

УДК 548.3:669.018

**ВЕРОЯТНЫЕ ИЗОСИММЕТРИЙНЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ
МОДИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОВ С ОБОЛОЧКАМИ ПЕНТАГОНАЛЬНОЙ
ВЕТВИ КЛАССИФИКАЦИИ В АНТИФРИКЦИОННЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ**

^{1,2}Дерлугян П.Д., ^{1,2}Иванов В.В., ¹Иванова И.В., ^{1,2}Логинов В.Т., ¹Шишка В.Г.

¹ФГУП ОКТБ «ОРИОН»;

²Южно-Российский государственный технический университет, e-mail: valivanov11@mail.ru

Обсуждается возможная структурная разупорядоченность углеродсодержащих наночастиц в антифрикционных композиционных покрытиях, модифицированных наноалмазом. Рассматриваются вероятные изосимметричные и деформационные модификации наноструктур с атомными оболочками пентагональной ветви классификации фуллеренов и их возможное влияние на трибологические свойства покрытий.

Ключевые слова: структурно-фазовая разупорядоченность, композиционные покрытия, наноалмаз, наноструктуры, атомные оболочки фуллеренов

**PROBABLY ISOSYMMETRIC AND DEFORMATIONAL MODIFICATIONS
OF FULLERENE'S WITH COVERS BY PENTAGONAL BRANCH CLASSIFICATION
IN TO ANTIFRICTION COMPOSITIONAL COATINGS**

^{1,2}Derlugyan P.D., ^{1,2}Ivanov V.V., ¹Ivanova I.V., ^{1,2}Loginov V.T., ¹Shishka V.G.

¹FGUE SDTU «ORION»;

²South-Russian state engineering university, e-mail: valivanov11@mail.ru

The possible structural disordering of carbon containing nanoparticles into antifriction compositional coats modified by nanodiamond was discussed. The probably isosymmetric and deformational modifications of nanostructures with atomic covers by pentagonal branch of fullerene's classification and the possible influence onto tribologic properties of the coats were examined.

Keywords: structural phase disordering, compositional coatings, nanodiamond, nanostructures, fullerenes atomic covers

В процессе трения поверхностные слои материалов переходят в специфическое состояние, которое характеризуется как фазово-разупорядоченное по отношению к исходному состоянию [1–3]. Методики анализа фазовой и структурной разупорядоченности поверхности антифрикционных материалов и композиционных покрытий (КП), представлена в работах [4–7].

Наличие межфазных «дефектов» является прямым следствием фазово-разупорядоченного состояния, особенно компонентов системы в ультрадисперсном состоянии [8–10]. В этом случае может проявляться эффект синергизма – отклонение свойства материала от величины, которая может быть получена по аддитивной схеме с учетом индивидуальных характеристик фаз. В соответствии с синергической моделью «концентрационной волны» [10] трибологические свойства (скорость линейного износа или коэффициент трения) КП зависят также от относительной величины эффекта синергизма, который определяется параметрами k и k_n – размерным и наноструктурным факторами, соответственно. Экспериментально установлено [11–17], что для КП разного фазового состава параметр k_n принимает значения в интервале от 0,03 до 0,17 и характеризует объемную

долю наночастиц фаз твердых компонент трибосопряженных поверхностей. Одновременный учет вероятного синергизма свойств компонентов КП и анализ возможного фазово-разупорядоченного состояния трибосопряженных поверхностей позволил осуществить целенаправленный выбор эффективных модификаторов для КП на основе никельсодержащих систем [18]. Теоретическим обоснованием для этого послужили методы символического описания модульного строения компонентов КП и методы модульного дизайна наноструктур [19–29].

Данная работа посвящена анализу возможной структурно-фазовой разупорядоченности углеродсодержащих наночастиц в антифрикционных КП, модифицированных наноалмазом. Рассмотрены некоторые из вероятных наноструктур с гомоатомными оболочками пентагональной ветви классификации фуллеренов, предложенной в [30].

Можно предположить, что в процессе трения КП, модифицированного наноалмазом, происходит разрушение агрегатов углеродсодержащих наночастиц, «графитизация» их поверхностных оболочек и образование, в частности, «ядер» в виде фуллереноподобных наноструктур состава C_n с $n \geq 20$. Пентагональный додекаэдр характеризует форму малого фуллерена C_{20} ,

на основе которого могут быть сконструированы икосаэдрические наноалмазы с тетраэдрической sp^3 -координацией атомов углерода, и онионы – многослойные фуллереноподобные частицы с sp^2 -координацией атомов углерода.

