, 66, Nezavisimosti ave.

N. A. SVIDUNOVICH, D. V. KUIS, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova str.
E-mail: KuisDV@belstu.by

Yu. A. NIKALAICHYK, S. L. ROVIN, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus,
65, Nezavisimosti ave. E-mail: foundry@bntu.by

The article is devoted to a special nanostructured form of carbon – fullerenes, the discovery of which became one of the most important events in the field of physics in the 80s of the last century. The article discusses the issues of obtaining and using fullerenes and other nanostructured materials, including hybrid ones, in foundry and metallurgical production: for modifying casting alloys, binders and auxiliary molding materials, for obtaining ceramic and hybrid nanocomposites, and for other purposes. It also provides information on the creation and operation of the world's leading research centers specializing in the synthesis and application of nanomaterials in metallurgy and foundry.

Keywords. Fullerenes, nanomaterials, foundry alloys, composites, modification, hybrid materials.

For citation. Vitiaz P.A., Svidunovich N.A., Kuis, D.V., Nikalaichyk Yu.A., Rovin S.L. Fullerenes and prospects of their use in foundry and metallurgical production. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 3, pp. 91-96. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-3-91-96>.

В 1985 г. группа исследователей, британский химик Харольд У. Крото, и американцы химик Роберт Ф. Керл мл. и физик Ричард Е. Смаллей, открыли новую молекулярную форму углерода – кластеры, состоящие из 60 и 70 атомов углерода, которые получили название «фуллерены». Это стало одним из важнейших научных открытий 80-х годов прошлого столетия, а в 1996 г. оно было отмечено Нобелевской премией в области химии [1].

Углерод является одним из наиболее распространенных элементов во Вселенной. Его содержание в земной коре составляет около 0,48 мас. %. В виде соединений с азотом и водородом углерод обнаружен в атмосфере Солнца, планет, найден в каменных и железных метеоритах. Углерод – важнейший

биогенный элемент. Кругооборот углерода в природе включает выделение CO_2 в атмосферу при окислении органических веществ и возвращение его в результате фотосинтеза растениями. С растениями углерод попадает в организм животных и человека (содержание углерода в растениях и животных составляет около 17,5%), а затем при гниении (разложении) умерших животных и растений – в почву и в виде CO_2 – снова в атмосферу. Способность углерода образовывать устойчивые полимерные цепочки является фундаментом целого класса соединений, называемых органическими, количество которых значительно превосходит количество неорганических.

Долгое время считалось, что углерод в природе в свободном виде существует в трех формах: в аморфном состоянии – в виде угля и в двух полиморфных (и в то же время аллотропных) видах – очень мягкий графит и сверхтвердый алмаз. Первый имеет гексагональную слоистую кристаллическую структуру, причем атомы в слоях связаны ковалентной связью, тогда как слои связаны друг с другом гораздо более слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Второй имеет кубическую решетку, где все атомы связаны очень сильными ковалентными силами. Структура графита является абсолютно устойчивой, а алмаз метастабилен (в вакууме или в инертном газе при повышенных температурах до 2000 °С переходит в графит). В то же время при давлениях до 10 ГПа и температурах 1200–2800 К графит превращается в алмаз. Различия в структуре придают этим материалам, имеющим одинаковый химический состав, абсолютно разные свойства: графит хорошо проводит электрический ток (особенно в плоскости кристаллических слоев), его удельное сопротивление составляет порядка 10^{-4} Ом·см, алмаз – диэлектрик, его удельное электрическое сопротивление 10^{14} – 10^{16} Ом·см; значение твердости графита по шкале Мооса равно 1, а алмаз является самым твердым из минералов – 10 баллов по шкале Мооса; графит имеет темно-серый цвет, а алмаз – бесцветное прозрачное вещество; плотность графита при 20 °С – 2080–2266 кг/м³, плотность алмаза – 3510 кг/м³; алмаз при нагревании расширяется, хотя и незначительно, температурный коэффициент составляет около $1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, а графит сжимается при нагревании (коэффициент теплового расширения графита до 700 К отрицателен).

