

УДК 621.74.669.715:620.18

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЧУГУНА НА КОЛИЧЕСТВО ФУЛЛЕРЕНОВ В ИХ СТРУКТУРЕ

М.М. Закирничная, Д.А. Годовский

*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, Россия, Башкортостан, г.Уфа, ул. Космонавтов 1.
E-mail: kuzeev@ufa.ru*

В статье приведены результаты исследования изменения количества фуллеренов при различных технологических процессах получения чугуна. Впервые обнаружена возможность перехода фуллеренов в чугун из сырья доменного производства. Показано влияние условий охлаждения отливок из конструкционных чугунов на изменение количества фуллеренов C_{60} .

Теоретические представления о структуре, фазовых превращениях, взаимодействии железа и углерода в железо-углеродистых сплавах постоянно совершенствуются и уточняются с появлением новых результатов исследований в этой области. Так, в связи с обнаружением фуллеренов C_{60} в структуре углеродистых сталей и чугунов, отличающихся количеством и формой углерода (карбонильное железо, конструкционные дозвлектоидные стали 10, 20, сталь 45, инструментальные стали У7, У8, У12, серый чугун СЧ25, высокопрочный чугун ВЧ45) [1,2], возникло фуллеренное направление в рамках материаловедения. Разработанная на основе ИК-спектрального анализа методика количественной оценки фуллеренов позволила получить зависимость количества фуллеренов в 1 г сплава от процентного содержания углерода в сплаве. Однако открытым остается вопрос: на какой стадии получения железо-углеродистых сплавов в структуре появляются фуллерены. Поэтому в данной работе рассматривается первая стадия получения сплавов – доменное производство, определяются закономерности образования фуллеренов при дальнейшей переплавке полученных чугунов в зависимости от условий технологического процесса.

1. Исследование доменного процесса выплавки чугуна

Для исследований доменного процесса выплавки чугуна были получены образцы передельного чугуна ПЛ1. Плавка проводилась в доменной печи с полезным объемом 225 м^3 и максимальной температурой нагрева $1900 \text{ }^\circ\text{C}$. Для сравнения результатов были проведены две плавки чугуна ПЛ1, которые условно обозначили плавка № 1 и плавка № 2. В каждой плавке отбор проб производился дважды: первый до и второй после выпуска шлака. Нумерация образцов приведена в таблице 1. Химический состав образцов приведен в таблице 2.

Образцы второго продукта плавки – колошниковой пыли, содержащей около 12% углерода, были отобраны из системы сухих пылеуловителей, установленной в доменной печи.

Т а б л и ц а 1. Нумерация образцов.

Плавка № 1		Плавка № 2	
до снятия шлака	после снятия шлака	до снятия шлака	после снятия шлака
1.1	1.3	2.1	2.3

Т а б л и ц а 2. Химический состав полученных образцов (в процентах).

№ образца	C	Si	Mn	S	Cr	Cu	Ni	P
1.1	4,35	1,59	1,45	0,021	0,07	0,02	0,03	0,15
1.2	4,30	1,27	1,20	0,021	0,07	0,02	0,03	0,15
2.1	4,24	1,49	1,05	0,026	0,07	0,03	0,03	0,15
2.2	4,38	1,35	1,00	0,026	0,07	0,03	0,03	0,15

Для определения зависимости количества фуллеренов от процентного содержания углерода были взяты литейный чугун Л5, имеющий химический состав: C- 4,2%, Si – 1,9%, Mn – 0,52%, P – 0,7 – 1,2%, S – 0,04% и литейный чугун Л4: C- 3,8 – 4,1%, Si – 1,6 – 2,0%, Mn – 0,5-0,6%, P – 0,7 – 1,2%, S – 0,04%.

Количественная оценка содержания фуллеренов в сплаве проводилась с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии на ИК-спектрометре Specord M80. Для выделения фуллеренов из структуры углеродистых сплавов на основе железа была разработана методика, включающая растворение сплава в плавиковой кислоте в течение двух суток с последующей экстракцией осадка четыреххлористым углеродом (сутки) для перехода фуллеренов в растворитель [3].

Оценка количества фуллеренов C_{60} в пробах, полученных из железо - углеродистых сплавов, проводилась с помощью методики [4], в основе которой лежит зависимость интенсивности частоты колебаний связи в спектре от их концентрации в пробе: по известной интенсивности частоты колебания связи, относящейся к C_{60} , определяется концентрация фуллеренов в пробе, которая приводится в соответствие с объемом пробы, помещенной в кювету ИК-спектрометра. Зная количество атомов углерода в 1 г чугуна и количество атомов углерода, которое идет на образование фуллеренов, можно определить их процентное соотношение.

