

А. М. УСКЕНБАЕВА^{1*}, Н. А. ШАМЕЛЬХАНОВА¹, А. Т. ВОЛОЧКО²

¹Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева, Алматы, *altauskenbaeva@mail.ru

²Физико-технический институт Национальной академии наук Республики Беларусь,
Минск, Белоруссия

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ ЧУГУНОВ

В статье приведены результаты спектральных исследований строения различных наноструктурированных форм углерода (графена, углеродных нанотрубок, фуллереновой черни). Их вводят в состав комплексного модификатора с целью получения качественных чугуновых отливок с благоприятной структурой графита и металлической матрицы. Исследуемые углеродные наноматериалы, используемые в качестве нанодобавок к модификатору чугунов относятся к модификаторам нового поколения. Их применение обусловлено тем, что углерод является сильнейшим графитизатором, который входит в состав многих перспективных комплексных модификаторов. Качество таких модификаторов связывают с их строением, дисперсностью, содержанием вредных примесей. Полученные в работе данные спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), необходимы для качественной оценки структурной дефектности исследуемых нанодобавок. Детальные сведения о структуре исследуемых материалов, включая колебательные характеристики атомов, позволяют судить о степени упорядоченности и однородности структуры. Результаты проведенной спектроскопии КР показывают, что различные углеродные нанодобавки характеризуются неоднородным строением на микроуровне и содержат дефекты в виде искажений, формирующих спектр углерода. По соотношению I_D/I_G можно заключить, что наименьшая дефектность структуры у УНТ. Информация о дефектности выбранных sp^2 -углеродных материалов важна при разработке механизмов наномодифицирования, связанных с усвоением расплавом модификатора, содержащего нанодобавки углерода, и увеличением числа центров кристаллизации графитной фазы чугуна, за счет образования новых углерод-углеродных связей.

Ключевые слова: наномодифицирование, углеродные наноструктуры, спектроскопия КР, чугун, графен, углеродные нанотрубки, фуллереновая чернь

Введение. Современное состояние теории и практики модифицирования чугуновых отливок характеризуется развитием новой тенденции, связанной с использованием наноструктурных материалов, так называемого *наномодифицирования*. Наномодифицирование подразумевает, в отличие от традиционного модифицирования, управление структурным состоянием расплава, в котором протекают кристаллизационные процессы с участием наноструктур. Ожидаемый и обнаруживаемый значительный длительный эффект от применения наноразмерных модификаторов (при низком расходе дефицитных материалов), подтверждается результатами многочисленных исследований. Так, существует немало публикаций, касающихся изучения различных составов наносодержащих модификаторов, их влияния на широкий комплекс физико-механических свойств, механизмов воздействия с целью управления

структурой и свойствами получаемых заготовок [1-4].

Наибольший интерес для исследования модификаторов нового поколения представляют углеродные материалы, используемые в качестве нанодобавок к модификатору чугунов. Это связано с тем, что углерод как сильнейший графитизатор входит в состав многих перспективных комплексных модификаторов. В литейной практике, обычно, в качестве графитизаторов используют элементы, способствующие сохранению углерода в свободном виде: С, Si, Al, Ni, Co, Cu. Причем среди них наиболее сильными графитизаторами считаются: С, Si. Качество графитизирующих модификаторов связывают с их строением, дисперсностью, содержанием вредных примесей. Из классических теорий и моделей модифицирования чугунов известно, что формирующуюся в процессе кристаллизации структуру определяет

форма углерода/углеродной фазы. С учетом современных представлений о фуллереновой природе чугуна [1,3], пересматриваются роли углеродных наноструктур, содержащихся в расплаве, с точки зрения их влияния на кристаллизационные процессы. Высокая активность наноструктурного углерода, содержащегося в модифицирующей добавке и углерод, в том числе и наноструктурный, присутствующий в расплаве чугуна, обеспечивают механизм взаимодействия элементов, приводящий к увеличению степени графитизации чугуна.

