

На правах рукописи

ЗАКИРНИЧНАЯ МАРИНА МИХАЙЛОВНА

**ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ
СТАЛЯХ И ЧУГУНАХ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
И ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Специальность 05.02.01 -

Материаловедение

(машиностроение в нефтегазовой отрасли)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Уфа 2001 г.

Работа выполнена в Уфимском государственном нефтяном техническом университете (УГНТУ)

Научный консультант - д.т.н., профессор И.Р. Кузеев

Официальные оппоненты: д.т.н., профессор С.Б. Масленков
д.т.н., профессор А.А. Шанявский
д.т.н., профессор Д.Е. Бугай

Ведущее предприятие - Институт проблем сверхпластичности металлов (ИПСМ) РАН (г. Уфа)

Защита диссертации состоится 7 декабря 2001 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.289.05 УГНТУ по адресу: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УГНТУ.

Автореферат разослан « » ноября 2001 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.т.н., профессор

И.Г. Ибрагимов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Известно немало случаев разрушения аппаратов нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), причины которых остались до конца не выявленными. При этом неоднократно наблюдалось перераспределение углерода в структуре металла и его появление в составе изначально отсутствовавших фаз. В связи с этим необходимо проведение более тщательных исследований, направленных на изучение углерода в составе фаз, его самостоятельных модификаций и их превращений при термических воздействиях.

Считается, что углерод в структуре углеродистых сталей и чугунов присутствует в составе химических соединений (карбидов), твердого раствора, а также в виде основной аллотропной модификации – графита. В чугуне получены кристаллы другой модификации углерода - алмаза, отличающегося своими свойствами от известных видов синтетических алмазов и аналогичного природному. Многие авторы описывают углеродные образования в сталях и чугунах, происхождение которых еще недостаточно изучено, например, так называемые «взорванные глобулы», кольца углеродных атомов или цепочки, в которых атомы связаны ковалентно. Отмечается также, что углерод может образовывать структуры, напоминающие замкнутые многоугольники, в том числе шестигранник, и коралловидный графит. Наряду с α -Fe в чугунах обнаружена FeC-фаза и другие виды соединений железа с углеродом, которые получили общее название ϵ -карбиды. При этом не установлены их химические формулы, поэтому они обычно обозначаются в виде Fe_nC . Кроме того, продолжается дискуссия о природе цементита, так как существуют многочисленные экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу твердого раствора.

Углерод известен как единственный элемент периодической системы, способный образовывать объемные полиэдрические структуры не только в результате химического синтеза - кубан, призмейн и пентагон, но и в ходе самоорганизации - фуллерены. Фуллерены являются молекулярной формой углерода и представляют собой замкнутые сферические или сфероидальные молекулы, состоящие из пяти- и шестиугольников. До настоящего времени фуллерены не идентифицированы в структуре углеродистых сплавов на основе железа, хотя существует достаточное

количество экспериментальных данных, которые можно рассматривать в качестве предпосылок для их образования.

В связи с этим автором выдвинута гипотеза о возможности существования фуллеренов в структуре углеродистых сплавов на основе железа, их участии в структурных и фазовых превращениях и влиянии на физико-механические свойства сталей и чугунов, широко используемых для изготовления оборудования нефтегазовой отрасли. Разработка данной гипотезы позволит не только по-новому представить роль углерода в формировании структуры сплавов, но и более глубоко оценить закономерности ее адаптации к внешним воздействиям. Вполне вероятно, что фуллерены могут образовываться и в поверхностных слоях металла аппаратов нефтепереработки, вследствие специфики условий их работы (высокие температуры и давление, диффузия углерода).

Цель работы состояла в идентификации молекулярной формы углерода (фуллеренов) в структуре углеродистых сплавов на основе железа и в изучении закономерностей ее образования на стадиях получения, термического воздействия и эксплуатации изделий.

В связи с этим решались следующие задачи:

- 1) теоретическое и экспериментальное обоснование возможности образования молекулярной формы углерода в структуре углеродистых сплавов на основе железа;
- 2) разработка методик выделения фуллеренов из структуры углеродистых сплавов и идентификации их физическими методами исследования;
- 3) изучение закономерностей образования фуллеренов при первичной кристаллизации литейных и передельных чугунов;
- 4) исследование влияния нестационарных условий кристаллизации серых и высокопрочных чугунов на процесс образования фуллеренов в их структуре;
- 5) исследование образования фуллеренов в структуре углеродистых сплавов на основе железа при термическом воздействии и диффузионном насыщении поверхности металла углеродом, в том числе при взаимодействии углеводородного сырья с поверхностью металла аппаратов нефтепереработки;
- б) рассмотрение фуллеренов в сталях и чугунах в качестве структур адаптации к внешним воздействиям.

Научная новизна

1. В сталях и чугунах, выплавленных методами классической металлургии, идентифицирована молекулярная форма углерода – фуллерены C_{60} . Установлено, что изменение содержания углерода в сплаве сопровождается изменением в нем количества фуллеренов, что указывает на существование нескольких форм взаимодействия железа с углеродом при формировании кристаллической структуры углеродистых сплавов.

2. Выявлено три возможных механизма появления фуллеренов в структуре железо-углеродистых сплавов: переход фуллеренов в расплав из фуллеренсодержащей шихты в ходе металлургических процессов получения сплавов; образование фуллеренов при первичной кристаллизации, а также в результате структурных и фазовых превращений, протекающих при термических воздействиях. Впервые экспериментально обнаружено наличие фуллеренов в каменноугольном коксе и колошниковой пыли.

3. Показано, что количество фуллеренов в углеродистых сплавах на основе железа зависит от особенностей проводимой термической обработки. Установлено, что фуллерены образуются преимущественно в неравновесных условиях, свойственных большинству технологических процессов. Это подтверждается, в частности, результатами мультифрактальной параметризации структур сплавов.

4. Фуллерены обнаружены в металле труб змеевиков печей пиролиза углеводородного сырья, работающих в условиях высоких температур и направленной диффузии углерода кокса в глубь поверхности. В процессе эксплуатации труб содержание фуллеренов в науглероженной зоне может увеличиваться в пять и более раз.

5. Установлено, что в случае направленной диффузии углерода, например, при цементации, в металле образуется зона преимущественного образования фуллеренов, располагающаяся на расстоянии от 0,3 до 0,4 мм от поверхности. При последующей термообработке количество фуллеренов в этой зоне увеличивается примерно в семь раз.

6. Экспериментально изучено распределение фуллеренов по сечению образцов углеродистых сталей, подвергнутых цементации и сварке. Наблюдается корреляция в расположении экстремумов содержания фуллеренов и значений микро-

твердости по сечению. Это свидетельствует о влиянии фуллеренов на формирование структуры сплавов и их физико-механические свойства, а также об участии этой формы углерода в диссипации энергии наряду с известными структурами адаптации.

Практическая ценность

Разработана комплексная методика качественной и количественной оценки фуллеренов в структуре углеродистых сплавов на основе железа, которая внедрена в ИПСМ РАН для изучения условий их образования. Методические рекомендации по регулированию содержания фуллеренов C_{60} металле при изготовлении изделий из чугуна, позволяющие обеспечить оптимальную структуру и надежность чугунных элементов нефтеперерабатывающего и нефтехимического оборудования, внедрены на предприятии ООО «Хромэкс» (г. Уфа). Методические рекомендации по регулированию содержания фуллеренов в неоднородных зонах сталей, подвергшихся диффузионному насыщению углеродом, внедрены в ЗАО «Нефтехимремонт» (г. Уфа).

Апробация работы Материалы диссертационной работы докладывались на различных научных симпозиумах, конференциях и семинарах, проводимых УГНТУ и АН Республики Башкортостан (РБ) в период 1994-2001 г.г., а также на симпозиуме «Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии» (Москва, РАН, 1996); международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (Москва, ГАНГ, 1997); конференции «Науки о Земле на пороге XXI века: новые идеи, подходы, решения» (Москва, РФФИ, 1997); XIV Уральской школе металлургов-термистов «Фундаментальные проблемы физического металловедения перспективных материалов» (Ижевск, УрО РАН, 1998); III международном конгрессе «Шаг в XXI век» (Москва, ГАНГ, 1998); V всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции» (Красноярск, 1999); 4th Bennial International Workshop in Russia «Fullerenes and atomic clusters» (St. Petersburg, Russia, 1999); междисциплинарном семинаре «Фракталы и прикладная синергетика» (Москва, РАН, 1999); XXXVI-м международном семинаре «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, 2000); международной конференции «Towards Molecular Electronics, TME'01» (Srem, Poland, 2001); междисциплинарном семинаре «Фракталы и прикладная синергетика» (Москва, РАН, 2001).

Научные результаты работы неоднократно докладывались на семинарах, организованных Институтом металлургии и материаловедения (ИМЕТ) им. А.А. Байкова РАН, ИПСМ РАН и Институтом физики молекул и кристаллов (ИФМК) УНЦ РАН.

Публикации По теме диссертации опубликовано 56 научных работ, в том числе 3 монографии, 2 препринта и 19 статей.

Объем и структура работы Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных выводов, списка использованных источников из 258 наименований. Работа изложена на 217 страницах машинописного текста, содержит 39 таблиц, 76 рисунков и приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы. Сформулированы ее цель и основные положения, выносимые на защиту.

Характерной особенностью процессов нефтепереработки является большая металлоемкость (32 кг металла на 1 т сырья). Например, на Ново-Уфимском нефтеперерабатывающем заводе (ОАО НУНПЗ) для ведения технологических процессов нефтепереработки применяется 6680 единиц оборудования, из которых основную долю составляют насосы (34,8%), теплообменники (22,5%), емкости (18,3%) и колонные аппараты (4,9%). Подобное распределение типично для большинства нефтеперерабатывающих и химических заводов. В зависимости от условий работы (давления и температуры) и коррозионной стойкости для изготовления технологического оборудования НПЗ применяются углеродистые стали обыкновенного качества и качественные, низко- и высоколегированные стали и сплавы. Анализ базы данных по техническому обслуживанию ОАО НУНПЗ показал, что наибольшее распространение имеют углеродистые и низколегированные стали. Благодаря хорошим технологическим свойствам и низкой себестоимости по сравнению с другими литейными сплавами чугун также получил широкое распространение в нефтепереработке и нефтехимии. Так, в литейном цехе ОАО Уфимского НПЗ из чугунов изготавливают корпуса насосов, рабочие колеса центробежных насосов, редукторы, уплотнительные кольца, элементы печного литья (замки, серьги, подвески секций, трубные решетки) и др.

Таким образом, эксплуатационные свойства сталей и чугунов, на которые, как известно, основное влияние оказывает углерод, определяют их широкое применение в качестве конструкционных материалов для изготовления технологического оборудования нефтегазовой отрасли.

Первая глава посвящена анализу экспериментальных данных, на которых основывается выдвинутая автором гипотеза о возможности образования в сталях и

чугунах молекулярной формы углерода – фуллеренов.

Углерод в любой форме – твердое тело в отличие от своих газообразных «соседей» по периодической системе элементов. Это объясняется полимерным строением молекул углерода, поэтому и *графит*, и *алмаз*, состоящие из одинаковых, только углеродных атомов, относят к полимерам. Любой кристалл алмаза представляет собой, по существу, идеально построенный трехмерный полимер. В графите полимерная упорядоченность распространяется только по плоскости. Существуют и одномерные (линейные) полимеры углерода: *карбин* и *поликумулен*. Кроме того, углерод известен как единственный элемент, способный образовывать объемные полиэдрические структуры не только путем химического синтеза (кубан, призмейн и пентагон), но и путем самоорганизации (*фуллерены*). В настоящее время понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода C_n (n от 24 и более) и твердым телам на их основе. Однако еще несколько лет назад фуллереном (точнее бакминстерфуллереном) называли молекулу C_{60} , атомы которой располагаются на поверхности сферы в вершинах 12 равносторонних пятиугольников и 20 равносторонних шестиугольников. Ее радиус составляет 0,357 нм. Уникальные свойства фуллеренов привлекают внимание ученых всего мира.