Из всех компонентов шихты доменного процесса (агломерат, руда, окатыши, известняк, кокс) для исследований, как потенциальный источник фуллеренов, был выбран кокс, содержащий 82,55 % углерода.

Масс-спектрометрия положительных ионов проводилась для проб, полученных из образцов передельного чугуна ПЛ1, литейного чугуна Л4, Л5, кокса и колошниковой пыли. Анализ полученных масс-спектров (пример приведен на рис. 1) положительных ионов показывает наличие во всех пробах фуллеренов C_{60} (720 а.е.м.), что подтверждается их изотопным составом (таблица 3).

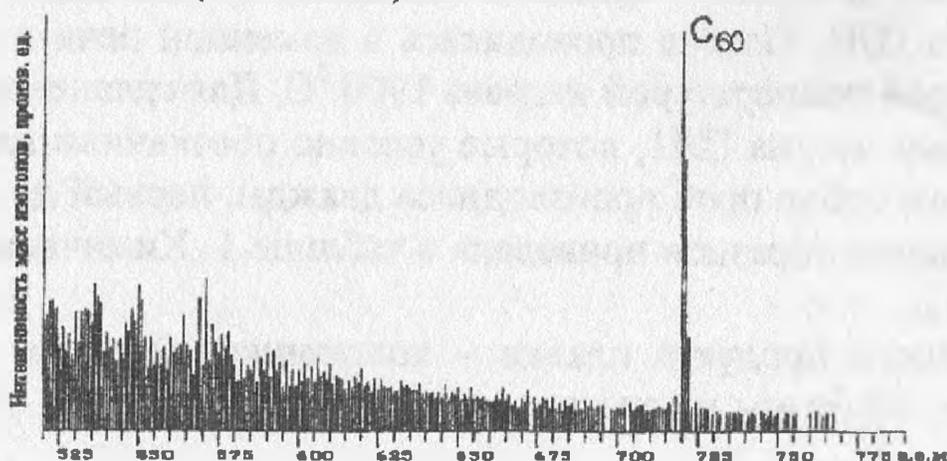


Рис. 1. Масс-спектр кокса

Результаты масс-спектрометрии положительных ионов подтверждаются более чувствительным методом - масс-спектрометрией отрицательных ионов.

В результате проведения ИК-спектрометрии было определено количество фуллеренов в пробах (см. таблицу 3) и построена зависимость количества фуллеренов от процентного содержания углерода в чугуне при охлаждении его на воздухе (рис. 2).

Т а б л и ц а 3. Изотопный состав и количество фуллеренов C_{60} в пробах.

Проба	Интенсивность масс изотопов, %				Количество фуллеренов в 1 г пробы, 10^{-15} шт/г
	720 а.е.м.	721 а.е.м.	722 а.е.м.	723 а.е.м.	
Фуллерены C_{60} , полученные испарением графита [5]	100	67	24	4	-
Кокс	100	69	24	6	20,22
Колошниковая пыль	100	72	27	6	-
Чугун ПЛ1 (1.1)	100	69	24	5	2,755
Чугун ПЛ1 (1.2)	100	69	25	4	3,121
Чугун ПЛ1 (1.3)	100	68	25	6	2,807
Чугун ПЛ1 (2.1)	100	69	26	6	2,938
Чугун ПЛ1 (2.2)	100	68	24	5	3,007
Чугун ПЛ1 (2.3)	100	69	25	4	2,679
Чугун Л4	100	69	25	5	3,121
Чугун Л5	100	67	23	5	3,016



Рис. 2 Зависимость количества фуллеренов от процентного содержания углерода в чугуне при охлаждении на воздухе

Полученная линейная зависимость количества фуллеренов от процентного содержания углерода для передельных и литейных чугунов позволяет сделать вывод, что количество фуллеренов уменьшается при увеличении процентного содержания углерода в сплаве.

Сопоставление результатов микроструктурного и ИК-спектрального анализа показывает связь между количеством фуллеренов C_{60} и углеродом: чем больше процентное содержание углерода в сплаве, тем больше его идет на формирование цементита, т.е.

меньше его остается в свободном состоянии и как следствие, образуется меньшее количество фуллеренов. Можно предположить, что фуллерены образуются в феррите на границе с цементитом, где больше вероятность возникновения участков с повышенным содержанием углерода.

2. Исследование изменения количества фуллеренов при дальнейшей переплавке литейного чугуна Л5 с целью получения конструкционных чугунов.

Конструкционные чугуны: высокопрочный чугун с шаровидным графитом ВЧ60, серые чугуны с пластинчатой формой графита СЧ15, СЧ18, СЧ25 были получены путем переплавки литейного чугуна Л5. Плавка производилась в индукционной печи ИСТ-016 мощностью 120 кВт и максимальной температурой нагрева 1800 °С. Жидкий металл при температуре 1480 °С заливался в разовые песчано-глиняные формы. Размеры слитков 105×30×30 мм.