Нанокристаллический материал для наномодифицирования расплава чугуна могут изготавливать комплексным методом, в основе которого лежит технология дробления и воздействия высоким удельным давлением (до 20 МПа) на углеграфитовое сырье с последующим термическим разложением на наноструктурный углерод при температурах 500...1500 °С в восстановительной среде. Размерность частиц графитизирующего модификатора оптимизируется для способа ввода нанокристаллического модификатора в расплав чугуна в печи плавки. И если рассматривать модифицированный расплав как разбавленную суспензию, в которой дисперсной фазой выступают частицы модификатора, а дисперсной средой расплав [5], то необходимыми для выяснения механизма взаимодействия становятся сведения об особенностях строения модифицирующих нанодобавок. Усвоенный расплавом модификатор, содержащий нанодобавки углерода, влияет на кристаллизационные процессы, увеличивая число центров кристаллизации графитной фазы чугуна за счет образования новых углерод-углеродных связей.

В целях эффективного применения углеродных наноматериалов для модифицирования чугунов нами были проведены спектральные исследования строения различных sp^2 -углеродных нанодобавок к комплексному модификатору.

Детальные сведения о структуре исследуемых материалов, включая колебательные характеристики атомов, позволят выявить степень упорядоченности и однородности структуры. Эта информация может иметь значение при выяснении и разработке механизмов наномодифицирования чугунов, так как без знания физического состояния вводимых элементов невозможно объяснить химическое взаимодействие составляющих расплава и построить теорию.

Для выявления особенностей строения углеродных наноструктур, одним из весьма эффективных и удобных для применения является

метод рамановской спектроскопии или спектроскопии комбинационного рассеяния [6]. Спектры КР исследуемых материалов характеризуются параметрами, позволяющими судить о различиях пространственной структуры и массы атомов. Так, спектры КР идеального графита, взятого за эталонные, содержат полосы G (graphite) и D (disorder) [7]. Дополнительные полосы в спектре (возникающие, например, вследствие искажений решетки) указывают на наличие в структуре различных углерод-углеродных связей.

Экспериментальная часть. Для исследования были выбраны следующие sp^2 -углеродные наноматериалы:

- а) углеродные нанотрубки (УНТ);
- б) графен;
- в) фуллереновая чернь (ФЧ).

Образцы УНТ были получены в лаборатории материаловедения и нанотехнологии КазНИТУ имени К.И. Сатпаева. Образцы графена представлены для исследования лабораторией аморфных и микрокристаллических материалов Физико-технического института Национальной академии наук Республики Беларусь, г. Минск. Образцы ФЧ были получены в Физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург.

Наноструктурированный углерод в виде УНТ, графена, ФЧ, вводили в расплав чугуна в составе комплексного модификатора на основе ферросилиция. Количество наноструктурированного углерода в составе основного модификатора не превышало 10 мас. %. Наномодификаторы вводились в расплав вместе с основным модификатором внепечным способом при их интенсивном перемешивании.

Исходя из того, что все выбранные sp^2 -углеродные материалы образованы связями углерод-углерод с разной пространственной ориентацией, нами был выбран метод исследования, чувствительный к небольшим изменениям ориентации неполярных связей – спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) или рамановская спектроскопия. Чувствительность КР-спектроскопии позволяет использовать данный метод для анализа строения углеродных материалов с целью их эффективного применения в качестве нанодобавок к основному модификатору.

Спектроскопические исследования проводились в лаборатории МИСиС (г. Москва) на спектрометре комбинационного рассеяния DXR Raman Microscope с конфокальным микроскопом, не требующим специальной пробоподготовки. Использовались сменяемые лазеры с разной длиной волны излучения.