Для углерода характерно также состояние с неупорядоченной структурой, называемое аморфным (кокс, сажа, древесный и активный угли и др.).

Известно, что углеродистые стали и чугуны обладают значительной гетерогенностью химического состава и свойств из-за несовершенства строения. Поэтому в локальных областях сплавов вполне возможно наличие разных соединений углерода, в том числе и фуллеренов. Однако фуллерены, в отличие от других форм углерода, до сих пор не идентифицированы как структурная составляющая железо-углеродистых сплавов, хотя существует достаточно большое количество экспериментальных данных, которые свидетельствуют в пользу их образования. Приведем наиболее важные, с нашей точки зрения, факты:

1) существуют труднообъяснимые феномены поведения расплава при нагреве [Шоршоров М.Х., Манохин А.И.]: наличие аномального изменения вязкости расплава при определенном содержании углерода в стали; образование пленки на поверхности расплава и ее исчезновение при снижении температуры нагрева

(при $C \leq 0,008\%$ пленка отсутствует); многократное удаление пленки и последующий переплав приводят к заметному снижению содержания углерода в стали. Предполагают, что образование пленки связано либо с оксидами, либо с карбидами железа, либо с графитом;

2) несмотря на многочисленные исследования, цементит остается фазой, требующей дальнейшего изучения. Тот факт, что химический состав этой фазы приблизительно соответствует формуле Fe_3C , является единственным аргументом в пользу сложившихся представлений о цементите как о метастабильном химическом соединении – карбиде железа. Для цементита не выполняется правило валентности, теплота его образования очень мала, первичный, вторичный и третичный цементиты образуются в широком интервале температур, модуль Юнга цементита оказался меньше, чем у железа [Рахманов Н.Я., Сиренко А.Ф., Драпкин Б.М., Фокин Б.В.]. Все это характерно для твердых растворов, а не для химических соединений. Кроме того, до сих пор точно не определена температура плавления цементита (приводятся значения от 1207 до 1500 °С [Жуков А.А.]). Невозможно описать механизм образования эвтектического цементита даже при сверхбыстром охлаждении расплава. Трудно объяснить, почему устойчивость цементита не зависит от скорости охлаждения, а также почему цементит распадается гораздо быстрее при термической обработке отливок, если их заранее охладить до комнатной температуры и провести закалку. Растворение цементита в аустените при термообработке сталей и чугунов сопровождается его полным распадом, в то время как химическое соединение должно сохранять определенную химическую индивидуальность [Кимстач Г.М.]. Обнаружены и другие виды химических соединений железа с углеродом, которые получили общее название ϵ -карбиды. При этом не установлена их химическая формула и поэтому обозначается как Fe_nC [Гуляев А.П.];

3) остаются пока неясными важнейшие аспекты механизма аустенизации [Залкин В.М.]. Это относится к начальной стадии превращения перлита, к непосредственным физическим факторам, которые обуславливают переход эвтектоидного феррита, содержащего незначительное количество углерода, в аустенит. Наиболее распространена гипотеза, согласно которой образование зародышей аустенита при температуре A_1 оказывается возможным вследствие непрерывного возникновения в феррите флуктуационных областей, обогащенных углеродом до концентрации,

близкой к эвтектоидной. Однако это не согласуется с некоторыми экспериментальными результатами и теоретическими представлениями;

4) при исследовании механизма образования центров кристаллизации графита в чугунах на молекулярном уровне в рамках термодинамической модели квазиравновесных систем было определено [Левицкий В.В., Дозморов С.В.], что ими должны быть полиэдраны – идеальные структуры, напоминающие фуллерены;

5) в центре зерна шаровидного графита модифицированных высокопрочных чугунов экспериментально выявлено наличие насыщенного модификаторами ядра, не деформируемого из-за высокой твердости (близкой к твердости алмаза), при прокатке и волочении. Последнее обстоятельство находит объяснение только для роста зерен графита из жидкой фазы. Поэтому было высказано предположение [Любченко А.П., Жуков А.А.], что сведения о фуллеренах позволяют найти недостающее звено в гипотезе о механизме формирования шаровидного графита в модифицированных чугунах: фуллерены могут реально существовать некоторое время на молекулярном уровне (в начальные моменты процесса кристаллизации графита);

б) установлено, что углерод в сталях и чугунах может еще находиться в состояниях, которые не соответствующих классическому определению фазы и требующих специального обсуждения [Белоус М.В., Новожилов В.Б., Шейко Ю.В.]. Утверждается, что значительная, а в некоторых случаях большая часть углерода находится в сплавах системы Fe-C именно в этих состояниях. Было предложено, что углерод в закаленной, отпущенной или подвергнутой холодной пластической деформации стали может присутствовать в: а) нормальных позициях внедрения в решетке свежезакаленного или отпущенного после закалки мартенсита; б) карбидной фазе θ -Fe₃C (цементит); в) карбиде ϵ -Fe₃C (ϵ -карбид); г) микронесплошностях структуры сплава (близко к состоянию аморфного углерода); д) в виде атмосфер Котрелла (вокруг дислокаций скапливаются атомы углерода); е) в виде сегрегаций на дислокационных скоплениях, которые представляют собой кластеры из большого числа слабо связанных атомов углерода. Существенную роль в образовании этих скоплений углерода играет химическое взаимодействие углерод-углерод. Определено, что на ранних стадиях отпуска (после завершения распада мартенсита) большая часть углерода стали (не менее 60%) находится в свободном состоянии в

виде сегрегаций на дислокационных скоплениях;

7) известно [Билецкий А.К., Корниенко Э.Н.], что жидкие чугуны представляют собой систему с микронеоднородностями масштаба 1...10 нм: железоуглеродистые группировки $(C_mFe)_n$, где $m \approx 12$, а n - большое число, быстро возрастающее с повышением концентрации углерода и понижением температуры;

8) сообщается о наличии в образцах высокопрочных чугунов FeC-фазы наряду с α -Fe. Высказано предположение [Гветадзе Р.Г., Хидашели Н.З.], что особенность процесса структурообразования чугуна состоит в формировании высокоуглеродистого карбида типа FeC (содержание углерода около 17,4%) и его графитизации с образованием гетерогенных включений графита. Также упоминаются Fe-C кластерные образования в расплаве, сохраняющие «размытую» кристаллическую решетку аустенита с различной концентрацией атомов углерода;

9) экспериментально определено, что в структуре чугуна свободный углерод может существовать в виде алмазоподобных образований и α -карбина. На основании этого предложено кораллоподобное строение графита в чугуне [Жуков А.А., Снежной Р.Л.], причем следует обратить внимание на его спиралевидную форму, напоминающую бакитьюб;

10) проведенные исследования многих авторов были очень близки к тому, чтобы объединить многообразие углеродных форм их фуллеренным строением. Кораллоподобный графит в чугуне может быть ничем иным как бакитьюбом, а углеродные цепочки и так называемые "взорванные глобулы" [Жуков А.А., Снежной Р.Л.] - недостроенными фуллеренами. Это подтверждается предложенной капельной моделью образования фуллеренов [Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А.], которая рассматривает эволюцию углеродных атомов на фоне конденсированного состояния углеродной капли. Согласно ей, в структурировании фуллеренов можно выделить три стадии: образование малых, преимущественно линейных кластеров и их разветвление; образование циклов и начало формирования двумерной поверхности; рост поверхности и ее замыкание в фуллереновые структуры;

11) образование фуллеренов как структур адаптации и определенной иерархической ступени в строении сплавов должно проходить в неравновесных услови-

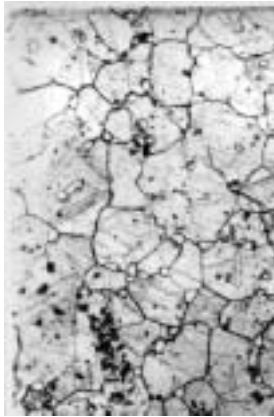
ях. Это может быть любой технологический процесс, напрямую связанный с изменением количества углерода в структуре, и относящийся к металлургическим процессам получения углеродистых чугунов и сталей или к диффузионному насыщению поверхностных слоев металла углеродом. Науглероживание поверхностного слоя металла может быть целевым (химико-термическая обработка) или побочным и нежелательным процессом (сопутствует переработке нефти). Нефтегазовая отрасль – единственная, в которой углерод играет ведущую роль во всех процессах: при переработке углеводородного сырья используется сложный комплекс последовательных реакций, приводящих к его последовательному уплотнению и обезводороживанию вплоть до твердого, сильно обогащенного углеродом вещества – кокса. Несмотря на различные механизмы образования и большое количество самостоятельных морфологических разновидностей, во всех случаях он активно взаимодействует с поверхностью металла. Высокие температуры способствуют диффузии углерода кокса вглубь поверхности. Такие процессы наблюдаются в стенках реакторов замедленного коксования, на поверхности катализаторов каталитического риформинга, крекинга, в трубах змеевиков печей пиролиза.

Увеличение содержания углерода в металле приводит к изменению прочностных и пластических свойств металла за счет образования карбидов, локальному охрупчиванию металла и образованию в этих местах трещин под действием рабочих напряжений. Например, в сечении стенки труб змеевиков печей пиролиза (рисунок 1) после эксплуатации в течение около 10 тыс. часов наблюдаются три зоны, отличающиеся микроструктурой (рисунок 2): основной металл, переходная зона и науглероженная зона с трещинами, идущими от внутренней поверхности. Основной металл имеет аустенитную структуру с небольшим количеством карбидной фазы. По сравнению с ней, по мере приближения к внутренней поверхности размер зерна аустенита уменьшается и увеличивается количество карбидов: науглероженная зона содержит уже около 50% карбидной фазы.

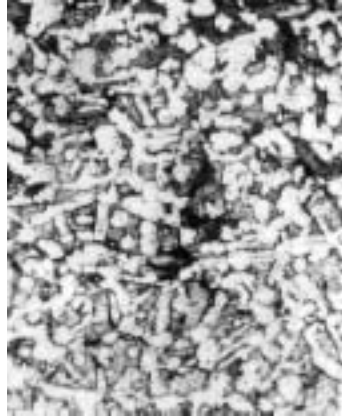
В связи с этим, сочетание внешних условий при переработке углеводородного сырья: высокие температуры, давление и при этом активная диффузия углерода, позволяет предположить, что в поверхностном слое металла может образовываться, наряду с другими, и молекулярная форма углерода – фуллерены.



Рисунок 1 - Поперечное сечение образца трубы пиролиза после эксплуатации



а



б



в

Рисунок 2- Микроструктура основного металла (а), переходной зоны (б) и науглероженной зоны с трещиной (в), 200^x

Таким образом, анализ литературных данных показал возможность образования фуллеренов в структуре железо-углеродистых сплавов и возникла необходимость в создании методики выделения фуллеренов.

Одним из перспективных путей решения задачи количественного описания структур материалов, в том числе и сложной системы железо-углеродистых сплавов, является их параметризация, основанная на использовании теории фракталов. Для этого была введена фрактальная размерность, характеризующая в общем случае плотность заполнения объектом окружающего пространства, а также геометрические особенности этого заполнения. Однако если инструментальными методами невозможно определить внутреннее строение элементов структуры, либо имеется возможность получить снимок лишь локального участка структуры на одном масштабе, фрактальный подход для анализа не всегда применим.

