

Ускенбаева А.М.,
Шамельханова Н.А.

К применению фуллереновой черни в качестве наномодификатора чугунов

В статье рассмотрена возможность применения наноструктурного углерода в виде фуллереновой черни (ФЧ) в качестве нанодобавки к модификатору чугунов. Рассматриваемое применение ФЧ, содержащей фуллереноподобные структуры, является актуальной задачей в контексте экономии дефицитных материалов и энергоресурсов. Возможность наномодифицирования чугунов добавками ФЧ обосновывается ее высокой реактивной способностью с учетом современных представлений о фуллереновой природе чугунов. Активность углеродных наноструктур присутствующих в расплаве чугуна модифицированного нанодобавками ФЧ определяет модифицирующий эффект, связанный с увеличением степени графитизации, устранением отбела и повышением трибологических свойств отливки. Теоретическое обоснование механизма взаимодействия наноструктурированного углерода, содержащегося в ФЧ и наноразмерных элементов, имеющих в расплаве чугунов (по модели Давыдова С.В.), строится на исследованиях процессов кристаллизации металлических расплавов.

Ключевые слова: фуллереновая чернь, наномодифицирование, чугун, кристаллизация.

Uskenbayeva A.V.,
Shamelkhanova N.A.

The application of fullerene black as nanomodifier for cast iron

In the article is considered the possibility of nanostructured carbon in the form of fullerene black (FB) as nano-additive to modifier for cast iron. In context of scarce materials and energy saving, given application FB that contains fullerene-like structures is actual task. The possibility of nano-modification of cast iron with FB-additives is substantiated by their reactivity, taking into account modern ideas about fullerene nature of cast iron. Active carbon nanostructures containing in the melt of cast iron, which is modified with FB-nanoadditives, determines modifying effect. Modification is connected with increase of graphitization degree, elimination of cementite phase and increase of tribological properties of the casting. Given model of nucleation of graphite inclusions under the influence of FB-modifier reflects the mechanism of nano modifying of cast iron. Theoretical study of interaction mechanism of nanostructured carbon in the FB and nanoscale elements presenting in molten iron cast (according to Davydov S.V.) is based on the research of crystallization process of metal melts.

Key words: fullerene-like, nanomodifier, cast iron, crystallisation.

Өскенбаева А.М.,
Шамельханова Н.А.

Шойындардың наномодификаторы ретінде фуллерен қара-күйелерінің қолдану түралы

Мақалада, нанокұрылымды көміртекті фуллеренді қара-күйе (ФҚ) түрінде, шойын модификаторындағы нанокоспа ретінде қолдану мүмкіншіліктері қарастырылған. ФҚ қолдануы фуллерентәріздес құрылымдарды. Тапшы материалдар мен энергоресурстардың үнемдеу жағдайында фуллерентәріздес құрылымдары бар болатын фуллеренді қара-күйені (ФҚ) қолдануы өзекті мәселе болып табылады. Шойының наномодификацияландырудың мүмкіндігі ФҚ қоспалардың белсендігімен және шойынның фуллерендік табиғатына байланысты заманауи көзқарастарымен анықталады. ФҚ қоспаларымен модификацияландырылған шойын балқымасында болатын көміртекті нанокұрылымдардың белсенділігі модификациялау эффектісін анықтайды. Келтірілген моделде, ФҚ–модификаторы әсерінен графит кристалдарының пайда болу үрдісі мен шойын наномодификацияландыру механизмі көрсетілген. ФҚ құрамында болатын нанокұрылымды көміртегінің және шойындағы нанөлшемді элементтердің әрекеттесу механизмі арқылы (Давыдова С.В моделі бойынша) метал қортыпалардың кристалдану үрдісіне қарай теориялық негіздеме құрылды.

Түйін сөздер: фуллеренді қара-күйе, наномодификациялау, шойын, кристалдану.