Обсуждение результатов. Полученный спектр КР для нанодобавки из УНТ характеризуется следующими параметрами:

- наличием G-полосы в области $\sim 1550 \text{ см}^{-1}$, с небольшими высокочастотными колебаниями смежных атомов углерода в параллельных оси образца направлениях. В области частот $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ появляется G^1 -полоса (характерная для графена и графита). G-пик относится к тангенциальным С-С валентным колебаниям и чувствителен к напряжениям в локальной структуре УНТ. Напряжения могут появиться вследствие изгиба. В местах наибольшей кривизны наблюдается уменьшение частоты колебаний G-моды. Такой сдвиг частоты соответствует деформациям растяжения. Дополнительно в месте наибольшей кривизны трубки наблюдается увеличение интенсивности D-пика;

- D-полоса в области $\sim 1283 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие дефектов несовершенства решетки УНТ или присутствие примесных атомов. Больше дефектов в структуре – более интенсивный пик. Из соотношения I_D/I_G определяется интенсивность того или иного типа дефектов. Если соотношение < 1 , то дефектность низкая и качество УНТ высокое;

- в низкочастотной области $\sim 150 \text{ см}^{-1}$ появляется так называемая радиальная дыхательная мода колебаний РДМ (radial breathing mode) из-за симметричных колебаний атомов углерода в радиальном направлении. Частота колебаний РДМ обратно пропорциональна диаметру УНТ. Из этого выявляют распределение УНТ определенного диаметра в образце.

Приведенный спектр характерен для одностенных УНТ, и обладает отличительной особенностью в виде появляющейся моды РДМ в области низких частот для данного диаметра УНТ. Наличие приведенных параметров УНТ в исследуемом диапазоне частот хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными.

Спектр КР графена схож со спектром КР графита и отличается интенсивностью G^1 -полосы ($\sim 2630 \text{ см}^{-1}$) [8]. Идентификация однослойного, двуслойного или многослойного графенов проводится по G^1 -полосе. В некоторых случаях вместо полосы D можно использовать полосу G^1 [4], тогда соотношение $I_D/I_G > 1$.

Для ФЧ-добавки нами был получен спектр КР, обнаруживающий D-полосу в области 1320 см^{-1} , и G-полосу – в области 1590 см^{-1} . Колебания в области частот 1500 см^{-1} обусловлены наличием в структуре фрагментов микрокристаллитов. Для качественного сравнения дефектности в частицах

ФЧ, можно использовать соотношение I_D/I_G . Однако интенсивность данных полос исследуемых образцов получилась соразмерной и значения I_D ненамного превышают значения I_G . Это также свидетельствует о довольно большом количестве дефектов в образце.

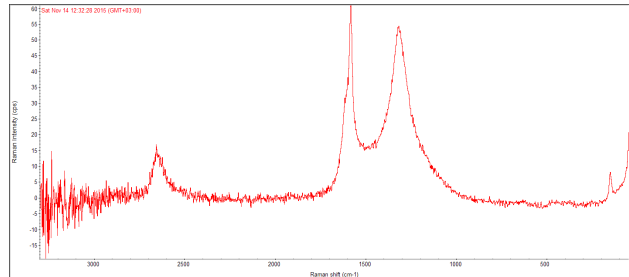


Рисунок 1 - Спектр КР нанодобавки из УНТ

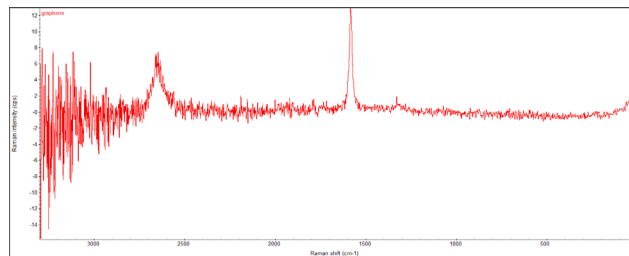


Рисунок 2 - Спектр КР графена

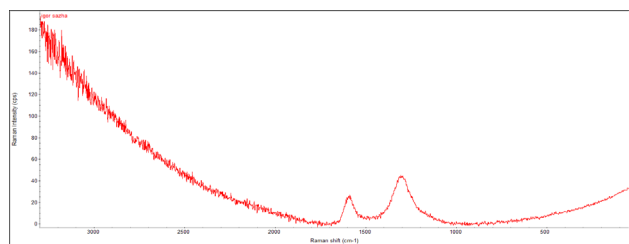


Рисунок 3 - Спектр КР для ФЧ

На основании измерений методом рамановской спектроскопии, полученные параметры КР для исследуемых образцов сведены в таблицу 1.