Открытие фуллеренов и позднее (в 2004 г) графенов значительно расширило и без того чрезвычайно многообразный мир углерода. Первые фуллерены были получены во время спонтанной газофазной нуклеации атомов, испаренных из графита лазерным излучением. Структура фуллерена представляет собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из трехкоординированных атомов углерода (на такое название первооткрывателей натолкнули купола, разработанные американским архитектором, дизайнером и математиком Ричардом Бакминстером Фуллером, основным конструктивным элементом каркаса которых были пяти- и шестиугольники).

Молекула C_{60} (ее часто называют букиболом) занимает центральное место в семействе фуллеренов. Она имеет форму усеченного икосаэдра и обладает наивысшей симметрией, имеет наибольшую энергию связи в расчете на атом и, следовательно, наиболее распространена. Ее атомы расположены в вершинах 20 шестиугольников и 12 пятиугольников так, что каждый шестиугольник граничит с тремя шестиугольниками и тремя пятиугольниками, тогда как каждый пятиугольник граничит только с шестиугольниками. Следующим по распространенности является фуллерен C_{70} , отличающийся от фуллерена C_{60} вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальной области, в результате чего молекула C_{70} приобретает вытянутую форму, напоминающую мяч для регби. Так называемые высшие фуллерены, содержащие большее число атомов углерода (до 400), образуются в значительно меньших количествах и, как правило, имеют сложную изомерную структуру [1].

В 90-х годах были разработаны эффективные технологии производства (сегодня наиболее популярным методом получения фуллеренов является сжигание графитовых электродов в электрической дуге в атмосфере гелия при низких давлениях), разделения и глубокой очистки фуллеренов в количествах, достаточных для выращивания кристаллов макроскопических размеров и получения конденсированных систем, состоящих из молекул фуллеренов различных размеров, названных фуллеритами.

Решение задачи получения фуллеренов в достаточных количествах способствовало активизации исследований, направленных на поиск областей их применения, и привело к открытию многих новых интересных свойств этих нанобъектов.

Помимо направленного синтеза, фуллерены можно обнаружить в саже на графитовых электродах, они были найдены в некоторых образцах шунгитов Северной Карелии и аналогичных породах в США, в некоторых донных отложениях, они могут образовываться при разряде молнии и при сжигании углеводородов, относительно недавно фуллерены в значительных количествах были обнаружены и в космосе [2].

Уникальные оптические свойства фуллеренов позволяют использовать их в качестве оптических затворов в лазерной технике. Кристаллы фуллерена являются полупроводниками и применяются

в электронной промышленности в качестве наноразмерных фотоэлементов и усилителей, маски из полимеризованной пленки C_{60} используются при травлении кремния. Применение фуллеренов позволяет в 3–5 раз увеличить скорость роста алмазных пленок CVD-методом. Легирование фуллеренов атомами щелочных металлов позволяет получить уникальные по характеристикам молекулярные высокотемпературные сверхпроводники.

Присутствие фуллерена C_{60} в минеральных смазках инициирует на трущихся поверхностях образование защитной фуллерено-полимерной пленки толщиной ≤ 100 нм. Образованная пленка защищает от термической и окислительной деструкции, увеличивает время жизни узлов трения в аварийных ситуациях в 3–8 раз, обеспечивает термостабильность смазок до 400–500 °С и повышает несущую способность узлов трения в 2–3 раза [2].

Фуллерены являются мощнейшими антиоксидантами, в среднем они превосходят действие всех других известных на сегодняшний день в сотни раз. Предполагается, что именно благодаря этому они способны значительно продлевать среднюю продолжительность жизни. В 2007 г. были проведены исследования, показавшие, что фуллерены могут оказаться перспективными для использования в составе противоаллергических средств. Различные производные фуллеренов показали себя эффективными средствами в лечении вируса иммунодефицита человека: белок, ответственный за проникновение вируса в кровяные клетки – ВИЧ-1-протеаза, имеет сферическую полость диаметром 10 Å, форма которой остается постоянной при всех мутациях. Такой размер почти совпадает с диаметром молекулы фуллерена. Синтезировано производное фуллерена, которое растворимо в воде и способно блокировать активный центр ВИЧ-протеазы, без которой невозможно образование новой вирусной частицы [3].