Химический состав полученных чугунов приведен в таблице 4.

Были выбраны различные условия охлаждения слитков (таблица 5).

Т а б л и ц а 4. Химический состав чугунов.

Марка чугуна	Содержание элемента, %					
	C	Si	Mn	Cr	P	S
ВЧ60	3,27	2,76	0,68	0,24	0,04	0,016
СЧ15	3,12	2,54	0,50	-	0,15	0,0250
СЧ18	3,38	2,07	0,75	-	0,16	0,0200
СЧ25	3,03	1,7	0,41	-	0,12	0,0250

Т а б л и ц а 5. Характеристика полученных образцов.

Условия охлаждения	Время охлаждения, ч	Скорость охлаждения, °С/мин
охлаждение на воздухе	2	4,5
охлаждение в воде с начальной температурой 20 °С	0,5	250
охлаждение с печью (начальная температура 900 °С)	24	0,4314
выдержка в печи при 900 °С (с дальнейшим охлаждением на воздухе):		
2 часа	-	-
4 часа	-	-
6 часов	-	-

Для проведения ИК-спектроскопии были получены пробы по описанной ранее методике. ИК-спектральный анализ проб позволил получить зависимости количества фуллеренов от скорости охлаждения и от выдержки в печи при температуре 900 °С (рис.3).