Таблица 1 - Параметры спектров КР исследуемых углеродных нанодобавок

Углеродная нанодобавка	G/ G^1	D	I_D/I_G
	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	
УНТ	1550	1283	< 1
Графен	1540/2630	1320	> 1
ФЧ	1590	1320	> 1

Выводы. Результаты спектроскопии КР показывают, что различные углеродные нанодобавки характеризуются неоднородным строением на микроуровне и содержат дефекты в виде искажений, формирующих спектр углерода. Наиболее

распространенными дефектами, являются дефекты Шоттки, связанные с разрывом углеродных связей и образованием вакантных мест [9]. Наряду с вакансиями могут образовываться дефекты в виде примесей, внедренные между слоями графеновых структур. По соотношению I_D/I_G можно заключить, что наименьшая дефектность структуры у УНТ.

Учитывая, что развитие углеродных структур в расплаве чугуна лежит в основе наномодифицирования, то полученная информация является весьма полезной для использования в вышеназванных целях исследования. Дефектность элементов в виде искажений, неоднородности строения может влиять на модифицирующий эффект при использовании их в качестве наномодифицирующей добавки. Для оценки дефектности выбранных углеродных нанодобавок к основному модификатору и проводились спектральные исследования, результаты которых приведены в статье. Кроме того, информация о дефектности представляет для авторов ценность в контексте разработки научно-теоретических представлений о механизмах наномодифицирования. Более того, влияние дефектности элементов, участвующих в формировании устойчивых центров кристаллизации, на модифицирующий эффект следует знать при оценке механических свойств чугуна, однако в рамках данного исследования это еще не проводилось.

В контексте проводимого исследования, полученная информация по спектрам углеродных наноматериалов необходима для разработки теорий и моделей наномодифицирования чугунов. Опорными положениями теории наномодифицирования являются, на наш взгляд:

- неоднородность структуры, влияющая на плотность валентных электронов, которая может менять диффузию атомов углерода, как одного из важнейших факторов, отвечающих за массоперенос углерода и формирование центров кристаллизации [4]. То есть, углерод, имеющийся в расплаве чугуна, в соответствии с его фуллереновой природой, будет активно взаимодействовать с углеродом нанодобавки, усиливая диффузию углерода к поверхности наночастиц;

- термодинамическое и поверхностно-активное влияние модифицирующих нанодобавок на углеродные наночастицы, содержащиеся в расплаве чугуна в соответствии с новыми представлениями об его фуллереновой природе.

Однако для развития сложных механизмов структурообразования при наномодифицирова-

нии чугунов, требуются дополнительные исследования с применением рентгеноструктурного и других методов анализа.

Важно отметить, что среди выбранных углеродных нанодобавок, ФЧ является весьма дешевым побочным продуктом нанотехнологии, эффективное применение которого является одной из задач современного наноматериаловедения. Остальные углеродные наномодификаторы являются дорогостоящими вследствие сложности технологии их получения. Однако, как показывают многочисленные публикации, использование наночастиц в качестве наномодификатора перспективно, так как они увеличивают время действия модифицирующего эффекта с 10-15 мин до 25-30 мин, не успев раствориться в расплаве.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Давыдов С.В. Фуллереновая природа жидкого чугуна – основа технологии наномодифицирования // Общие вопросы. Черные и цветные сплавы: тр. 7-го съезда литейщиков России – Новосибирск, Россия, 23-27 мая 2005. Т 1– С.101-108.
- 2 Давыдов С.В., Панов А.Г. Тенденция развития модификаторов для чугуна и стали // Заготовительное производство в машиностроении. - 2007. - №1. - С.3-12
- 3 Закирничная М.М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термическом воздействии: автореф. дис...докт. техн. наук. – Уфа: УГНТУ, 2001. – 48 с.
- 4 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
- 5 Болдырев Д.А., Чайкин А.В. Новые смесевые модификаторы для инокулирующей обработки чугунов // Литейщик России. – 2007. -№ 3 – с. 32-36
- 6 Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеяния – перспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика. - №1 – 2011 (1) – с.28-32
- 7 Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева). - 2006 – № 1 – т. L – с. 83-91
- 8 Шашков С.Н. Рамановская микроскопия графенов и других углеродных структур www.solinstruments.com (дата обращения 11.12.2015)
- 9 Бехтерев А.Н., Шабиев Ф.К., Мавринский В.В., Рыжов А.М. Спектроскопические и структурные исследования нанокристаллического стеклоуглерода // Вестник Челябинского гос. университета. – 2012. - № 14 (268) – Физика. Вып.13 – с.70-77.