К ПРИМЕНЕНИЮ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ЧЕРНИ В КАЧЕСТВЕ НАНОМОДИФИКАТОРА ЧУГУНОВ

Введение

Известно, что среди наноматериалов довольно перспективными для ряда применений являются фуллерены. Однако из-за своей дороговизны и вследствие сложности их получения они остаются недостаточно востребованными в широком промышленном масштабе, несмотря на свои полезные свойства. В этой связи, исследование побочных продуктов фуллереновой нанотехнологии – т.н. фуллереновой черни (ФЧ) – является актуальным с точки зрения расширения возможностей эффективного применения более дешевых наноструктурированных материалов.

ФЧ получают разными методами, и их количество достигает до 80% вес. от искомого материала. В состав ФЧ входят аморфный углерод, графитизированные частицы, фуллереноподобные молекулы, графены [1]. Отличительная особенность ФЧ в сравнении с типичной углеродной сажей в том, что углеродные слоистые плоскости ФЧ изогнуты и подобны по природе фуллеренам [2]. Эта кривизна, объясняет наблюдаемую высокую реактивность ФЧ по сравнению с обычной сажей.

На сегодняшний день ФЧ нашли применение в качестве смазки, способствующей образованию износостойких поверхностных слоев материалов пар трения. Об эффекте добавок ФЧ в трибологических целях сообщается в работах [3,4].

ФЧ может быть использован в качестве сорбента и носителя катализатора, так как может взаимодействовать с карбидообразующими металлами и упрочнять их поверхность. В работах химиков по созданию катализаторов и сорбентов хорошо подтверждается увеличенная, по сравнению с фуллеренами, активность ФЧ. В работе [5] отмечается активная роль фуллереноподобных структур в углероде резины, имеющих на 77% выше значения сродства электронов, чем C_{60} .

Химическая активность ФЧ связывается с неоднородными элементами химии углеродной сажи и химии фуллерена. Вследствие наличия несопряженных двойных связей, реактивная способность ФЧ проявляется во взаимодействии с водородом, адсорбции кислорода, сорбции ароматических соединений. Концентрация несопряженных двойных связей в ФЧ

определяется условиями получения фуллереносодержащей сажи.

Существуют публикации о возможности применении фуллеренов и фуллероидных материалов для модифицирования [6].

Таким образом, применение ФЧ обусловлено, главным образом, ее высокой реактивной способностью.

Цель данного исследования: обосновать возможность применения ФЧ в качестве наномодификатора чугунов с учетом активности наноматериала, а также современных представлений о фуллереновой природе чугунов.

Результаты исследований и их обсуждение

Развитие идеи возможного наномодифицирования чугунов, приводящего к улучшению структуры и свойств литейного материала, опирается на проведенные авторами экспериментальные исследования качества чугунных отливок при введении новых модификаторов, содержащих ФЧ-добавки.

Теоретическое обоснование механизма взаимодействия наноструктурированного углерода, содержащегося в ФЧ и наноразмерных элементов, имеющих в расплаве чугунов (по модели Давыдова С.В.), строится на исследованиях процессов кристаллизации металлических расплавов.

Согласно теоретическим положениям Гиббса и Фольмера, на которых основывается зарождение кристаллов графитной фазы в чугунах, образование центров кристаллизации (подложек) при затвердевании жидкостей возможно только после переохлаждения относительно равновесной температуры. В переохлажденном расплаве свободная энергия твердой фазы оказывается ниже свободной энергии жидкой фазы, что создает термодинамические условия для возникновения центров кристаллизации. Спонтанное возникновение кристаллов из жидкой фазы становится возможным при значительных переохлаждениях за счет флуктуаций концентраций и свободных энергий твердой и жидкой фаз.

В расплаве модифицированного чугуна появление новых центров кристаллизации в виде агломерата углеродных структур как результат концентрационной флуктуации, связано с наличием обогащенных и обедненных углеродом локальных микрообъемов. Дальнейший рост и равномерное распределение этих центров как новых подложек для кристаллизации определяет благоприятные формы и размеры графитной фазы в металлической матрице, обуславливаю-

щие повышенные механические и эксплуатационные свойства чугуна.