В качестве допустимых топологических преобразований пентагондодекаэдра будем рассматривать сплитинг-преобразование узлов и стеллейшн-дизайн граней. Основная цепочка топологических преобразований (см. рис. 1):

пентагондодекаэдр PD {555} → усеченный пентагондодекаэдр tPD {3.10.10} → икосододекаэдр ID {3535} → усеченный икосаэдр tI {566} → икосаэдр I {33333}.

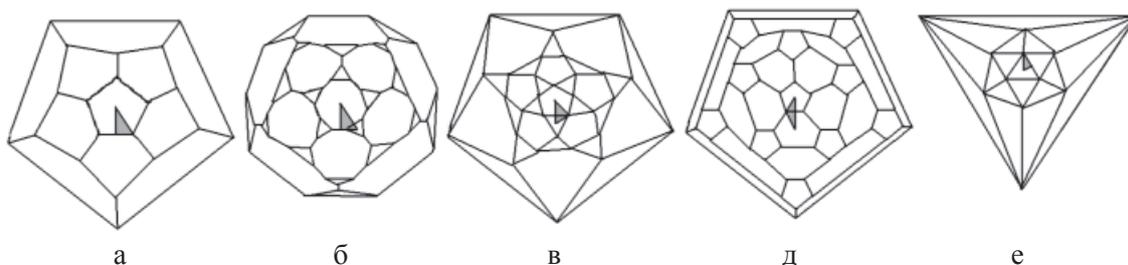


Рис. 1. Проекции оболочек и фундаментальные области группы симметрии I_h для PD{555} (а); tPD{3.10.10} (б); ID{3535} (в); tI{566} (г) и I{33333} (д)

Возможны также следующие преобразования с сохранением симметрии икосаэдра I_h : икосододекаэдр ID {3535} → усеченный икосододекаэдр tID {46.10} → ромбоикосододекаэдр RID {3454},

усеченный икосаэдр tI {566} → {2 {3.10.12} + {3.12.12}} → {3536}.

Характеристики всех полученных выше полиэдров с симметрией икосаэдра I_h , в том числе расчетные значения диаметра соответствующих им фуллеренов и возможные составы оболочек углеродсодержащих наноструктур в соответствии с [30], представ-

лены в табл. 1. Отметим, что в [30] формально допускается также и существование гетероатомных кластеров со структурными формулами $A^{III} B^{II}_{90}$ в форме икосаэдра, $A^{III}_{20} B^{II}_{30}$ в форме пентагондодекаэдра и $A^{III}_{30} B^{II}_{45}$ в форме икосододекаэдра.

Таблица 1

Характеристика полиэдров с симметрией икосаэдра I_h

Полиэдр	Количество			Состав фуллерена	Диаметр фуллерена, нм	Общая формула состава оболочек наноструктур
	вершин	ребер	граней			
PD {555}	20	30	12	C_{20}	0,48	C_{20+60z}
tPD {3.10.10}	60	90	32	C_{60}	0,74	C_{60z}
ID {3535}	30	60	32	C_{30}	0,57	C_{30+60z}
tI {566}	60	90	32	C_{60}	0,74	C_{60z}
I {33333}	12	30	20	C_{12}	0,42	C_{12+60z}
tID {46.10}	120	180	62	C_{120}	1,05	C_{60z}
RID {3454}	60	120	62	C_{60}	0,74	C_{60z}
2 {3.10.12} + {3.12.12}	180	270	92	C_{180}	1,22	C_{60z}
{3536}	90	180	92	C_{90}	0,95	C_{30+60z}

Аналогичные данные для полиэдров с икосаэдрической симметрией могут быть получены при анализе фундаментальной области точечной группы I_h . Симметрический комплекс группы содержит центр

симметрии, 15 поворотных осей симметрии 2-го порядка, 10 инверсионных осей симметрии 3-го порядка, 6 инверсионных осей симметрии 5-го порядка и 15 плоскостей симметрии m . В данном случае фундамен-

тальная область группы – замкнутая неправильная трехгранная пирамида, ребрами которой являются ближайшие друг к другу оси симметрии 2-го, 3-го и 5-го поряд-

ка (рис. 2). Положение вершин вероятных многогранников и их локальная симметрия в фундаментальной области точечной группы представлены на рис. 3.