REFERENCES

- 1 Davydov S.V. *Fullerenovaya priroda zhidkogo chuguna – osnova tehnologii nanomodifitsirovaniya.* (Fullerene nature of liquid iron - the basis of nano-modification technology) *Obshchye*

вопросы. *Chernye i tsvetnye splavy: Trudy 7 s"ezda litejshchikov Rossii* (General questions. Ferrous and non-ferrous alloys: proceedings of 7th meeting of founder). Novosibirsk, Russia, 23-27 May 2005. 1. 101-108. (in Russ.)

2 Davydov S.V., Panov A.G. *Tendentsiya razvitiya modifikatorov dlya chuguna i stali*. (The tendency of the modifiers for the iron and steel development). *Zagotovitel'noe proizvodstvo v mashinostroenii = Procuring production in mechanical engineering*. 2007. 1. 3-12 (in Russ.)

3 Zakimichnaya M.M. *Obrazovanie fullerenov v uglerodistykh stalyakh i chugunakh pri kristallizatsii i termicheskikh vozdeystviyakh* (The formation of fullerenes in carbon steel and cast iron at the crystallization and thermal effects): thesis of doct. tech. sci. Ufa: UGNTU, 2001. 48. (in Russ.)

4 Kondrat'ev V.V., Balanovskij A.E., Ivanov N.A., Ershov V.A., Korniyakov M.V. *Otsenka vliyaniya sostava modifikatora s nanostrukturnymi dobavkami na svoystva serogo chuguna* (Assessment of the impact of composition of modifier with nanostructured additives on the properties of cast iron). *Metallurg = Metallurgist*, 2015. 5. 48-56. (in Russ.)

5 Boldyrev D.A., Chajkin A.V. *Novye smesevye modifikatory dlya inokuliruyushchej obrabotki chugunov* (New mixed modifiers for inoculating cast iron). *Litejshchik Rossii = Founder of Russia*. 2007. 3. 32-36. (in Russ.)

6 Tikhomirov S., Kimstach T. *Spektroskopiya kombinacionnogo rasseyaniya – perspektivnyj metod issledovaniya uglerodnykh nanomaterialov* (Raman spectroscopy - a promising method for the study of carbon nanomaterials) *Analitika = Analytica*. 2011 (1) 1 28-32. (in Russ.)

7 Bukalov S.S., Mikhailicyn L.A., Zubavichus Ya.V., Lejtes L.A., Novikov Yu.N. *Issledovanie stroeniya grafitov i nekotorykh drugikh sp²uglerodnykh materialov metodami mikro-spektroskopii KR i rentgenovskoj diffraktometrii* (Investigation of the structure of graphite and other materials by means of sp² carbon micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction). *Ros. khim. Zhurnal - Zhurnal Ros. khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva = Journal of Russian chemical society of D.I. Mendeleev*. 2006. 1. L. 83-91. (in Russ.)

8 Shashkov S.N. *Ramanovskaya mikroskopiya grafenov i drugikh uglerodnykh struktur* (Raman microscopy of graphene and other carbon structures) www.solinstruments.com (date of access 11.12.2015) (in Russ.)