Процессы кристаллизации пластинчатого и шаровидного графита чугунов с учетом структурообразования углерода, т.н. структурной иерархии углеродных структур (кластеры, фуллерены, эндоэдры, наночастицы, фрактальные агрегаты, кристаллы графита) исследованы Давыдовым С.В. [7].

Согласно исследованиям Закирничной М.М. [8], при кристаллизации железо-углеродистой системы образуются фуллерены. Фуллерены переходят в расплав чугунов также в процессе металлургических переделов, способствуя зарождению центров кристаллизации графитной фазы. При этом фуллерены способны образовывать соединения с атомами, молекулами, ионами и другими видами частиц (эндоэдры, экзоэдры).

Из вышеизложенного можно предположить, что при введении ФЧ, углеродные структуры, присутствующие в расплаве чугуна (фуллерены), могут активизироваться фуллереноподобными молекулами ФЧ, имеющих разорванные связи. Поэтому, выступая в качестве модификатора, наноконпоненты ФЧ влияют на структурообразование графита. Важнейшим механизмом является зарождение новых центров кристаллизации. Одновременно имеет место действие адсорбционного механизма, вследствие образования новых поверхностей разделов, на которых формируется графитная фаза. ФЧ как поверхностно-активный элемент, имеет большее, чем графит, кинетическое влияние на поверхности при кристаллизации. Из-за высокой поверхностной активности модификатора проявляются адсорбционные процессы, замедляющие рост кристаллов.

Вообще, для модифицирования чугунов применяют свыше 500 модификаторов и рафинирующих добавок различного типа, с целью улучшения распределения графита, измельчения зерна, устранения отбела и других нежелательных явлений [9]. Причем сильнейшим графитизатором является свободный углерод, но графит как присадка требует более длительного периода активизации, поэтому его нужно вводить в расплав за несколько минут до других модификаторов. Применение ферросилиция совместно с углеродсодержащим модификатором также не столь эффективно из-за сравнительно небольшой плотности (они плохо усваиваются жидким чугуном). Попытки использовать углеродные нанодобавки к основному модификато-

ру серых чугунов [9], показали положительные результаты: снижение феррита в металлической матрице, изменение формы графитных включений на более благоприятную, существенное увеличение прочности (35-50%). Это означает, что применение нанокремниевых добавок в качестве модификаторов имеет серьезную перспективу.

Исходя из вышеприведенного, можно выделить главные факторы, обуславливающие возможность эффективного применения ФЧ в качестве наномодификатора:

а) активность фуллереноподобных молекул ФЧ, способствующая образованию агломератов как потенциальных центров кристаллизации в высокоуглеродистых зонах;

б) фуллереновая природа расплава чугуна, подразумевающая присутствие многообразных форм углеродных структур с образованием из них скоплений;

в) поверхностная активность, приводящая к адсорбции, которая замедляет рост кристаллов.

При моделировании процесса зарождения кристаллов графитных включений под влиянием ФЧ-модификатора, была разработана следующая схема кристаллизации модифицированного ФЧ-добавкой чугуна, учитывающая вышеназванные факторы (рис. 1).

В соответствии с приведенной схемой, рассмотрены следующие стадии процесса кристаллизации:

I – введение нанодобавки ФЧ в комплексе с основным модификатором (ФС75Ва4) в железоуглеродистый расплав;

II – предкристаллизационная стадия;

III – кристаллизация с образованием включений графитной фазы, распределенных в феррито-перлитной матрице чугуна.

На стадии I, **приведены структурные составляющие** модифицирующих веществ, вводимых в расплав чугуна. Комплексный модификатор содержит примесные частицы, перемешанные с наноконпонентами ФЧ, включающей в своем составе аморфный углерод, графитизированные частицы, фуллереноподобные молекулы, графены.