Преодоление этого ограничения связано с разработкой мультифрактального подхода, в частности, мультифрактальной параметризации (МФП) структур. Проводить ее позволяет программа MFRDrom, созданная в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН [Встовский Г.В., Иванова В.С., Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г.]. Она дает возможность на основе связи мультифрактальной и геометрической асимметрий вводить и исследовать количественные характеристики однородности и упорядоченности структур, которые извлекаются из плоских изображений с помощью компьютер-

ного алгоритма. Применение МФП структур должно помочь в установлении местонахождения фуллеренов и доказательстве того, что на молекулярном уровне они необходимы для улучшения динамических свойств (устойчивости, адаптивности) при диссипации энергии наряду с уже известными структурами адаптации.

Во второй главе описывается методика выделения фуллеренов из структуры углеродистых сплавов на основе железа и идентификация их комбинацией физических методов исследования.

Разработанная методика выделения и идентификации фуллеренов из структуры сплавов отработывалась на образцах из серого чугуна СЧ18. Выбран метод растворения стружки металла сильной кислотой с последующей экстракцией фуллеренов растворителем, основная трудность которого заключалась в подборе реагентов, способных разрушить матрицу железа, не разрушая при этом фуллерены. При использовании инфракрасной (ИК) спектроскопии было определено, что для спектральных методов исследования лучшее сочетание - плавиковая кислота (HF) и четыреххлористый углерод (CCl_4), которое и было использовано в дальнейшем для приготовления всех проб.

К настоящему времени фуллерены, выделенные из структуры железоуглеродистых сплавов проанализированы тремя основными методами, определяющими различные характеристики нанообъектов. Первый метод – качественная оценка – включает масс-спектрометрию и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР).

Масс-спектры положительных ионов были получены на приборе МИ-1201. Для примера на рисунке 3 приведены масс-спектры чистых фуллеренов и экстракта, полученного из серого чугуна СЧ18. На них видны пики, относящиеся к фуллеренам C_{60} и присутствующим в небольшом количестве C_{70} , что подтверждается их изотопным составом. Наличие в спектре экстракта чугуна фторированных фуллеренов $C_{60}F_{18}$ и $C_{60}F_{36}$ показывает, что плавиковая кислота, применяемая для разрушения матрицы железа, оказывает влияние на фуллерены и возникает возможность образования фтор-фуллереновых комплексов.

Аналогичные результаты получены более чувствительным методом - масс-спектрометрией отрицательных ионов, проведенной совместно с ИФМК УНЦ РАН. Использовался модернизированный масс-спектрометр МИ-1201 для

работ с отрицательными ионами в режиме резонансного захвата электронов.

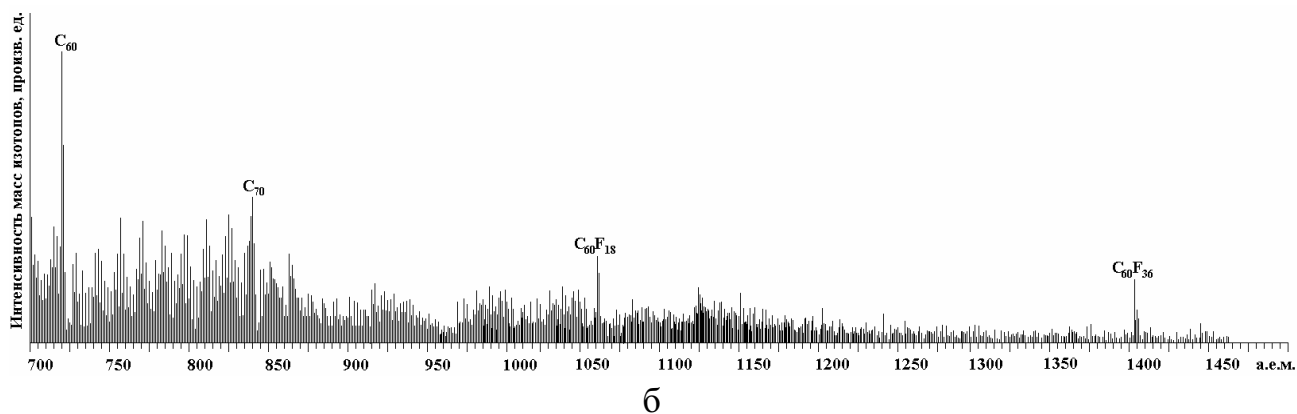
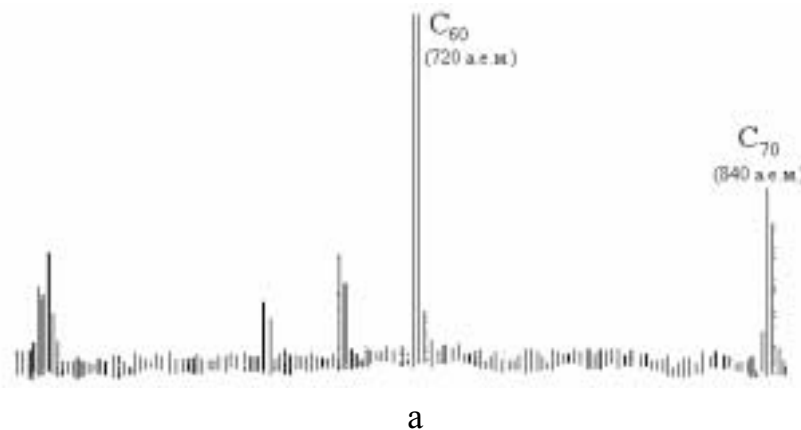


Рисунок 3 - Масс-спектры положительных ионов пробы чистых фуллеренов (а) и экстракта серого чугуна СЧ18 (б)

МУР проводилось для определения размеров частиц, присутствующих в пробах. Кривые малоуглового рассеяния от растворов были получены на установке КРМ-1. Применялось CuK_α -излучение, отфильтрованное никелевым фильтром. Расчет радиуса инерции проводился по методу Гинье. Результаты МУР (таблица 1) показали, что размеры частиц, находящихся в полученных из сплавов пробах, хорошо коррелируют с размерами фуллереновых кластеров в применяемом растворителе.

Второй метод – количественный анализ – был проведен при использовании ИК-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). ИК-спектрометрия проводилась на приборе Spеcord M80. Был получен ИК-спектр раствора чистых фуллеренов C_{60} и C_{70} в CCl_4 и идентифицированы частоты колебаний, относящихся к C_{60} : 1429, 1183, 577 и 528 cm^{-1} (рисунок 4, а). Чем ниже симметрия фуллерена, тем больше частот поглощения, например, у молекулы C_{70} их наблюдается 11. Поэтому их идентификация в растворе затруднена и в данной работе не проводилась.

Таблица 1 - Размеры частиц в пробах

| Образец | Размер частиц в растворе, А ⁰ | |
|--|--|----------------|
| | R ₁ | R ₂ |
| Раствор смеси фуллеренов C ₆₀ и C ₇₀ в CCl ₄ | 18 | 69 |
| Раствор смеси фуллеренов C ₆₀ и C ₇₀ после обработки HF в CCl ₄ | 17 | 54 |
| Раствор, полученный после растворения сплава в HF с последующей экстракцией CCl ₄ : | | |
| СЧ25 | 24 | 48 |
| ВЧ45 | 17 | 60 |
| Сталь 45 | 22 | 60 |
| У12 | 18 | 54 |

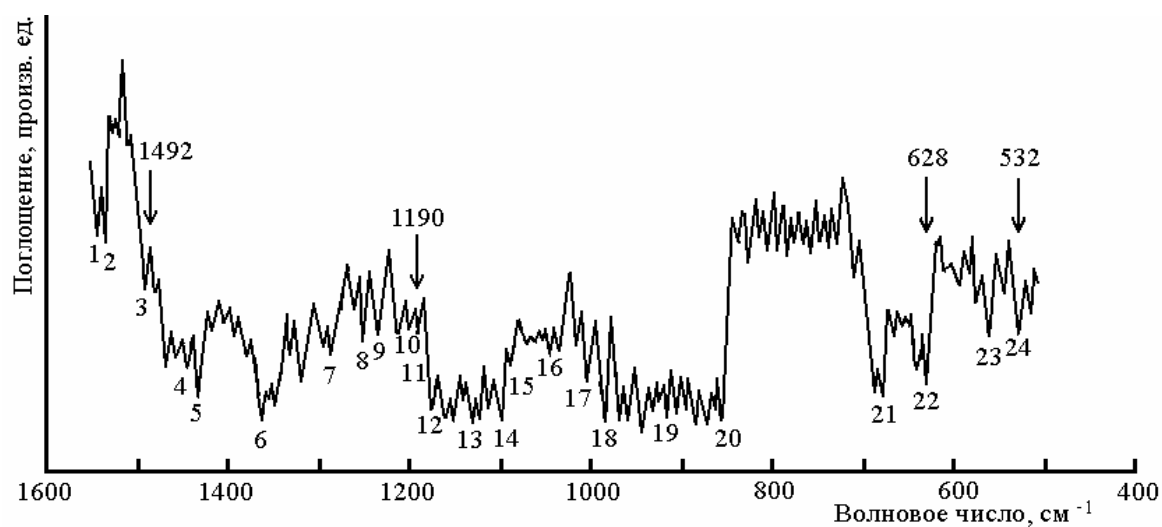
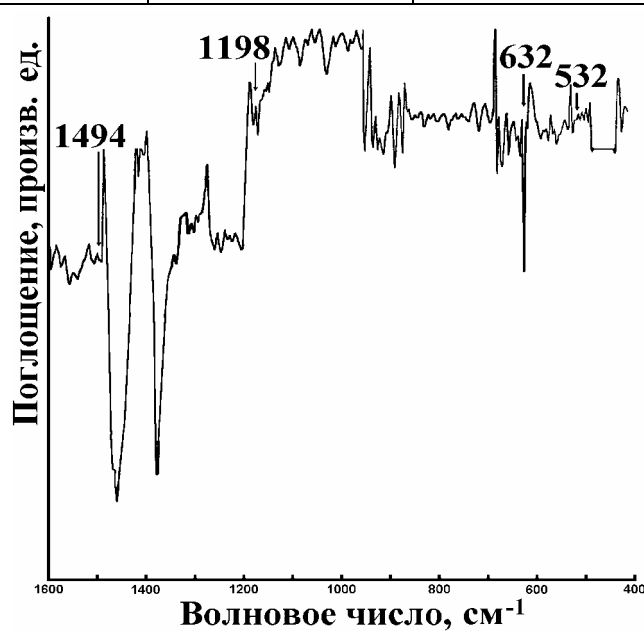
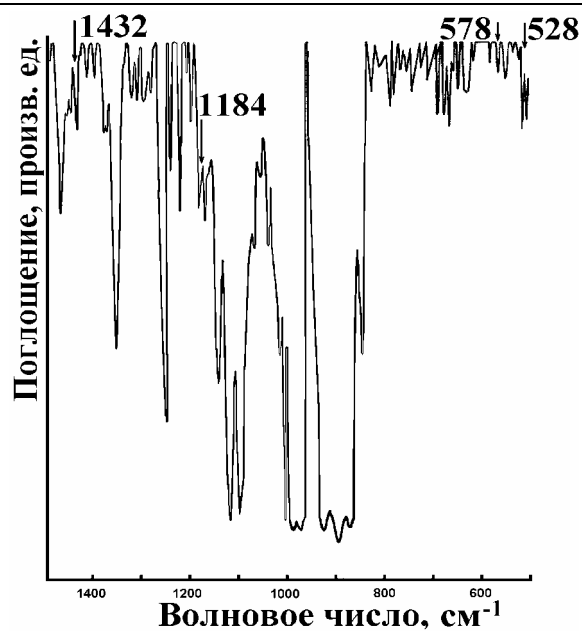


Рисунок 4 - ИК-спектры чистых фуллеренов в четыреххлористом углероде (а), чистых фуллеренов после обработки плавиковой кислотой (б) и экстракта серого чугуна СЧ18 (в)

Дополнительно были получены спектры растворов смеси чистых фуллеренов в CCl_4 , предварительно обработанных HF в течение различных интервалов времени. Как показали многочисленные измерения, в результате воздействия HF происходит смещение относящихся к C_{60} частот колебаний в высокочастотную область и ему соответствуют пики с частотами 1494, 1198, 632 и 532 cm^{-1} (рисунок 4, б). Смещение вызвано сильным влиянием атомов фтора на колебания связей молекулы и увеличением ее массы из-за образования сложных комплексов. При сравнении спектров фуллеренов после обработки плавиковой кислотой со спектрами проб, полученных из структуры железо-углеродистых сплавов, наблюдаются пики с аналогичными частотами. Это говорит о наличии комплексов на основе молекул C_{60} в полученных пробах. В качестве примера приведен ИК-спектр пробы, полученной из серого чугуна СЧ18 (рисунок 4, в). Достоверность всего вышесказанного подтверждается отсутствием аналогичных пиков в спектре пробы графита, приготовленной в идентичных условиях.