Учитывая широкое применение углерода в литейном и металлургическом производствах, возможности и перспективы использования фуллеренов вызывают у специалистов и ученых, работающих в отрасли, огромный интерес.

В Белорусском государственном технологическом университете были проведены обширные исследования, направленные на выявление фуллереноподобных фаз в чугунах различных типов. В результате рентгенофазового анализа и исследований с применением методов сканирующей электронной микроскопии было установлено [4]:

- в образцах чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом идентифицированы фуллерены, их содержание находилось в пределах 4,9–5,8% от общего содержания углерода в сплаве (максимальное количество фуллереноподобных фаз было выявлено в чугунах, легированных алюминием);
- в образцах серого чугуна содержание фуллеренов не превышало 2,1%;
- в белом чугуне фуллерены выявлены не были.

Схожие результаты были получены исследователями Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева и Белорусского государственного университета.

Исследователями Иркутского государственного технического университета совместно со специалистами Кандалакшского алюминиевого завода были проведены опытные плавки чугуна с заменой металлургического графита, применяемого в качестве науглероживателя, на угольную пену, образующуюся при электролизном производстве алюминия на электролизерах и содержащую около 0,1% фуллереновых нанотрубок. Параллельно при тех же технологических параметрах проводили выплавку стандартного чугуна-свидетеля с применением традиционных материалов. Все образцы из опытных плавки имели прочность выше образцов из чугуна-свидетеля. В среднем прочность на разрыв образцов, изготовленных с использованием наночастиц углерода, увеличилась на 29% [5].

Значительный интерес вызывает применение фуллеренов и фуллереновой сажи в порошковой металлургии.

Учеными БГТУ были исследованы образцы, полученные методом высокотемпературной интенсивной пластической деформации из порошка карбонильного железа, в который добавляли различное количество фуллереносодержащих материалов (от 3 до 10%): фуллереносодержащая сажа, многостенные нанотрубки, нановолокна, экстракт фуллереносодержащей сажи, фуллереновая чернь, фуллерены C_{60} и C_{70} [6].

В результате были получены образцы нанокompозитного материала на основе Fe-C с включениями частиц особо твердой (H_u от 10 до >30 ГПа) алмазоподобной, обладающей высокой упругостью углеродной фазой и железо-углеродной матрицей высокой твердости ($H_u \sim 3-11$ ГПа). Микрорентгеноспектральным анализом было определено, что сверхтвердая фаза содержит только углерод. Макротвердость образцов находилась в пределах 60–90 HRC. Все опытные образцы имели наноструктурированную основу с размером кристаллитов $\sim 10-40$ нм.

Твердость полученных образцов оказалась на порядок выше эталонных образцов, в которых использовался обычный графит. Исследования позволили установить, что именно фуллерены обеспечивают получение сверхтвердой фазы, причем эффект достигается уже при добавлении 3% фуллеренсодержащего материала. Важнейшим технологическим параметром процесса, определяющим стабильность решетки фуллерита, свойства матричного металла и диффузию углерода в металлическую решетку, является температура синтеза [6].

Исследования показали, что применение фуллеренсодержащих добавок позволяет в широком диапазоне изменять структуру формируемого материала, обеспечивая высокую твердость, износостойкость и режущую способность инструмента. Это открывает возможности создания принципиально новых композиционных инструментальных материалов с уникальными свойствами.

Тесное сотрудничество ученых, работающих в разных областях науки, способствовало разработке наноматериалов нового поколения – нанокомпозитов или наногибридных материалов, представляющих собой гомогенные смеси органических и неорганических компонентов, имеющих размеры менее 1 мкм. Гибридные нанокомпозиты производятся, как правило, методами *in-situ* (рис. 1) и *ex-situ* (рис. 2) [7].