В расплаве чугуна содержатся углеродные иерархические структуры, в соответствии с [7]. Жидкий чугун, представляет собой систему с микрогетерогенностями масштаба 1...10 нм: железоуглеродистые группировки $(C_mFe)_n$, где $m = 12$, n – большое число, быстро возрастающее с повышением концентрации углерода и понижением температуры. Каждая иерархическая структура расплава соответствует критическому состоянию свободной энергии, которая при вне-

сении дополнительной энергии извне будет расходоваться на организацию следующей адаптивной структуры.

На стадии предкристаллизации II, показано взаимодействие углеродных структур в расплаве чугуна с частицами модифицирующего вещества. При этом частицы расплава чугуна еще не сформировали кристаллы новой фазы и находятся в поле сил дальнедействующего притяжения между собой. В результате взаимодействия углерода ФЧ-добавки с приведенными углеродными структурами чугуна наиболее вероятно фрактальное строение критического зародыша графитной фазы. В соответствии с теорией фракталов [8], формирование фрактальных структур осуществляется из кластеров, имеющих размеры от 2 до 10 нм и состоящих из не менее $10^2 \dots 10^5$ атомов. Кластер невозможно выделить из системы, так как он не имеет поверхности раздела и связан с маточным расплавом. Отсутствие энергетического барьера из-за отсутствия поверхности раздела приводит к самопроизвольному появлению частиц новой фазы размером $r < r_{кр}$, не растворяющихся в расплаве. Таким образом, фрактальные структуры характеризуются способностью заполнять окружающее пространство при малом количестве вещества, образуя фрактальные агрегаты и формируя фрактальную основу расплава. Роль фрактальных углеродных кластеров в чугуне, способных удерживать определенное число структурных элементов описана в работе [8]. Такие структуры обладают устойчивостью и их окончательное формирование должно происходить при более низкой температуре. В центре фрактальных углеродных кластеров также могут находиться фуллерены [8].

Структурирование чугуна фрактальными кластерами согласуется и с принципами синергетики, описывающих поведение систем, далеких от равновесия, в точках неустойчивости, связанных с неравновесными переходами и самоорганизацией.

Таким образом, нанодобавки к составу модификатора могут воздействовать на процессы зародышеобразования через активацию углеродных структур в чугуне, вовлекая их в процессы модифицирования, то есть зародышеобразования и одновременно адсорбции их на поверхности появляющихся центров кристаллизации. Адсорбция позволяет сохранить центры, тормозя их растворение и препятствуя росту до сверхкритического размера.

Нанодобавки к модификатору, по всей видимости, влияют не только на углеродные структуры чугуна, активизируя их для образования

графитной фазы, но и на модифицирующие компоненты (Si, Ca, Ba, Al) **основного модификатора**, способствуя созданию дополнительных гетерогенных центров графитизации.

Схематическое представление процесса кристаллизации при введении ФЧ-добавки основывается на взгляде ученых о неоднородном строении наноматериала, содержащего фуллереноподобные молекулы. Вступая в активное взаимодействие с примесными частицами, а также с имеющимся в расплаве чугуна наноструктурным углеродом, ФЧ способствует образованию новых подложек для кристаллизации графита.

В результате реакционного влияния углерода ФЧ на активность углеродных структур в

чугунном расплаве, включая включения графитной фазы, меняется поверхностная структура образующихся дополнительных центров кристаллизации. Высокая поверхностная активность модификатора приводит к адсорбции, которая замедляет рост кристаллов.

Наши представления о модифицирующем влиянии фуллереноподобных молекул ФЧ, согласуются и с результатами механизма образования центров кристаллизации графита на молекулярном уровне, проведенных в работе [10]. Здесь, в рамках термодинамической модели квазиравновесных систем, было определено, что ими являются полиэдралы – идеальные структуры, напоминающие фуллерены.