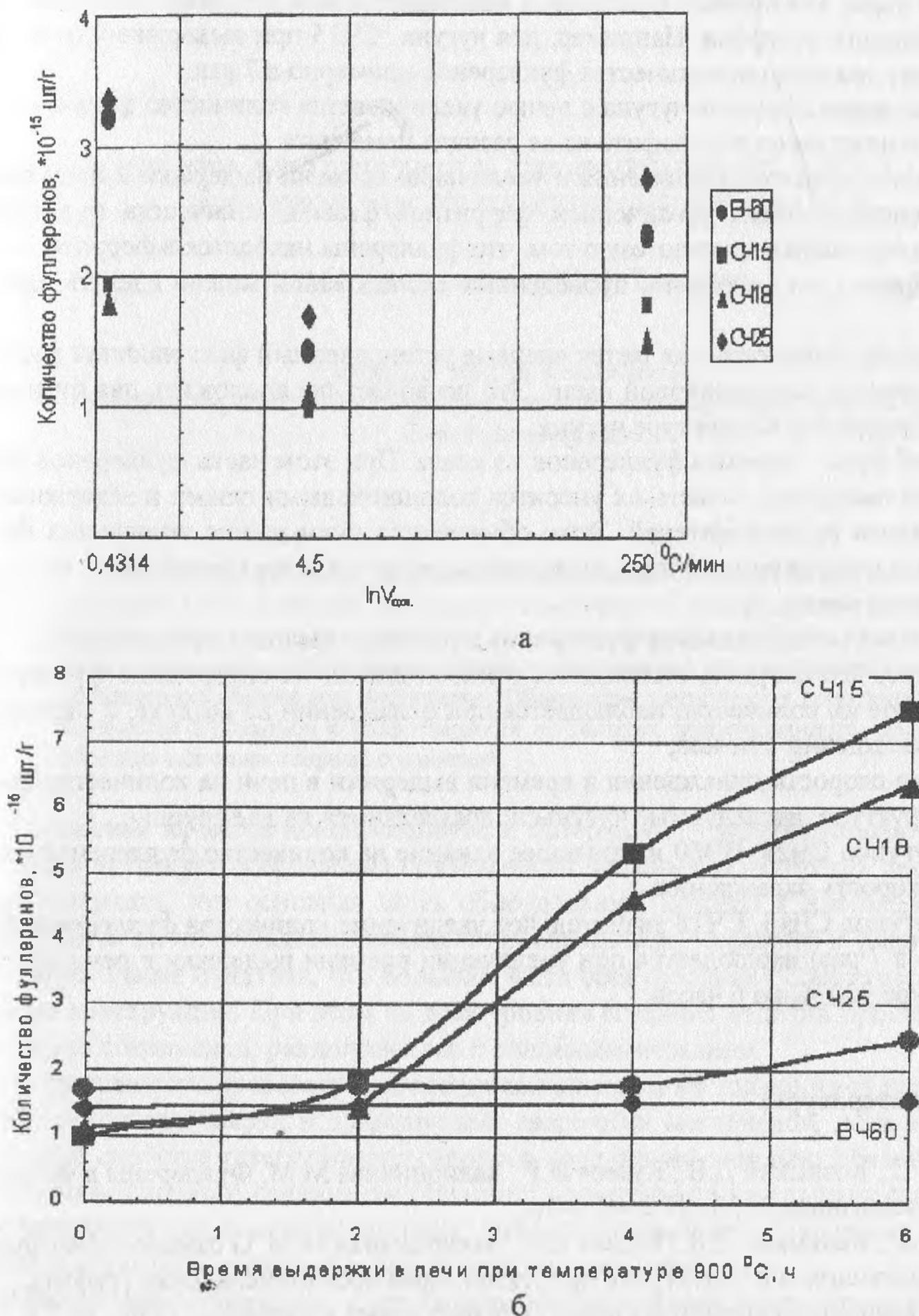


Рис. 3. Зависимость количества фуллеренов от скорости охлаждения отливок (а) и времени выдержки в печи (б).

Анализируя зависимость количества фуллеренов от скорости охлаждения, можно выделить две группы чугунов, имеющих одинаковый характер поведения при кристаллизации: первая группа – чугуны ВЧ60 и СЧ25, вторая – чугуны СЧ15 и СЧ18. При увеличении времени выдержки в печи увеличивается роль диффузии углерода в формировании структуры и видно, что эти две группы чугунов резко разделяются (см. рис.3). При охлаждении на воздухе чугунов СЧ15, СЧ18, СЧ25 они имеют структуру перлита с небольшими светлыми участками феррита и мелкими включениями пластинчатого графита. Известно, что чем больше в структуре чугунов перлитной составляющей (при одинаковом содержании углерода), тем меньше свободного углерода. По его убыванию в структуре чугуны можно расположить в ряд: СЧ15, СЧ18, СЧ25, ВЧ60. Эта закономерность существует и в зависимости количества фуллеренов от времени выдержки в

печи: значительное увеличение фуллеренов наблюдается для чугунов с большим количеством свободного углерода. Например, для чугуна СЧ15 при выдержке в печи 6 часов происходит увеличение количества фуллеренов примерно в 7 раз.

При охлаждении образцов чугуна с печью увеличивается количество ферритной составляющей и пластинчатого графита из-за распада цементита.

Уменьшение скорости охлаждения и увеличение времени выдержки в печи сопровождается одновременным увеличением ферритной фазы и количества фуллеренов. Это косвенно подтверждает гипотезу о том, что фуллерены находятся в феррите.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Особо важным результатом является впервые установленный факт наличия фуллеренов C_{60} в коксе и колошниковой пыли. Это позволяет предположить два пути образования фуллеренов в структуре чугуна:
 - первый путь – переход фуллеренов из кокса. При этом часть фуллеренов разрушается окисляясь, а часть их уносится колошниковыми газами и задерживается системами пылеуловителей. Этим объясняется уменьшение количества фуллеренов в структуре литейных и передельных чугунов по сравнению с их содержанием в коксе;
 - второй путь – образование фуллеренов в процессе фазовых превращений;
2. Установлено, что скорость охлаждения отливок влияет на содержание фуллеренов. Минимальное их количество наблюдается при охлаждении на воздухе, а максимальное при охлаждении с печью;
3. По влиянию скорости охлаждения и времени выдержки в печи на количество фуллеренов в структуре, исследуемые чугуны подразделяются на две группы:
 - для чугунов СЧ25, ВЧ60 наибольшее влияние на количество фуллеренов оказывает скорость охлаждения;
 - для чугунов СЧ15, СЧ18 значительное увеличение количества фуллеренов (примерно в 7 раз) наблюдается при увеличении времени выдержки в печи при температуре $900^{\circ}C$ до 6 часов.

Список литературы

1. Иванова В.С., Козицкий Д.В., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Фуллерены в чугуне // *Материаловедение*, 1998.- № 2.- С. 5-14.
2. Иванова В.С., Козицкий Д.В., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. О самоподобии фуллеренов, образующихся в структурах продуктов термического испарения графита, шунгита и высокоуглеродистой стали// *Перспективные материалы*, 1998.- № 1.- С. 5-15.
3. Закирничная М.М., Кузеев И.Р., Самигуллин Г.Х., Мекалова Н.В. Фуллеренная модель структуры железо-углеродистых сплавов.// В сб. *Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии*. - М.: РАН, 1996.- С. 208.
4. Закирничная М.М. Метод количественного определения фуллеренов, выделенных из железо-углеродистых сплавов// "Проблемы машиноведения, конструкционных материалов и технологий": Сборник трудов. - Уфа: Изд-во "Гилем", 1997.- С. 198-202.
5. Howard J.B., Lafleur A., Makarovsky Y. Fullerenes synthesis in combustion// *Carbon*, 1992.- № 8.- P. 1183-1201.