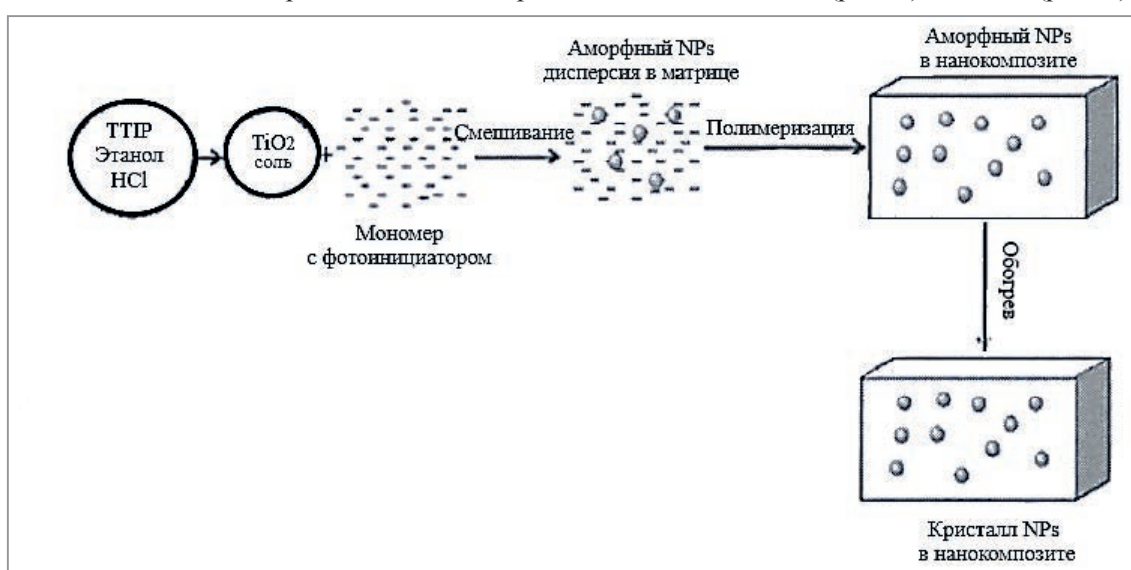


Рис. 1. Схема *in-situ* синтеза в гибридных материалах

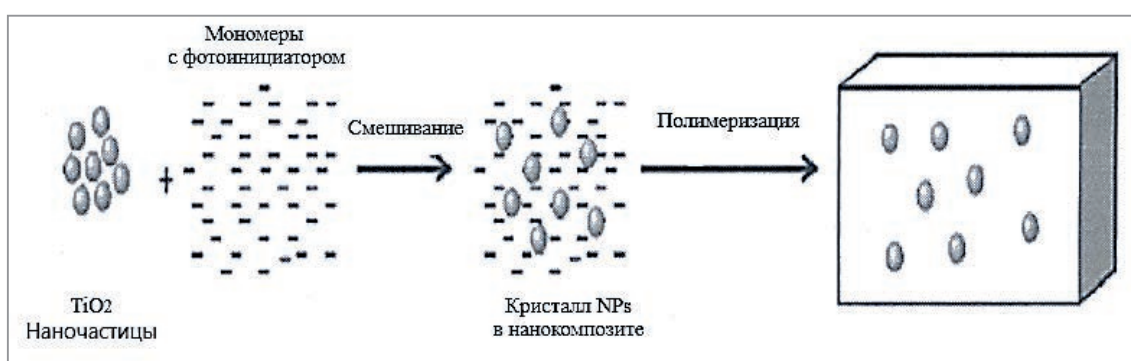


Рис. 2. Схема *ex-situ* синтеза в гибридных материалах

Примером таких гибридных материалов, используемых в литейном производстве, могут служить огнеупорные суспензии, применяемые для изготовления огнеупорных керамических оболочек, при производстве отливок по выплавляемым моделям: в точном стальном литье, в литье художественных изделий, в ювелирном производстве и т.д. Основными компонентами таких огнеупорных суспензий являются тонкодисперсный огнеупорный наполнитель (пылевидный кварц, хромитовый или оливиновый порошки и т.п.) и связующее – гидролизованый раствор этилсиликата, содержащий кремнезем, соляную кислоту и, как правило, спиртовой растворитель. Силикатное связующее – дешевый, легко доступный и нетоксичный материал. Благодаря этому огнеупорные суспензии на этилсиликате и формовочные смеси на силикате натрия (жидком стекле) соответствуют рекомендациям ЕС относительно охраны окружающей

среды в литейном производстве (в том числе по ограничению выбросов вредных веществ). Основные недостатки смесей на этих связующих – их недолговечность относительно смесей с органическими связующими, гигроскопичность, меньшая прочность, бо́льшая осыпаемость, а смесей на жидком стекле – затрудненная выбиваемость и регенерируемость.