9 Bekhterev A.N., Shabiev F.K., Mavrinskij V.V., Ryzhov A.M. *Spektroskopicheskie i strukturnye issledovaniya nanokristallicheskogo steklougleroda* (The spectroscopic and structural studies of nanocrystalline glassy) *Vestnik Chelyabinskogo gos. universiteta = Herald of Chelyabinsk state university*. 2012. 14 (268) *Fizika = Physics. Issue 13*. 70-77. (in Russ.)

Түйіндеме

Мақалада әртүрлі наноқұрылымды көміртек түрлерінің (графен, көміртекті нанотүтікше, фуллеренді қара күйе) құрылыстарын спектральді зерттеу қорытындылары келтірілген. Олар графит пен металдық матрицаның қолайлы структуралы сапалы шойын құймаларын алу үшін кешенді түрлендіргіштің құрамына енгізіледі. Шойын түрлендіргіштеріне наноқоспа ретінде қолданылатын зерттеліп отырған көміртекті наноматериалдар жаңа заманғы түрлендіргіштердің қатарына жатады. Олардың қолданылуының себебі, келешегі бар көптеген түрлендіргіштердің құрамына кіретін көміртектің күшті графиттеуші болуында. Бұл түрлендіргіштердің сапасы олардың құрылысы мен дисперстігіне және зиянды қоспалардың құрамына байланысты болады. Осы жұмыста алынған комбинациялық шашырау (КШ) спектроскопиясының мәліметтері зерттеліп отырған наноқұрылымдардың құрылымдық ақаулықтарын сапалы бағалау үшін қажет. Зерттелген материалдардың құрылыстары туралы нақты мәліметтер, оның ішінде атомдардың тербелу сипаттамалары, ол құрылыстардың тәртіптілік және біркелкілік дәрежелері туралы пікір түюге мүмкіндік береді. КШ спектроскопиясының нәтижелері бойынша микродеңгейдегі әртүрлі көміртекті наноқоспалардың біркелкі емес құрылымдармен сипатталатыны және көміртек спектрін құрайтын бұрмаланған ақаулары болатыны расталды. I_D/I_G арақатысы бойынша құрылымның аз ақауы көміртекті нанотүтікшелерде болатыны анықталды. Алынған sp² – көміртекті материалдардың ақау туралы ақпараттары нанотүрлендіру механизмін жасағанда маңызды. Бұл механизм көміртек наноқоспаларынан құралған түрлендіргіш балқымасының сіңірілуіне және түзілген жаңа көміртек-көміртек байланыстары есебінен болатын шойынның графиттік фазасының кристалдану орталықтарының көбеюіне байланысты.

Түйінді сөздер: нанотүрлендіру, көміртекті наноқұрылымдар, КШ спектроскопиясы, шойын, графен, көміртекті нанотүтіктер, фуллеренді қара күйе.

Summary

The results of spectral studies of the structure of various nano structured forms of carbon (graphene, carbon nanotubes, fullerene black) are presented in the article. They are added into the composition of complex modifier in order to produce high-quality iron castings with favorable structure of graphite and metal matrix. The carbon nanomaterials used as nanoadditives to modifier of cast irons relate to modifiers of new generation. They applied because of carbon is the strongest graphitizing material, which is part of many promising complex modifiers. The quality of these modifiers is connected with their structure, dispersion and content of harmful impurities. Obtained by Raman spectroscopy (RS) data are necessary for qualitative assessment of structural defects of the tested nano-additives. Detailed information about the structure of the materials, including vibration characteristics of atoms gives information about the degree of order and uniformity of the structure. RS results showed that various carbon nano-additives are characterized by heterogeneous structure at microlevel and contain defects as distortions, which forms carbon spectrum. It can be concluded by ratio I_D/I_G that the carbon nanotubes have smallest structure defect. Information about defects of selected sp²-carbon materials is important at the development of mechanisms of nanomodification. They are associated with adoption by melt the modifier, containing nano-additives of carbon and increase of the number of nucleation of graphite in cast iron, due to formation of new carbon-carbon bonds.

Keywords: nanomodification, carbon nanostructures, Raman spectroscopy, cast iron, graphene, carbon nanotubes, fullerene black

Поступила 12.01.2016