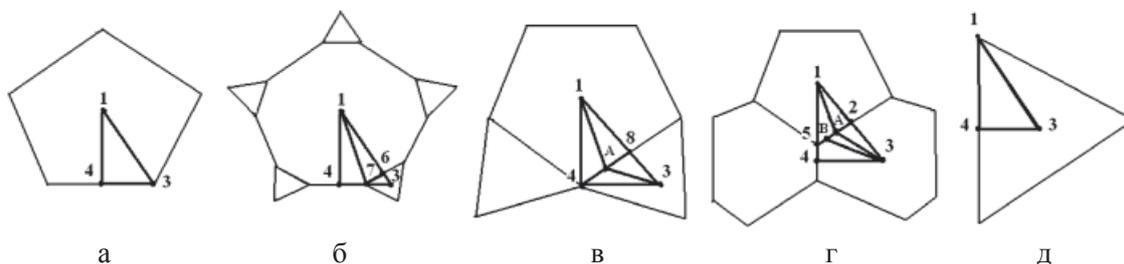


Рис. 2. Соотношения структурных элементов модификаций фуллеренов с симметрией I_h :
 C_{20} - $PD\{555\}$ – (а); C_{60} - $iPD\{3.10.10\}$ – (б); C_{30} - $ID\{3535\}$ – (в);
 C_{60} - $iI\{566\}$ – (г); C_{12} - $I\{33333\}$ – (д)

В [31, 32] методом анализа фундаментальных областей точечной группы симметрии перечислены группы симметрии всех возможных симметрично неэквивалентных разновидностей молекул фуллеренов, которые могут возникнуть в результате ее непрерывных деформаций. В частности, для молекулы фуллерена C_{60} выделено 23 различных типа структурных элементов, которым соответствуют 23 типа симметрично неэквивалентных разновидностей молекулы (рис. 2, г). Число возможных структурных превращений между модификациями определяется как число связей в графе смежности группы I_h и равно 79 [31]. На экстраординарных направлениях A и B симметрия молекулы повышается до $m \bar{3}.10$ и $m \bar{6} 5$ соответственно (табл. 2) [31].

Аналогичный анализ с использованием данных о структурных элементах (рис. 2, а) для получения вероятных деформационных модификаций может быть проведен и для других молекул фуллеренов [32], например, для молекулы C_{20} в форме пентагонального додекаэдра (табл. 3).

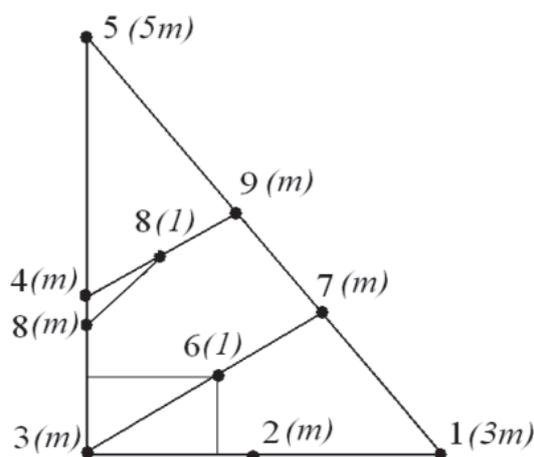


Рис. 3. Положение вершин вероятных многогранников и их симметрия в фундаментальной области точечной группы I_h :

1 – $PD\{555\}$; 2 – $iPD\{3.10.10\}$; 3 – $ID\{3535\}$;
 4 – $iI\{566\}$; 5 – $I\{33333\}$; 6 – $iID\{46.10\}$;
 7 – $RID\{3454\}$; 8 – многогранник $(2\{3.10.12\} + \{3.12.12\})$;
 9 – многогранник $\{3536\}$

Таблица 2
 Структурные состояния молекулы фуллерена C_{60} [31].

Структурный элемент *	Размерность	Симметрия орбиты	Собственная симметрия
1	1	$m \bar{3} \bar{5}$	5m
2, 4, 5		$m \bar{3} \bar{5}$	m
3		$m \bar{3} \bar{5}$	3m
A		$m \bar{3}.10$	1
B		$m \bar{6} 5$	1
1–2, 1–5, 2–3, 3–4, 4–5	2	$m \bar{3} \bar{5}$	m
1–A, 2–A, 3–5, 3–B, A–B, B–5		$m \bar{3} \bar{5}$	1
1–2–A, 1–A–5, 2–3–B, 3–4–5, 3–B–5		$m \bar{3} \bar{5}$	1

Таблица 3

Структурные состояния молекулы малого фуллерена C₂₀ [32].