На основе ИК-спектрометрии была разработана методика количественной оценки фуллеренов в пробах. В ее основе лежит зависимость интенсивности частоты колебаний связи в спектре от их концентрации, т.е. по известной интенсивности частоты колебания связи, относящейся к C_{60} , определяется концентрация фуллеренов в пробе.

С целью проверки результатов ИК-спектрометрии проводилась ВЭЖХ на хроматографах 1050 и 1090 фирмы «Hewlett Packard» совместно с Институтом нефтехимии и катализа АН РБ. Была исследована проба чистых фуллеренов, обработанная предварительно плавиковой кислотой (проба 1), и экстракт стали У10, полученный по приведенной выше методике (проба 2). В качестве растворителя применялся толуол. Обе пробы были проанализированы на хроматографе серии 1050 с фотометрическим детектором при длине волны 333 нм. Разделение осуществлялось на колонке 250×4,6 мм с обращенной фазой Zorbax ОДС (силикагель с привитыми октадецильными группами) зернением 5 мкм при комнатной температуре. Первичная фаза состояла из смеси хлороформа, толуола и метанола в объемном соотношении 1:1,1:1,3. Скорость потока составляла 0,4 мл/мин. На хроматограмме пробы 1 отчетливо виден пик, принадлежащий фуллерену C_{60} (рисунок 5, а). Это говорит о том, что плавиковая кислота, воздействуя на фуллерены, не раз-

рушает их. Хроматограмма экстракта стали У10 также содержит пик фуллеренов C_{60} , однако, появляется большое количество полярных компонентов на его основе (рисунок 5, б), что связано со специфическими условиями растворения металлической стружки кислотой.

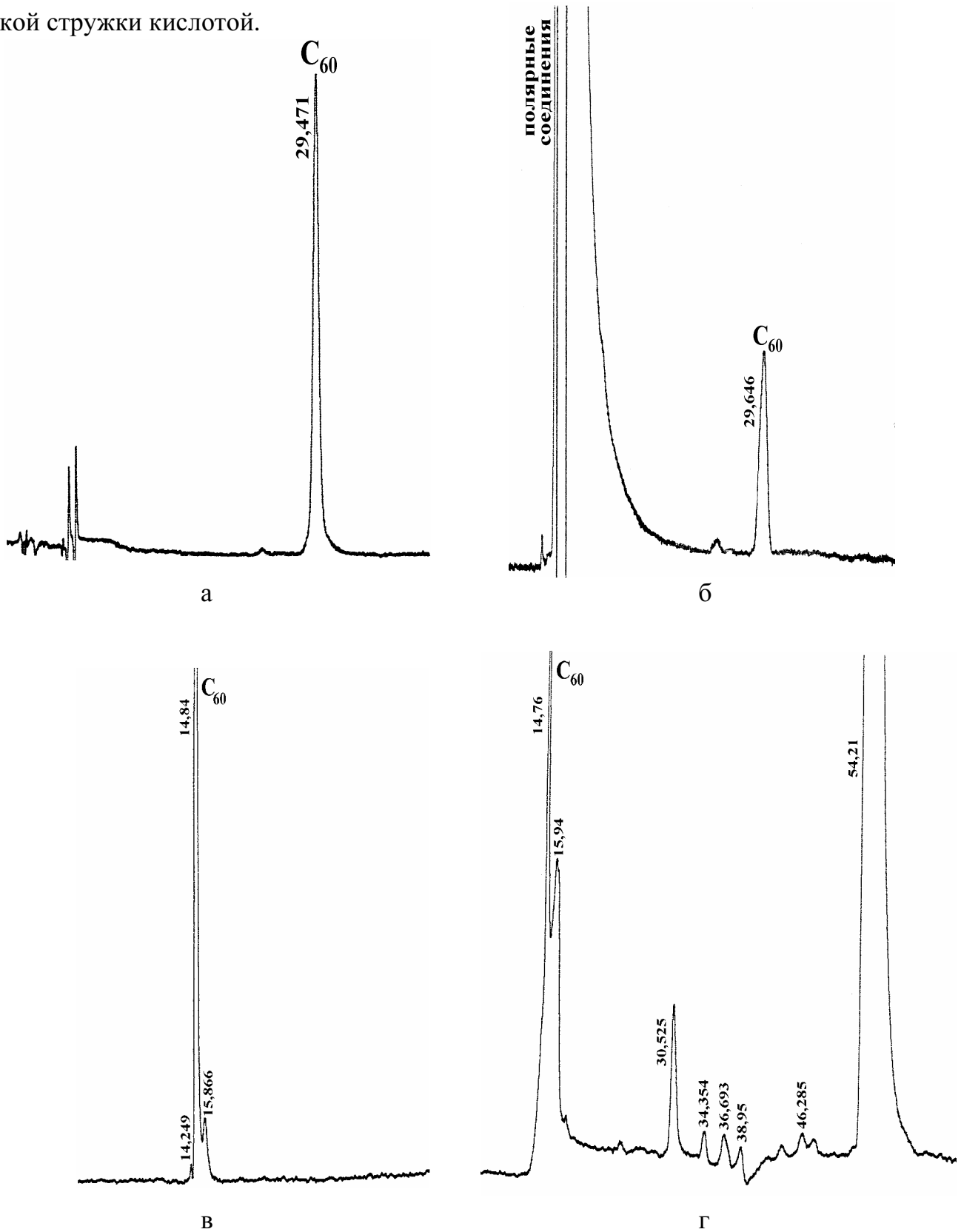


Рисунок 5 - Хроматограммы раствора фуллеренов (а, в) и экстракта стали У10 (б, г), полученные на приборах НР1050 и НР1090 соответственно

Разделение полярных компонентов проводилось на хроматографе серии 1090 с фотометрическим детектором при длине волны 340 нм. Компоненты смеси разделяли при температуре 40 °С на колонке 250×4,6 мм с силикагелем (Zorbax sil) зернением 5 мкм. Подвижной фазой служил толуол со скоростью потока 0,2 мл/мин. Полученные хроматограммы (рисунок 5, в, г) демонстрируют наличие большого количества соединений фуллеренов C₆₀ в пробе 2. В дальнейшем, подбор индивидуальных аналогичных соединений позволит идентифицировать и определить их количественное содержание.

Методом ВЭЖХ получено, что в экстракте стали У10 содержится $(4,76 \pm 0,02) \cdot 10^{-9}$ г/(г образца) чистых фуллеренов C₆₀. Это показывает правомерность использования ИК-спектromетрии для количественной оценки фуллеренов C₆₀, вступивших в комплексы, так как содержание чистых фуллеренов C₆₀ в пробе составляет, например, для стали У10 0,0823% от общего количества фуллеренов.

В дополнение к спектральным методам исследования была применена сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), позволяющая визуализировать молекулу исследуемого соединения. Работа была выполнена совместно с ИФМК УНЦ РАН на сканирующем мультимикроскопе типа SMM-2000T, производства ЗАО КПД при МИЭТ, г. Зеленоград. Прибор предназначен для работы на воздухе. Разрешение в плоскости образца может быть реализовано до 0,3 нм, а по оси Z до 0,03 нм. Увеличение при этом достигает $2^{25} = 33554432$ крат. Был исследован экстракт серого чугуна СЧ18 (проба 2), и, для сравнения, чистые фуллерены (проба 1), предварительно изученные масс- и ИК-спектральным анализом. Пробы были напылены на поверхность скола высокоориентированного пиролитического графита.

На первом этапе работы было получено СТМ-изображение свежего скола графита с атомарным разрешением (рисунок 6, а). На втором этапе – получены СТМ-изображения проб, напыленных на поверхность графита. На поверхности графита при напылении пробы 1 видны сферические образования белого цвета в виде цепочек (рисунок 6, б), образованные молекулами фуллеренов. Они конденсируются вблизи дефектов поверхности графита, в частности, в местах выхода кристаллографических слоев и возникающих в связи с этим ступеньках. Аналогичные образования присутствуют и при напылении экстракта серого чугуна (рисунок 6, в).

На третьем этапе работы было достигнуто максимальное увеличение. Обобщая полученные результаты, можно выделить следующие стадии образования пленок на поверхности графита при нанесении фуллеренов из проб: 1) «островковые» пленки; 2) двумерные кристаллы с параметром решетки 7 нм (рисунок 7, а); 3) кластеры размером 20-40 нм; 4) отдельно расположенные частицы размером 2 нм, характерные для пробы чистых фуллеренов (рисунок 7, б) и 4-5 нм – для экстракта серого чугуна (рисунок 7, в), хорошо различаемые на границе «островка». Размеры этих частиц отличаются от размера чистых фуллеренов, поскольку при получении СТМ-изображения линейные размеры зонда значительно превышают размеры исследуемого объекта и имеет место размытие волновой функции молекулы. Этот эффект наблюдался рядом авторов [Бахтизин Р.З., Хашицуме Т., Вонг Щ.-Д.]. Увеличение размеров молекулы пробы серого чугуна связано с наличием на поверхности фуллеренов различных химических элементов, в частности, фтора и образованием комплексов на их основе при выделении из железо-углеродистых сплавов.

Полученные нами некоторые типичные изображения фуллереноподобных молекул и фуллеренов были проанализированы в фирме - изготовителе данного микроскопа. Результаты независимой экспертизы полностью подтвердили наши выводы.

Таким образом, комбинацией традиционных методов исследования проведена качественная, количественная оценка фуллеренов в пробах и их визуальное наблюдение.

В третьей главе рассмотрена возможность самоорганизации фуллеренов на первой стадии получения железо-углеродистых сплавов – доменного процесса. Для исследований были получены образцы передельного чугуна ПЛ1. Плавка проводилась на Белорезком металлургическом комбинате. В состав исходных шихтовых материалов для загрузки в печь входили агломерат, окатыши и известняк. В качестве топлива применялся кокс, полученный из каменного угля Кузнецкого бассейна. Разливка чугуна в изложницы проводилась при температуре 1500 °С. Были получены слитки размером 90×60×40 мм.