Одним из наиболее эффективных способов улучшения технологических свойств силикатных связующих является их модифицирование. При этом в качестве модификаторов все чаще используются ультрадисперсные и даже наноструктурированные материалы. Так, в БНТУ разработан способ и получен патент на автоклавное модифицирование жидкого стекла нанодисперсными добавками природного шунгита (аморфный, фуллереноподобный углерод, в среде которого рассредоточены глобулы силиката размером около 10–20 нм). Лабораторные исследования показали, что применение углеродсодержащего наномодификатора (в количестве 0,08–0,16 мас. %) позволяет добиться снижения работы выбивки более чем в 1,5 раза, при этом сохраняя экологические преимущества жидкостекольного связующего. Главное отличие ультрадисперсного модификатора в том, что благодаря его размеру он встраивается внутрь структуры глобулы силикагеля, не нарушая и даже несколько увеличивая прочность смеси, в то же время при температуре 800–900 °С, когда происходит термическая деструкция модификатора (газификация углерода), разрушается и сама глобула силикагеля, обеспечивая желаемое уменьшение остаточной прочности жидкостекольной смеси и снижение трудоемкости операций выбивки форм и регенерации смеси [8].

В работе [9] приведены результаты исследования модифицирования силиката натрия наночастицами металлических оксидов, таких, как MgO, ZnO и Al₂O₃. В результате были получены нанокомпозиты, обеспечившие значительное улучшение смачиваемости кварцевой матрицы связующим, что позволяет значительно (более чем в 2 раза) уменьшить количество связующего при сохранении прочности смеси: тонкая пленка нанокомпозитного связующего позволяет получить соединения практически «без покрытия».

Весьма перспективным представляется применение гибридных материалов в качестве защитных многофункциональных покрытий. Такие покрытия с наноматериалами уже сегодня эффективно применяются в автомобильной промышленности, например, на металлических поверхностях – на днище и литых дисках автомобилей и т.п. Тонкая пленка покрытия не только защищает поверхность от износа, но, образуя гидрофобную пленку, гарантирует практически полную несмачиваемость ее водой, смазочными материалами, маслами, грязью и т.д., обеспечивая эффект самоочищения поверхности.

Нанотехнологии и специфические свойства наноматериалов, в том числе гибридных, обуславливают недостижимые ранее возможности синтеза новых материалов и точного проектирования объектов с уникальными свойствами (от наномасштаба и даже молекулярного уровня до макрообъектов).

О пристальном внимании к этим вопросам и перспективности использования наноматериалов в металлургии и литейном производстве свидетельствует создание специализированных институтов и научно-исследовательских центров практически во всех индустриально развитых странах: в США и Японии, Китае и Южной Корее, Вьетнаме и Австралии, Великобритании, Канаде, Индии, Бразилии и др. В 2008 г. в ЕС была создана специальная научно-исследовательская платформа Литейное производство, нанонаука и тонкий анализ (Nanoscience Foundry and Fine Analysis – NFFA), задачей которой является координация и объединение усилий научных центров, исследовательских лабораторий, академических институтов, университетов и крупных промышленных предприятий, направленных на развитие нанотехнологий и применение их в литейном и металлургическом производствах. Сегодня эта платформа объединяет уже 22 организации, а бюджет проекта составляет около 15 млрд. евро [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зубов В. И.** Третья молекулярная форма углерода – фуллерены, фуллериты и фуллериды, предыстория, открытие и физические свойства // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 4–17.
2. **Ковтун Г. П., Веревкин А. А.** Наноматериалы: технологии и материаловедение. Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. 73 с.
3. **Simon H. Friedman et al.** Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. No. 15. P. 6506–6509.
4. **Свидуневич 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.
5. **Кондратьев В. В., Иванов Н. А., Ржечицкий Э. П., Сысоев И. А.** Перспективы применения нанотехнологий и наноматериалов в горнометаллургической промышленности // Вест. ИрГТУ. 2010. № 1. С. 168–174.