Структурный элемент *	Размерность	Симметрия орбиты	Собственная симметрия
1	1	$\bar{5} \bar{3} m$	5m
4		$\bar{5} \bar{3} m$	2m
3		$\bar{5} \bar{3} m$	3m
1-3, 1-4, 3-4	2	$\bar{5} \bar{3} m$	m
1-3-4	3	$\bar{5} \bar{3} m$	1

Таким образом, установлено, что при модифицировании КП наноалмазом фазовая и структурная разупорядоченность углеродсодержащих наночастиц на их поверхности после трибовоздействия может быть обусловлена, в частности, наличием фуллереноподобных наночастиц разного состава с диаметром менее 1,25 нм и симметрией точечной группы I_h или ее вероятных деформационных модификаций. В этом случае все эти наночастицы в соответствии с синергической моделью «концентрационной волны» могут рассматриваться как «фазы» твердой компоненты, проявляющие свойства твердых смазочных материалов и эффективно влияющие на трибологические свойства КП [8]. Это подтверждается результатами трибологических испытаний соответствующих твердосмазочных антифрикционных покрытий, полученных с использованием наночастиц алмаза [33].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.У01.21.1078.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
2. Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2001. – № 3. – С. 60–61.
3. Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. Проблемы трибоэлектрохимии. – 2005. – С. 128–130.
4. Иванов В.В., Логинов В.Т., Башкиров О.М., Щербаков И.Н., Даниюшина Г.А., Докукин И.И. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2003. – № 2. – С. 105–107.
5. Иванов В.В., Логинов В.Т., Башкиров О.М. Щербаков И.Н., Марченко С.И. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2003. – № 3. – С. 54–55.
6. Иванов В.В., Башкиров О.М., Щербаков И.Н. и др. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. Спецвыпуск. Композиционные материалы. – 2005. – С. 50–52.
7. Balakai V.I., Ivanov V.V., Balakai I.V., Arzumanova A.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Т.82. – № 5. – С. 851–856.
8. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. – 112 с.
9. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т. и др. Химическое конструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 152 с.

10. Иванов В.В., Иванов А.В., Щербаков И.Н., Башкиров О.М. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2005. – № 3. – С. 46–49.
11. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Иванов А.В., Башкиров О.М. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2005. – № 4. – С. 62–64.
12. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 3. – С. 113–115.
13. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 4. – С. 116–118.
14. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2010. – № 5. – С. 72–75.
15. Ivanov V.V., Balakai V.I., Ivanov A.V., Arzumanova A.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2006. – Т.79. – № 4. – С. 610–613.
16. Иванов В.В., Кукоз Ф.И., Балакай В.И., Балакай К.В., Христофориди М.П. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2007. – № 5. – С. 56–58.
17. Ivanov V.V., Balakai V.I., Kurnakova N.Yu., Arzumanova A.V., Balakai I.V. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2008. – Т.81. – № 12. – С. 2169–2171.
18. Щербаков И.Н., Иванов В.В. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 5. – С. 47–50.
19. Иванов В.В., Таланов В.М. // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2010. – Т.1. – № 1. – С. 72–107.
20. Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2011. – Т.2. – № 3. – С. 121–134.
21. Иванов В.В., Таланов В.М., Гусаров В.В. // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2012. – Т.3. – № 4. – С. 82–100.
22. Иванов В.В., Таланов В.М. // Кристаллография. – 2010. – Т.55. – № 3. – С. 385–398.
23. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т.55. – № 6. – С. 980–990.
24. Иванов В.В., Таланов В.М. // Физика и химия стекла. – 2008. – Т.34. – № 4. – С. 528–567.
25. Иванов В.В., Таланов В.М. // Успехи соврем. естествознания. – 2012. – № 9. – С. 74–77.
26. Иванов В.В., Таланов В.М. // Успехи соврем. естествознания. – 2012. – № 8. – С. 75–77.
27. Иванов В.В., Таланов В.М. // Успехи соврем. естествознания. – 2012. – № 10. – С. 78–80.
28. Иванов В.В., Таланов В.М. // Журн. структурн. химии. – 2013. – Т.54. – № 2. – С. 354–376.
29. Иванов В.В., Таланов В.М. // Кристаллография. – 2013. – Т.58. – № 3. – С. 370–379.
30. Кустов Е.Ф., Нефедов В.И., Калинин А.В., Чернова Г.С. // Журн. неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 9. – С. 1483–1494.
31. Таланов В.М., Гусаров В.В., Федорова Н.В., Аммаева Ш.Г. // Физика и химия стекла. – 2005. – Т. 31. – № 3. – С. 369–374.
32. Talanov V.M., Fedorova N.V. // In: Handbook on Fullerene. Synthesis, Properties and Applications. – N-Y: Nova Science Publishers, Inc., – 2012. – Ch.3. – P. 151–195.
33. Патент № 2473711 РФ / Трофимов Г.Е., Щербаков И.Н., Шевченко М.Ю., Логинов В.Т., Дерлугян П.Д., Дерлугян Ф.П., Иванов В.В. – Оpubл. 27.01.2013. – Бюл. № 3.