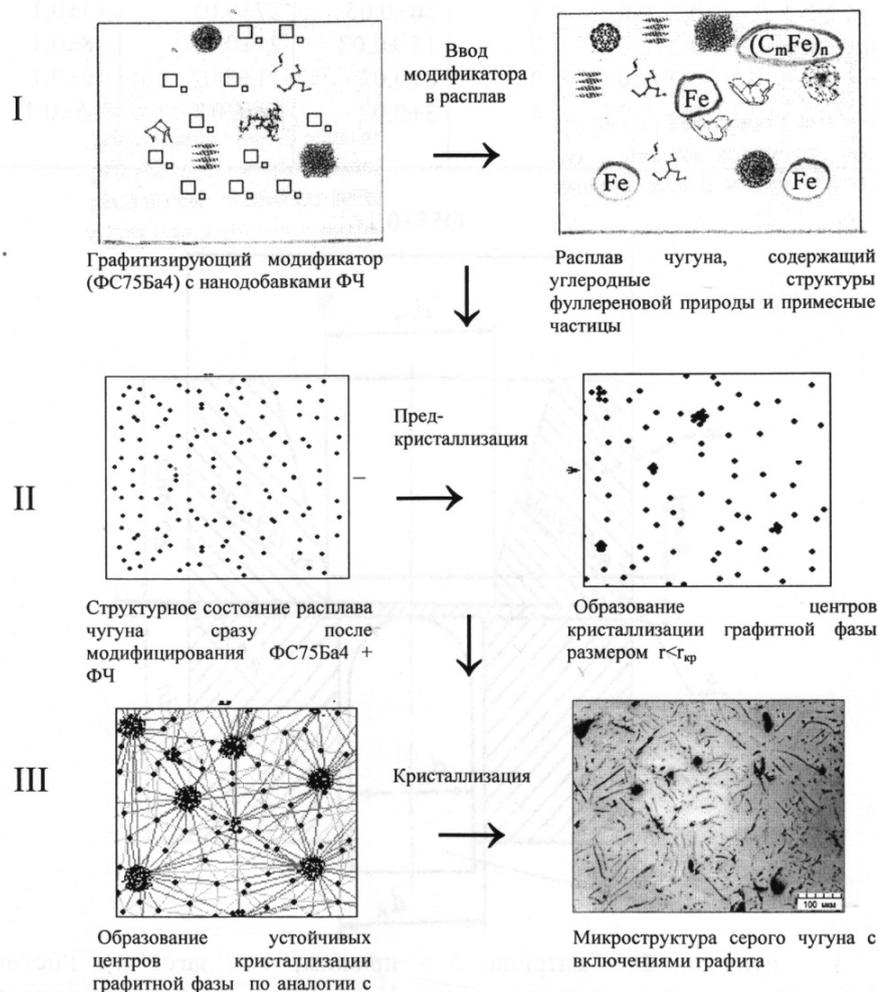


Рисунок 1 – Схема кристаллизации модифицированного ФЧ-добавкой чугуна, где □, ° – основной модификатор ФС75Ва4, остальное – наноконпоненты ФЧ и чугуна

Заклучение

Обобщая вышеизложенное, можно резюмировать: ФЧ-добавка, содержащая в своем составе нанокремниевые частицы, при введении в расплав чугуна, под действием термических напряжений и концентрационных флуктуаций активизирует кремниевые структуры чугуна, созда-

вая дополнительный модифицирующий эффект. Теоретические представления о механизмах модифицирования ФЧ-добавкой чугунов позволят обоснованно разрабатывать технологические условия целенаправленного введения наномодификаторов с определением оптимальных режимов, обеспечивающих необходимые степень графитизации и уровень эксплуатационных свойств.