6. Куйс Д. В., Свидуневич Н. А., Окатова Г. П. и др. О механизме структурообразования особо твердой углеродной фазы в нанокompозите на основе железа и нанодисперсного углерода // *Литье и металлургия*. 2010. № 3. С. 244–246.
7. Alemân, V., Chadwick, A.V., He, J., Hess, M., Horie, K., Jones, R.G. et al. (2007). Pure and Applied Chemistry The Scientific Journal of IUPAC, Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). Pure Appl. Chem. 79, 1801–1829.
8. Легковывиваемая жидкостекольная смесь для литейных форм и стержней: пат. 21926 Респ. Беларусь, В22С1/18 / Ю.Ю. Гуминский, А.Н. Крутилин, Ю.Н. Фасевич; заявитель Белорус. нац. техн. ун-т. Заяв. № а20150673; заявл. 29.12.2015; опубл. 30.06.2018.
9. Kmita, A. Modification of water glass as binder for molding sands by metal oxide nanoparticles in organic solvents. Unpublished doctoral dissertation, AGH Krakow. 2014.
10. Nanoscience Foundries and Fine Analysis – Europe/PILOT. <https://cordis.europa.eu/project/id>. Дата доступа: 12.08.2021.

REFERENCES

1. Zubov V.I. Tret'ja molekularnaja forma ugleroda – fullereny, fullerity i fulleridy, predistorija, otkrytie i fizicheskie svojstva [The third molecular form of carbon – fullerenes, fullerites and fullerides, prehistory, discovery and physical properties]. *Izvestie vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija = News of universities. Chemistry and chemical technology*, 2010, vol. 53, no. 10, pp. 4–17.
2. Kovtun G.P., Verevkin A.A. *Nanomaterialy: tehnologii i materialovedenie* [Nanomaterials: Technologies and Materials Science]. Obzor. Har'kov. NNC HFTI Publ., 2010. 73 p.
3. Simon H. Friedman et al. Inhibition of the HIV-1 protease by fullerene derivatives: model building studies and experimental verification. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, vol. 115, no. 15, pp. 6506–6509.
4. Svidunovich H.A., Okatova G.P., Prudnikova E.I., Pisarenko L.Z., Kuis D.V. Fullerenopodobnye fazy v chugunah razlichnyh tipov [Fullerene-like phases in cast irons of various types]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2003, no. 3, pp. 43–49.
5. Kondrat'ev V.V., Ivanov N.A., Rzhchickij Je.P., Sysoev I.A. Perspektivy primeneniya nanotehnologij i nanomaterialov v gornometallurgicheskoj promyshlennosti [Prospects for the application of nanotechnology and nanomaterials in the mining and metallurgical industry]. *Vestnik IrGTU = Bulletin of Irkutsk State Technical University*, 2010, no. 1, pp. 168–174.
6. Kuis D.V., Svidunovich N.A., Okatova G.P. i dr. O mehanizme strukturoobrazovanija osobo tverdoj uglerodnoj fazy v nanokompозite na osnove zheleza i nanodispersnogo ugleroda [On the mechanism of structure formation of a particularly hard carbon phase in a nanocomposite based on iron and nanodispersed carbon]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2010, no. 3, pp. 244–246.
7. Alemân V., Chadwick A.V., He J., Hess M., Horie K., Jones R.G. et al. (2007). Pure and Applied Chemistry The Scientific Journal of IUPAC, Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). Pure Appl. Chem. 79, 1801–1829.
8. Guminskij Ju. Ju., Krutilin A.N., Fasevich Ju.N. *Legkovyvivaemaja zhidkostekol'naja smes' dlja litejnyh form i stержnej* [Easy-to-remove liquid glass mixture for molds and cores]. Patent BY, no. 21926 V22S1/18.; заявитель i patentoobladatel' Belorusskij nacional'nyj tehničeskij universitet; заявка no. a 20150673 ot 29.12.2015; opubl. 30.06.2018.
9. Kmita A. Modification of water glass as binder for molding sands by metal oxide nanoparticles in organic solvents. Unpublished doctoral dissertation, AGH Krakow, 2014.
10. Nanoscience Foundries and Fine Analysis – Europe/PILOT. <https://cordis.europa.eu/project/id>. Access date: 12.08.2021.