Из всех компонентов шихты доменной плавки потенциальным источником фуллеренов является кокс, содержащий в данном случае 82,55% углерода, образцы

которого и были отобраны для исследований. Также из системы сухих пылеуловителей, установленной в доменной печи, была взята колошниковая пыль, содержащая около 12% углерода.

Для сравнения результатов было проведено несколько плавов чугуна ПЛ1, образцы которого незначительно отличались по химическому составу. По той же технологии были получены образцы литейных чугунов Л4 и Л5.

Пробы, полученные из всех образцов чугунов, концентрированные экстракты кокса и колошниковой пыли в CCl_4 исследовались с помощью масс- и ИК-спектрометрии. Анализ полученных масс-спектров положительных ионов показал наличие во всех пробах фуллеренов C_{60} , что подтверждается их изотопным составом. Масс-спектры передельного и литейного чугунов аналогичны спектру серого чугуна СЧ18 (см. рисунок 3).

Определение наличия фуллеренов и их количества в коксе и колошниковой пыли подтвердило возможность их попадания в структуру железо-углеродистых сплавов из углеродсодержащих компонентов шихты.

ИК-спектральный анализ показал, что для передельных и литейных чугунов количество фуллеренов уменьшается при увеличении процентного содержания углерода (рисунок 8). В связи с этим можно предположить, что для образования фуллеренов требуется наличие определенного количества атомов углерода в скоплениях. Их недостаток или избыток приводит к образованию других форм углерода.

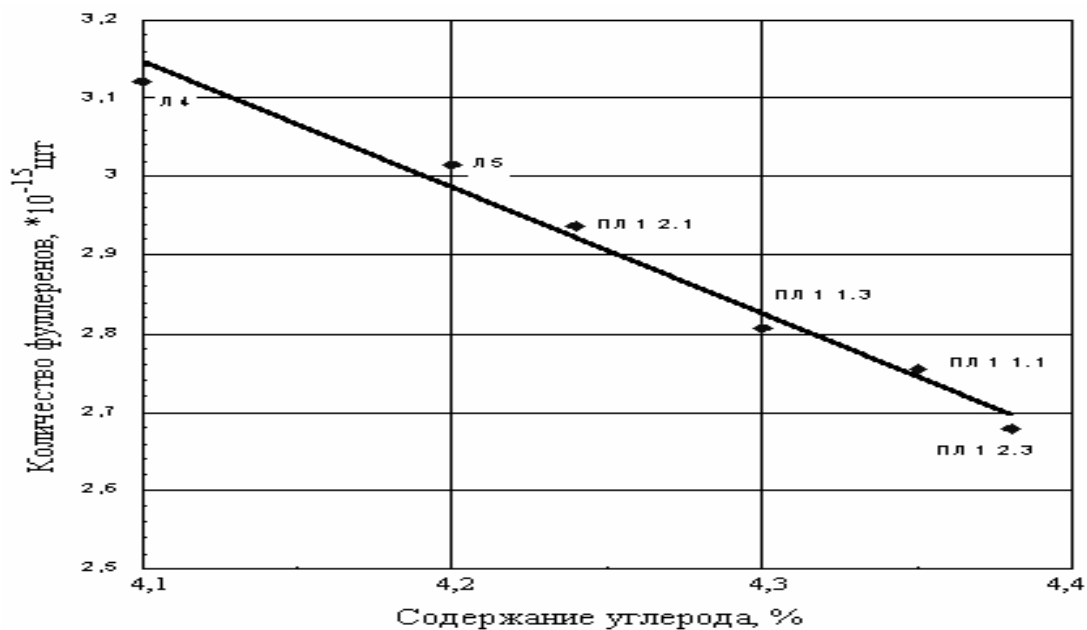


Рисунок 8 - Зависимость количества фуллеренов от процентного содержания углерода в сплаве

Белый чугун ПЛ1 имеет структуру, состоящую из ледебурита и перлита. С увеличением содержания углерода в них прямо пропорционально увеличивается количество цементита и уменьшается количество феррита, что подтверждается результатами измерения твердости и проведенным микроструктурным анализом. Литейные чугуны Л4 и Л5 при охлаждении на воздухе имеют структуру серого чугуна с ферритно-перлитной основой и пластинчатым графитом.

Сопоставление результатов микроструктурного и ИК-спектрального анализа позволило установить корреляцию между количеством фуллеренов C_{60} и свободным 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.

Дальнейшее исследование было направлено на изучение влияния нестационарных условий охлаждения при первичной кристаллизации слитков на образование фуллеренов. Для этого переплавкой литейного чугуна Л5 были получены высокопрочный чугун с шаровидным графитом ВЧ60 и серые чугуны с пластинчатой формой графита СЧ15, СЧ18, СЧ25. Плавка производилась в литейном цехе ОАО Уфимского моторостроительного производственного объединения (УМПО). Были получены слитки размером 105×30×30 мм. Различные условия охлаждения слитков приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Условия получения образцов

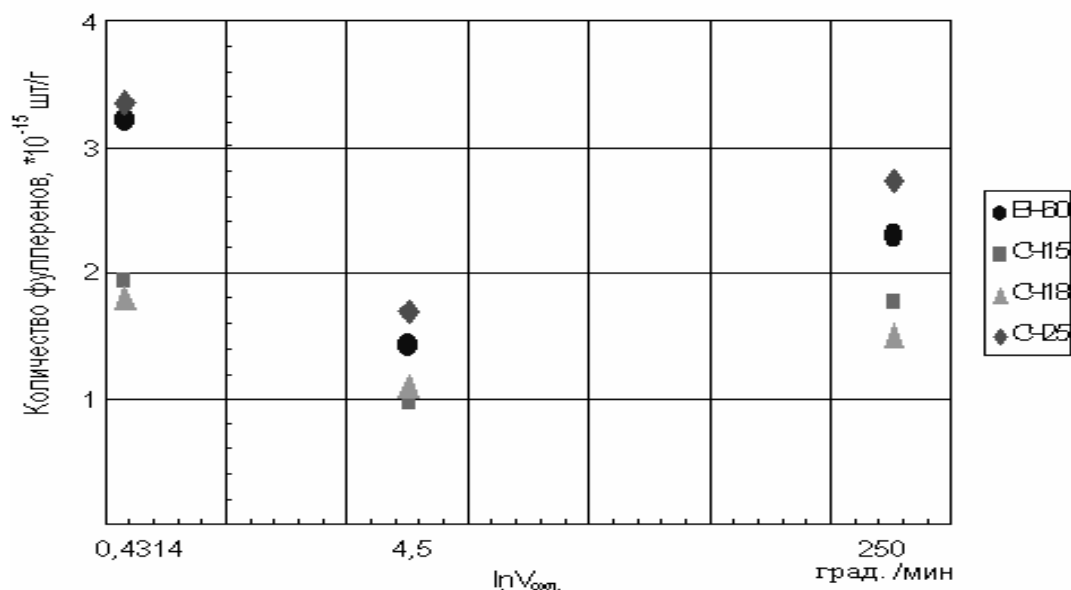
| Условия охлаждения | Время охлаждения, ч | Скорость охлаждения, град./мин |
|--|---------------------|--------------------------------|
| на воздухе | 2 | 4,5 |
| в воде с начальной температурой 20 °С | 0,5 | 250 |
| с печью (начальная температура 900 °С) | 24 | 0,4314 |
| выдержка в печи при 900 °С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

Для сравнения был получен серый чугун СЧ18 в вагранке - вертикальной шахтной печи цилиндрической формы, установленной на колоннах.

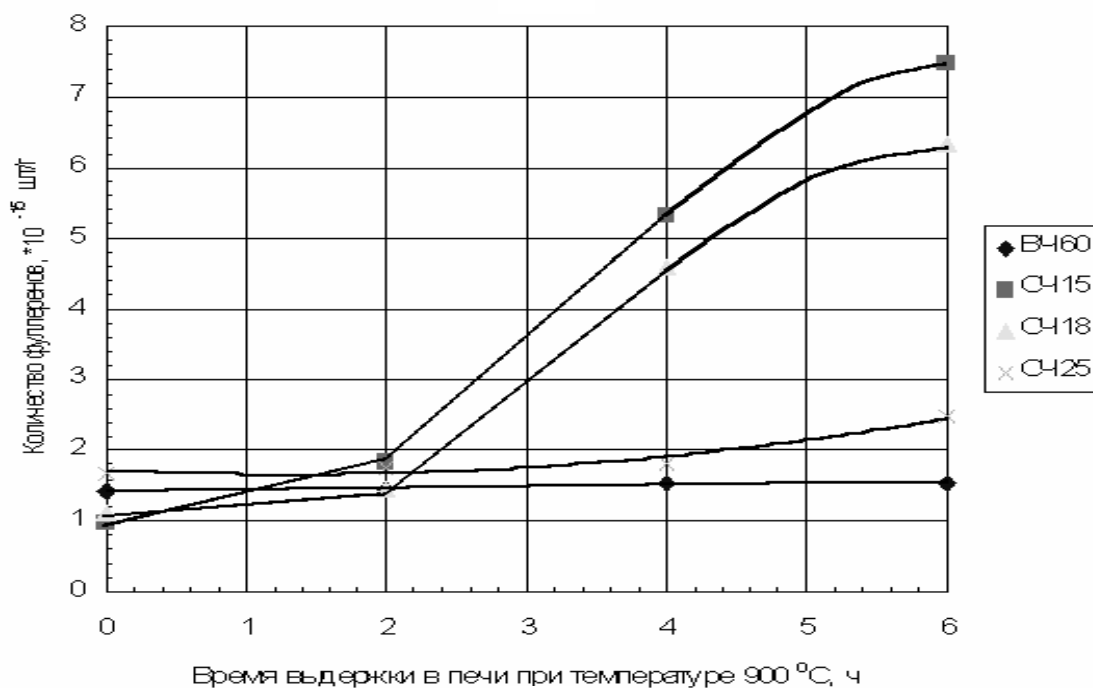
Из всех полученных образцов были приготовлены пробы и исследованы ИК-спектральным анализом. Результаты определения количества фуллеренов представлены на рисунке 9.

Количество фуллеренов в чугуне СЧ18, полученного в вагранке, оказалось примерно в 2,7 раза больше, чем при получении его в индукционной печи. Это хо-

рошо объясняется дополнительным переходом фуллеренов из кокса, так как способ выплавки чугуна подобен доменному производству.



а



б

Рисунок 9 – Зависимость количества фуллеренов от скорости охлаждения (а) и времени выдержки (б) отливок в печи

Анализируя зависимость количества фуллеренов от скорости охлаждения (рисунок 9, а), можно выделить две группы чугунов, имеющих одинаковый характер поведения при кристаллизации: первая – чугуны ВЧ60 и СЧ25, вторая - чугуны СЧ15 и СЧ18. Полученные результаты можно объяснить различным соотношением статической составляющей фуллеренов - перешедших в структуру при пере-

плавке литейного чугуна, и динамической - образовавшихся в результате фазовых превращений при охлаждении слитка.

При увеличении времени выдержки в печи увеличивается роль диффузии углерода в формировании структуры и видно, что эти две группы чугунов резко отличаются друг от друга (рисунок 9, б).

Структура серых чугунов феррито-перлитная с мелкими включениями пластинчатого графита, чугуна ВЧ60 - перлитная с графитовыми включениями шаровидной формы, окруженными ферритной фазой. С увеличением длительности выдержки в печи при температуре 900 °С и уменьшением скорости охлаждения, как показала оценка фазового состава сплавов, происходит увеличение ферритной и графитных составляющих, так как при распаде цементита выделяется дополнительный углерод. Это сопровождается одновременным возрастанием количества фуллеренов, например, для чугуна СЧ15 при выдержке в печи 6 часов по сравнению с охлаждением на воздухе происходит увеличение количества фуллеренов примерно в 7 раз (таблица 3).