Литература

- 1 Kushch S.D., Kuyunko N.S. Fullerene Black: Structure, Properties and Possible Applications/Russian Journal of General Chemistry, 2011, vol.81, №2, p.345-353.
- 2 Werner H., Wohlers M., Herein D., Bulbak D., Blöcker J., Schlögl R., Reller A. Fullerene black – Soot or Something New? // Fullerene Science and Technology. – 1993. – Vol. 1. Issue 2. – P.199-219.
- 3 Куш С.Д., Комарова В.И., Комарова А.И. Фуллереновая чернь как эффективная добавка в смазочные материалы // В сб. «Углеродные наноструктуры» – Минск: Институт тепло- и массообмена им. В.И. Лыкова, 2006 – С.277-284.
- 4 Ginzburg, B. Toichilnikov, D. SHiyan, P. Ponimatkin, V. Effect of Fullerene Black Additions on the Tribological Properties of ARmanid PA SV30-1 // Russian Journal of Applied Chemistry – 2011. August.
- 5 Franco Cataldo. The Impact of a Fullerene-like Concept in Carbon Black Science // Carbon. – 2002. – No4. – P.157-162.
- 6 Елецкий А.В., Черногорова О.П. и др. // Российские нанотехнологии. – 2008. – №5-6. – 150с.
- 7 Давыдов С.В. Фуллереновая природа жидкого чугуна – основа технологии наномодифицирования // Труды 7го съезда литейщ. России – Новосибирск: Изд. Дом «Историческое наследие Сибири. -2005. – Т1.– С.101-108.
- 8 Закирничная М.М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях: автореф. дис. докт. техн. наук / М.М. Закирничная. – Уфа: УГНТУ, 2001. – 48 с.
- 9 Кондратьев В.В., Балановский А.Е., Иванов Н.А., Ершов В.А., Корняков М.В. Оценка влияния состава модификатора с наноструктурными добавками на свойства серого чугуна // Металлург. – 2015. – №5 – С. 48-56
- 10 Левицкий В.В., Дозморов С.В. Кластерный механизм образования центров кристаллизации графита в расплаве чугуна // Литейное производство. – 1988. – №9. – С.6-7.

References

- 1 S.D. Kushch, N.S. Kuyunko. Russian Journal of General Chemistry. Vol.81, №2, (2011), p.345-353.
- 2 H. Werner, M. Wohlers, D. Herein, D. Bulbak, J. Blöcker, R. Schlögl, A. Reller. Fullerene Science and Technology. Vol. 1. Issue 2. (1993), p.199-219.
- 3 Kushch S.D., Komarova V.I., Komarova A.I. Fullerenovaya chern' kak effektivnaya dobavka v smazochnyye materialy // V sb. «Uglerodnyye nanostruktury» – Minsk: Institut teplo- i massoobmena im. V.I. Lykova, 2006, s.277-284 (in russ.)
- 4 Ginzburg, B. Toichilnikov, D. SHiyan, P. Ponimatkin, V. Russian Journal of Applied Chemistry, 2011. August.
- 5 Franco Cataldo. Carbon 40 (2002), p.157-162.
- 6 Yeletskiy A.V., Chernogorova O.P. i dr. Rossiyskiye nanotekhnologii. – №5-6. 2008 – 150s. (in russ).
- 7 Davydov S.V. / Trudy sed'mogo s'yezda liteyshchikov Rossii / T1. Obshchiye voprosy. Chernyye i tsvetnyye splavy: Novosibirsk 23-27 maya 2005 g. – Novosibirsk: Izd. Dom «Istoricheskoye naslediyе Sibiri, -2005. – S.101-108. (in russ)
- 8 Zakernichnaya M.M. Obrazovaniye fullerenov v uglerodistykh stalyakh i chugunakh pri kristallizatsii i termicheskikh vozdeystviyakh: avtoref. dis. dokt. tekhn. nauk / M.M. Zakirnichnaya. – Ufa: UGNTU, 2001. – 48 s. (in russ)
- 9 Kondrat'yev V.V., Balanovskiy A.Ye., Ivanov N.A., Yershov V.A., Korniyakov M.V. Metallurg, 2015. – №5 – S. 48-56. (in russ).
- 10 Levitskiy V.V., Dozmorov C.B. Klasternyy mekhanizm obrazovaniya tsentrov kristallizatsii grafita v rasplave chuguna // Liteynoye proizvodstvo, 1988.- №9.S.6-7. (in russ).