Таблица 3 – Оценка фазового состава и количества фуллеренов для чугуна СЧ15 при разных условиях охлаждения

| Условие охлаждения | Состав фаз, % | | | Количество фуллеренов в 1 г образца, *10 ⁻¹⁴ шт. | |
|-----------------------|---------------|---------|---------|---|--------|
| | феррита | перлита | графита | | |
| На воздухе | 15,2 | 76,4 | 8,4 | 9,830 | |
| Время выдержки в печи | 2 часа | 30,6 | 57,7 | 11,7 | 18,480 |
| | 4 часа | 66,3 | 20,4 | 13,3 | 53,107 |
| | 6 часов | 75,0 | 10,0 | 15,0 | 74,647 |

Для описанных выше чугунов была проведена МФП структур по отсканированным микрофотографиям шлифов. Суть ее методики сводилась к выполнению дискретной аппроксимации компьютерных изображений исследуемых структур и их корреляционному анализу с последующим расчетом традиционных мультифрактальных характеристик – $f(\alpha)$ – спектров и Dq – спектров обобщенных размерностей Реньи. Из всех структурно-информационных параметров, полученных при использовании МФП распределения феррита в структуре, для анализа были выбраны следующие: 1) Δ_{100} - мультифрактальная мера упорядоченности - показывает количественную меру нарушения симметрии или степень неравномерности

системы; 2) F_{100} – степень однородности. Чем меньше их значения, тем система более равновесна и однородна.

Было определено, что изменение количества фуллеренов происходит в результате изменения структуры чугунов, о чем свидетельствуют соответствующие параметры Δ_{100} и F_{100} . В качестве примера в таблице 4 приведены их значения при охлаждении на воздухе (состояние 1) и выдержке в печи 6 часов при температуре 900 °С с дальнейшим охлаждением на воздухе (состояние 2). Больше изменение значений Δ_{100} и F_{100} , а значит, и большее изменение структуры наблюдается у чугуна СЧ15, меньшее – у ВЧ60, а СЧ18 и СЧ25 занимают промежуточное положение. Эти результаты соответствуют полученной зависимости количества фуллеренов от времени выдержки в печи и доказывают, что фуллерены участвуют в структурных и фазовых превращениях. Кроме того, МФП подтвердила корреляцию между количеством феррита и количеством фуллеренов, так как расчет проводился по зернам феррита.

Таблица 4 - Псевдомультифрактальные характеристики чугунов

| Образец | | Δ_{100} | F_{100} | Разность значений параметров состояния 1 и 2 | |
|--------------|-----------|----------------|-----------|--|-------|
| Марка чугуна | Состояние | | | δ | f |
| СЧ15 | 1 | -0,691 | 6,631 | 0,585 | 3,607 |
| | 2 | -0,106 | 3,024 | | |
| СЧ18 | 1 | -0,344 | 3,049 | 0,280 | 1,799 |
| | 2 | -0,624 | 4,848 | | |
| СЧ25 | 1 | -0,287 | 3,921 | 0,152 | 1,005 |
| | 2 | -0,135 | 2,916 | | |
| ВЧ60 | 1 | -0,150 | 2,874 | 0,024 | 0,195 |
| | 2 | -0,126 | 2,679 | | |

В четвертой главе описываются исследования образования фуллеренов в углеродистых сталях при повторных термических воздействиях.

Были получены образцы углеродистых качественных сталей марок 08, 10, 20, 35, 40, 55 и инструментальных сталей У7, У8, У10 и У12 путем переплавки армко-железа с добавлением графита, марганца, кремния и силикокальция. Плавка проводилась в литейном цехе ОАО УМПО. Размер отливок 120×50×50 мм. Для изучения влияния термической обработки на изменение количества фуллеренов часть образцов каждой из исследуемых сталей подвергалась отжигу при температуре 850 °С с выдержкой в печи в течение 2 часов.

Результаты определения количества фуллеренов в сталях приведены на рисунке 10. Видно, что в доэвтектоидных сталях количество фуллеренов незначительно уменьшается при увеличении содержания углерода и достигает минимума в области эвтектоида. Микроструктурный анализ показал, что стали имеют фазовый состав, соответствующий классической диаграмме Fe–C: в доэвтектоидных сталях феррито-перлитная структура с постепенным уменьшением содержания феррита в перлитных колониях, структура заэвтектоидных сталей У10 и У12 состоит из перлита и избыточного цементита. При этом происходит уменьшение количества феррита с увеличением количества цементита. Это подтверждается результатами измерения твердости.

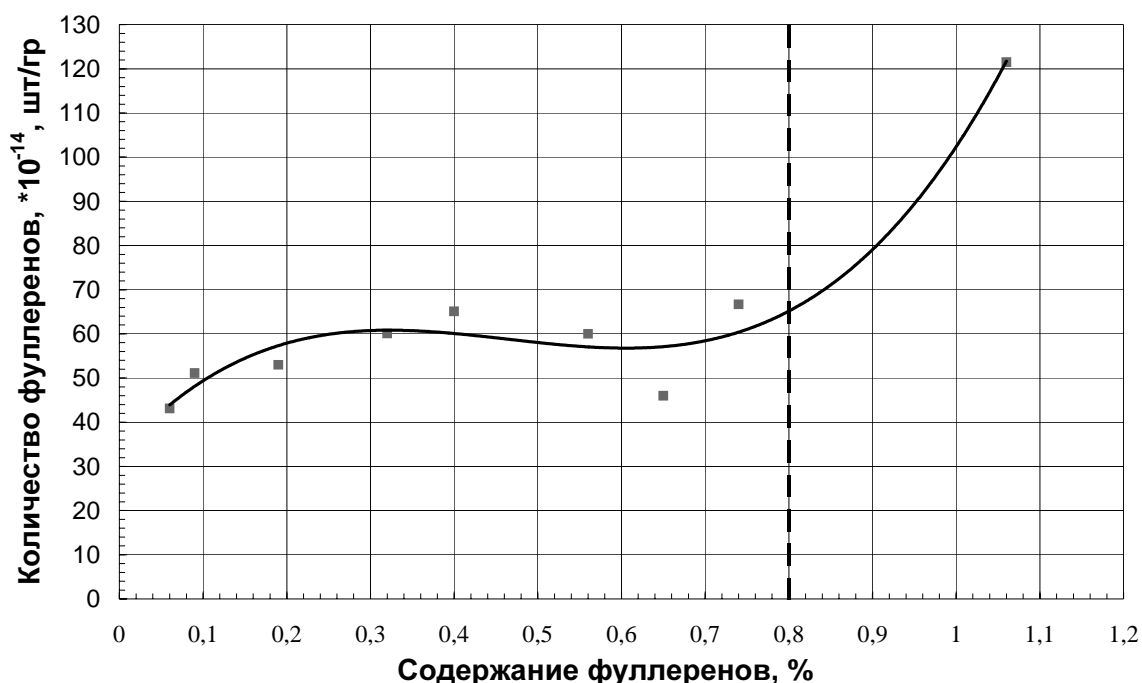


Рисунок 10 – Зависимость количества фуллеренов от содержания углерода в углеродистых сталях после первичной кристаллизации (1) и отжига (2)

После проведения отжига количество перлита в отожженных сталях меньше, чем после первичной кристаллизации (см. рисунок 10). Зависимость количества фуллеренов от процентного содержания углерода в сплаве носит нелинейный характер, однако, количество фуллеренов увеличилось по сравнению с первичной кристаллизацией. Это можно объяснить тем, что при нагреве выше критических температур A_{C3} происходит распад феррито-цементитной структуры с образованием аустенита. Все фуллерены, находящиеся в феррите, переходят в аустенит. Распад цементита сопровождается выделением свободного углерода, из которого мо-

жет образовываться дополнительное количество фуллеренов. Вследствие этого количество цементита в отожженных сталях меньше, чем в исходной структуре, а количество фуллеренов – больше.

Полученные результаты подтверждаются данными МФП, результаты которой приведены в таблице 5. Ее анализ показал, что изменение параметров структуры, произошедшее в результате отжига, сопровождается увеличением количества фуллеренов. Например, большее изменение параметра Δ_{100} , а значит и большее изменение структуры, произошло у стали У10, что соответствует наибольшему изменению количества фуллеренов. Таким образом, МФП структур сталей также подтвердила корреляцию количества феррита и фуллеренов, полученную для чугунов, и вывод о том, что фуллерены участвуют в процессе структурных и фазовых превращений.

Таблица 5 – Сравнение результатов МФП и изменения количества фуллеренов до (1) и после отжига (2)

| Марка стали | | Δ_{100} | F_{100} | Влияние отжига на изменение параметров | | Изменение количества фуллеренов, $\cdot 10^{-14}$, шт./Г |
|-------------|---|----------------|-----------|--|-------|---|
| | | | | δ | f | |
| 08 | 1 | 0,042 | 2,188 | 0,011 | 0,009 | 5,3 |
| | 2 | 0,031 | 2,179 | | | |
| 10 | 1 | 0,051 | 2,414 | 0,016 | 0,187 | 12,4 |
| | 2 | 0,035 | 2,227 | | | |
| 20 | 1 | 0,050 | 2,319 | 0,028 | 0,177 | 18,6 |
| | 2 | 0,022 | 2,142 | | | |
| 35 | 1 | 0,085 | 2,467 | 0,062 | 0,869 | 22,6 |
| | 2 | 0,023 | 3,336 | | | |
| 40 | 1 | 0,144 | 2,320 | 0,041 | 0,597 | 26,9 |
| | 2 | 0,185 | 2,917 | | | |
| 55 | 1 | 0,023 | 2,773 | 0,038 | 0,321 | 26,1 |
| | 2 | 0,061 | 2,452 | | | |
| У7 | 1 | 0,184 | 2,383 | 0,018 | 0,086 | 9,1 |
| | 2 | 0,202 | 2,469 | | | |
| У8 | 1 | 0,142 | 2,887 | 0,059 | 0,433 | 39,1 |
| | 2 | 0,201 | 2,454 | | | |
| У10 | 1 | 0,166 | 3,653 | 0,100 | 0,092 | 73,5 |

Изменение количества фуллеренов в процессе графитизации изучалось на образцах высокопрочного чугуна ВЧ60. Образцы чугуна помещались в солевой раствор (20% KCl+60% NaCl) для предотвращения выгорания углерода и выдер-

живались в печи в течение 12, 24 и 36 часов при температуре 850 °С. Оказалось, что в образцах после графитизации количество фуллеренов увеличилось по сравнению с первичной кристаллизацией. Было получено, что увеличение времени выдержки в печи до 36 часов привело к увеличению количества фуллеренов примерно в 7 раз. Этот результат также подтверждает вывод о том, что фуллерены участвуют в структурных и фазовых превращениях.

Одновременное влияние первичной кристаллизации и термической обработки на образование фуллеренов рассматривалось на примере сварного соединения. Электродуговая сварка, применяемая в данной работе, является металлургическим процессом, при котором ванна расплавленного металла в процессе первичной кристаллизации образует сварной шов, а в зоне основного металла при термическом воздействии происходят структурные и фазовые превращения.

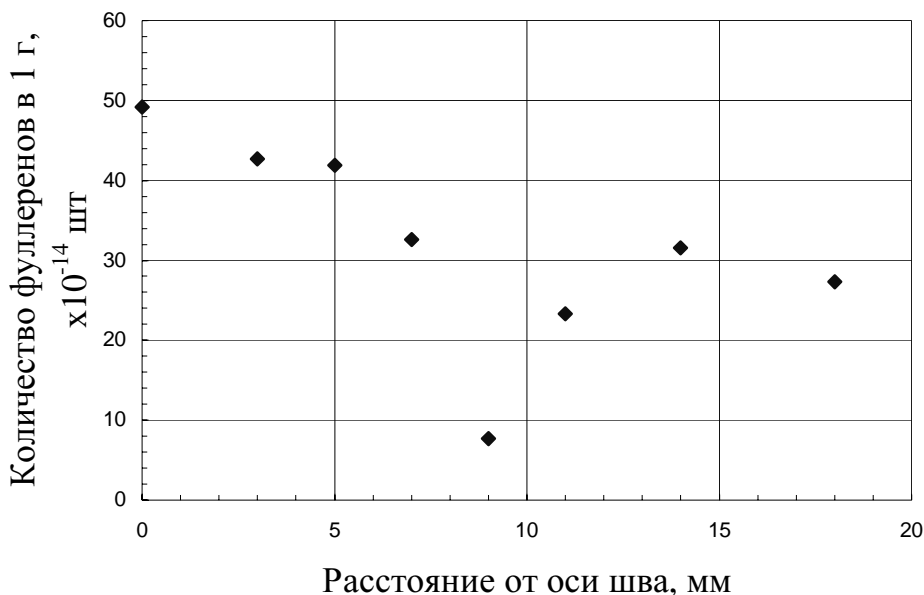
Для получения сварных соединений были использованы листовые горячекатаные качественные углеродистые стали марок 20, 25, а также углеродистая сталь обыкновенного качества марки ВСтЗсп. Сварка выполнялась сварочным трактором АДФ-1002. Использовался флюс марки АН348А и сварочная проволока Св08А диаметром 3 мм. Встык сваривали пластины размером 600×150 мм, толщиной 6 и 10 мм.

Распределение микротвердости, характерное для механически неоднородных зон сварных соединений, показано на примере сварного соединения из стали 20 (рисунок 11). По сравнению с основным металлом металл сварного шва имеет более высокую твердость, а в зоне термического влияния (ЗТВ) - меньшую.

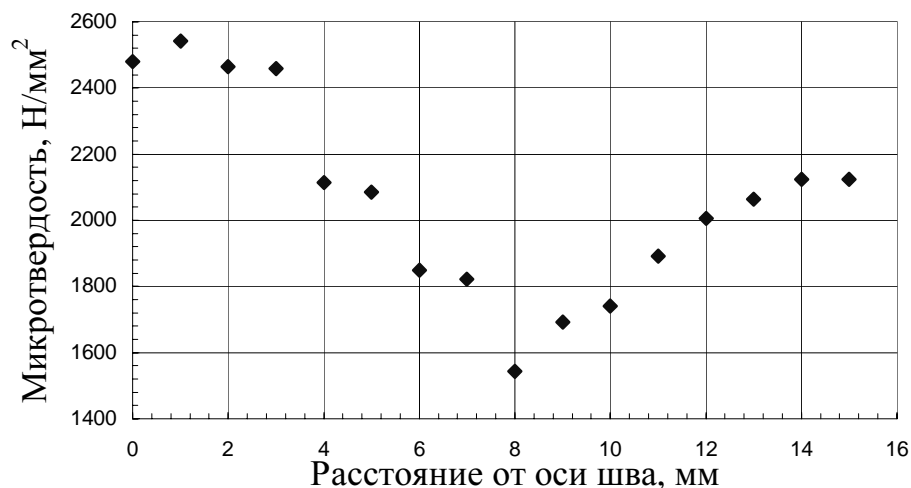
Зоны сварных соединений, шов, ЗТВ и основной металл отличаются микроструктурой. Основной металл имеет зернистую феррито-перлитную структуру. При двухсторонней сварке второй шов имеет дендритную структуру, образовавшуюся в процессе первичной кристаллизации сварочной ванны, а первый - мелкозернистую структуру перекристаллизованного металла за счет нагрева вторым швом. В зоне перегрева вблизи линии сплавления шва с основным металлом структура Видманштетта.

В соответствие с распределением микротвердости по зонам сварного соединения была снята стружка для приготовления проб. Используя методику иденти-

фикации и выделения фуллеренов C_{60} из железо-углеродистых сплавов, были получены распределения количества фуллеренов по зонам сварных соединений. Для стали 20 оно приведено на рисунке 11, а. Видно, что оно носит гетерогенный характер. Максимальное их количество наблюдается в шве, минимальное – в области ЗТВ.



а



б

Рисунок 11 – Сравнение распределения количества фуллеренов (а) и микротвердости (б) по зонам сварного соединения из стали 20, выполненного двухсторонней сваркой

Повышение содержания фуллеренов в шве по сравнению с основным металлом можно объяснить двумя последовательно проходящими процессами: 1) рост концентрации углерода в жидкой фазе на границе фронта кристаллизации; 2) фазовые превращения при охлаждении металла шва. Таким образом, в структуре

сварного шва присутствуют фуллерены, образовавшиеся в процессе первичной и вторичной кристаллизации.

Минимальное количество фуллеренов в области ЗТВ объясняется наименьшим содержанием в ней феррита (51,4%) по сравнению со сварным швом (75,6%) и основным металлом (66,8%).

Повторный нагрев первого шва вторым при двухсторонней сварке практически не вызывает изменения количества фуллеренов.

При сравнении распределений количества фуллеренов и микротвердости прослеживается корреляция: при увеличении количества фуллеренов микротвердость увеличивается (см. рисунок 11).

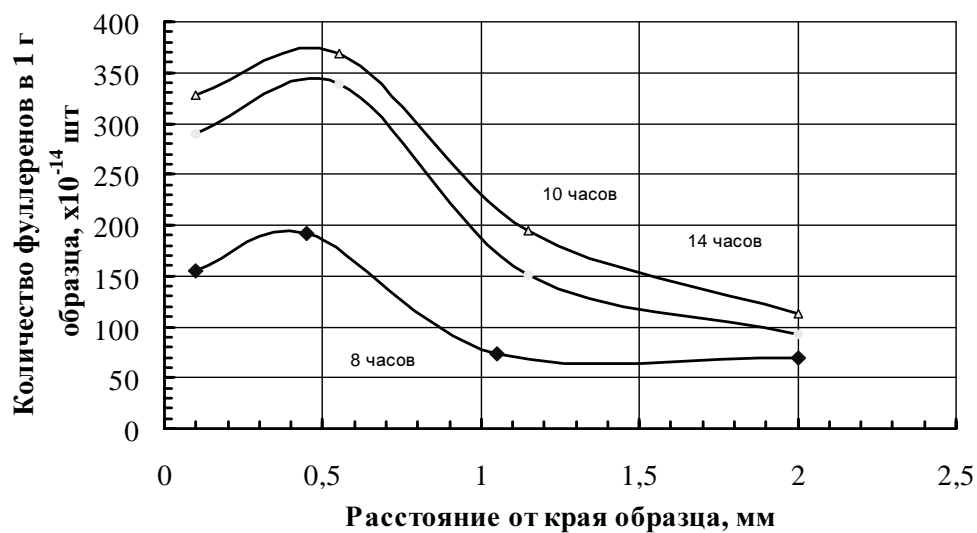
В пятой главе проведено изучение образования фуллеренов при диффузионном внедрении углерода в стали при цементации и в процессе переработки углеводородного сырья.

В первой главе было показано, что сочетание высоких температур, давления и активной диффузии углерода, характерное для переработки углеводородного сырья, должно способствовать образованию наряду с другими, и молекулярной формы углерода – фуллеренов. Для проверки данного предположения исследовались образцы, вырезанные из трубы змеевика печи пиролиза, свойства которых описаны выше. Поиск фуллеренов проводился как в основном металле, так и в науглероженном слое. Было получено, что количество фуллеренов в науглероженном слое примерно в 5,5 раз больше, чем в основном металле. Можно предположить, что они образуются в микропорах, захватывающих углерод. На возможность этого указывает факт накопления атомарного углерода в порах, возникающих при термоциклировании отливок из серых чугунов [Колесниченко А.Г.].

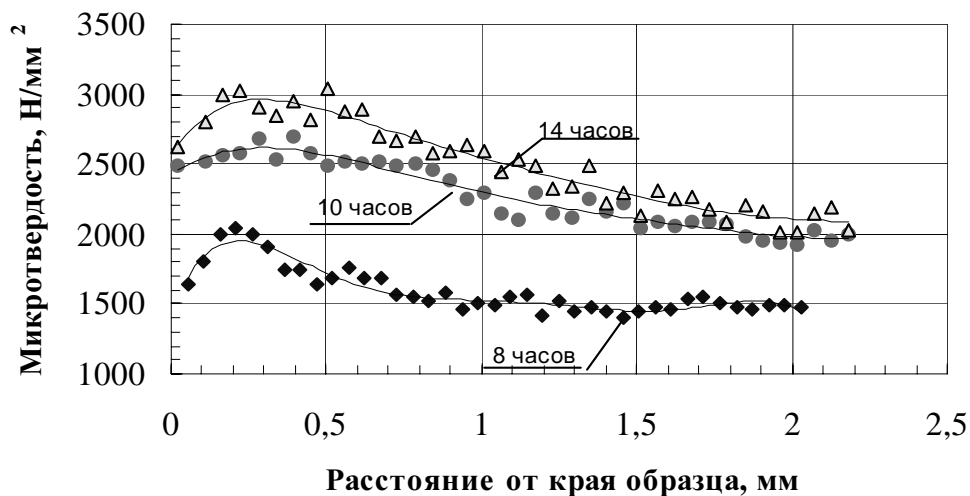
Более подробно процесс насыщения поверхности стали углеродом был рассмотрен на примере цементации - управляемого процесса диффузии. Исследовались образцы из углеродистых качественных сталей 08, 10 и 20, методика получения которых приведена в четвертой главе. Перед процессом цементации была проведена чистовая обработка их поверхности. При проведении газовой цементации применялся карбюризатор «синтин», представляющий собой многокомпонентную систему, состоящую из N_2 - CO_2 - CO - H_2 - H_2O - CH_4 . Процесс проходил при темпера-

туре 925 °С, образцы выдерживали в печи 8, 10 и 14 часов для получения науглероженного слоя разной толщины и охлаждали на воздухе. Часть образцов подвергалась закалке с температуры 860 °С в индустриальном веретенном масле И20А. Дальнейший отпуск проводился в печи при температуре 160 °С с выдержкой в течение трех часов и охлаждением на воздухе. Дополнительно по одному образцу каждой марки стали выдерживали в печи в течение 10 часов при температуре 925 °С без насыщения углеродом.

Стружка для приготовления проб снималась в соответствии с распределением микротвердости по сечению образцов (рисунок 12). Анализ ее значений показал, что глубина науглероженного слоя составляет для образцов с выдержкой 8 часов – 0,4 мм, 10 часов – 1 мм и 14 часов – 1,3 мм.



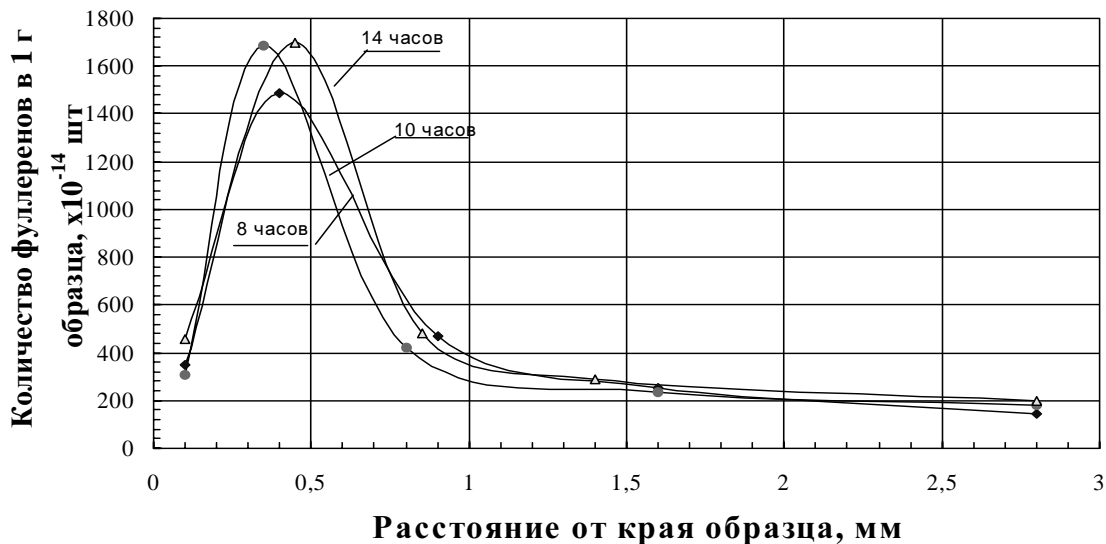
а



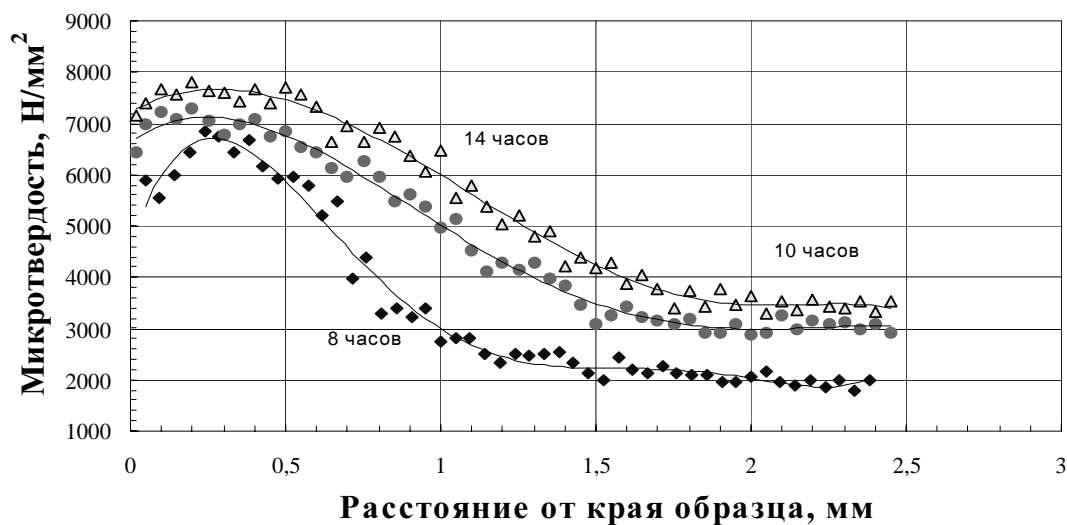
б

Рисунок 12 – Сравнение количества фуллеренов (а) и микротвердости (б) по толщине образцов после цементации

После проведения термообработки микротвердость образцов значительно повысилась (см. рисунок 13). ИК-спектральный анализ всех исследуемых проб показал наличие фуллеренов C_{60} в разных количествах. Распределение фуллеренов по толщине образцов приведено на рисунке 13, а.



а



б

Рисунок 13 – Сравнение количества фуллеренов (а) и микротвердости (в) по толщине образцов после цементации и цементации и ТО

Количество фуллеренов значительно увеличилось после отжига при температуре $925^{\circ}C$ в течение 10 часов ($90,5 \cdot 10^{14}$ шт) по сравнению с образцами после первичной кристаллизации ($34,4 \cdot 10^{14}$ шт). Это подтверждает результаты, полученные при исследовании процесса графитизации чугуна ВЧ60.

Анализ распределений количества фуллеренов C_{60} по сечению образцов по-

сле цементации показал, что в науглероженной зоне количество фуллеренов значительно больше, чем в основном металле. Например, после 14 часов цементации в образцах стали 20 произошло их увеличение примерно в 4 раза (см. рисунок 12, а). Характер распределения количества фуллеренов по сечению образцов исследованных сталей аналогичен, однако наблюдается тенденция их пропорционального уменьшения при увеличении процентного содержания углерода в стали. Это согласуется с данными, полученными в четвертой главе.

Экстремальный характер полученных зависимостей объясняется оптимальной с точки зрения образования фуллеренов поровой структуры в зоне на расстоянии 0,3-0,4 мм от края образца.

Увеличение времени цементации приводит к увеличению количества образующихся фуллеренов. При этом интервал между максимальными значениями уменьшается. Это говорит о том, что дальнейшее увеличение длительности процесса не повлечет существенных изменений в количестве фуллеренов.

Эксперименты показали, что дополнительная термообработка привела к увеличению количества фуллеренов во всех зонах (см. рисунок 13, а). Резкое увеличение количества фуллеренов в науглероженной зоне по сравнению с основным металлом (примерно в семь раз) автор связывает с наличием большого количества в ней свободного углерода.

Для всех образцов после цементации также была выявлена корреляция между распределениями количества фуллеренов и микротвердости по сечению (см. рисунки 12, 13): при увеличении количества фуллеренов микротвердость увеличивается, что указывает на возможность влияния фуллеренов на механические свойства сплавов из-за участия их в создании структур адаптации на субзеренном уровне.

В шестой главе обобщаются результаты всех проведенных исследований, которые позволили выделить три возможных механизма появления фуллеренов в структуре углеродистых сталей и чугунов: первый – переход их из фуллереносодержащей шихты во время металлургических процессов получения сплавов, второй – образование их в процессе первичной кристаллизации, третий – в ходе структурных и фазовых превращений, протекающих в результате термических воздействий. Рассмотрим их более подробно.

Первая возможность образования фуллеренов в сплавах представлена на рисунке 14.

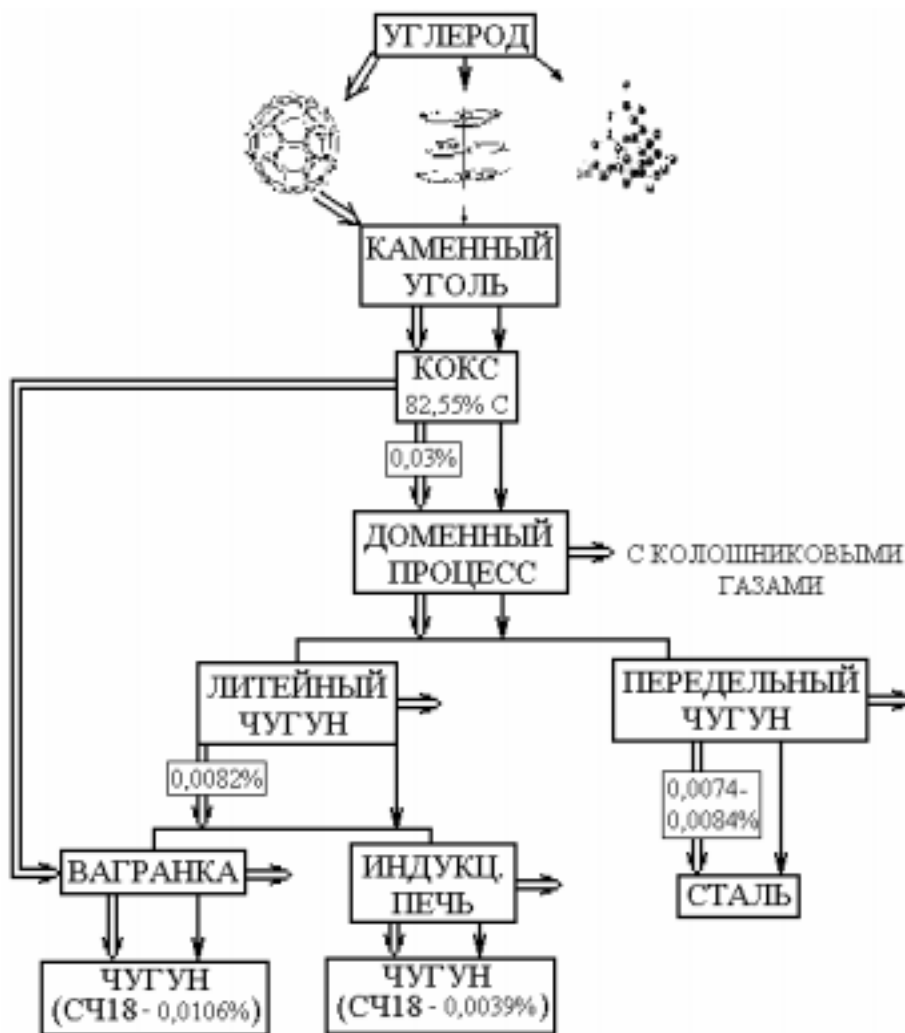


Рисунок 13 - Схема появления фуллеренов во время последовательных стадий производства железо-углеродистых сплавов (приведено количество углерода, идущего на построение фуллеренов, относительно его общего содержания, % вес.)

Известно, что в каменном угле углерод формируется в виде графита и фуллеренов. Это было определено при исследовании углерода шунгитовых пород [Зайденберг М.В. и др.]. Этот факт позволил нам предположить переход фуллеренов из каменного угля при получении кокса, из которого, в свою очередь, они могут переходить во время доменного процесса в структуру литейных и передельных чугунов. При этом часть фуллеренов разрушается окисляясь, а часть их уносится колошниковыми газами и задерживается системой пылеуловителей. Этим объясняется уменьшение количества фуллеренов в структуре литейных и передельных чугунов по сравнению с их содержанием в коксе ($202,2 \cdot 10^{-14}$ шт).

Способ получения серых чугунов также влияет на количество фуллеренов в структуре. Это было подтверждено при исследовании серого чугуна СЧ18, полученного переплавкой литейного чугуна Л5 двумя методами: в индукционной печи и в вагранке. В первом случае в состав шихты входят литейный чугун, стальной лом, возврат производства и ферросплавы. Во втором случае входят те же материалы, но в качестве основного топлива добавляется кокс. Количество фуллеренов в СЧ18, полученном вторым способом, оказалось примерно в 2,7 раза больше (на уровне содержания в литейных чугунах), чем в первом. Это хорошо объясняется переходом в него дополнительного количества фуллеренов из кокса.

Вторая возможность образования фуллеренов в сплавах - в процессе первичной кристаллизации. Совокупность известных фактов позволяет рассматривать железо-углеродистые расплавы как среды, структурированные фуллереновыми кластерами. В этом случае оправдано использование принципов синергетики, описывающих поведение систем, далеких от равновесия, в точках неустойчивости системы, связанных с неравновесными фазовыми переходами. В этих точках реализуется принцип подчинения, в соответствии с которым, множество переменных подчиняется одной - параметру порядка. Это обуславливает, как уже отмечалось, взаимосвязь критических параметров, контролирующих границы стабильного развития процесса для предыдущей и последующей точки бифуркаций, с параметрами порядка, что позволяет использовать их для прогнозирования механических свойств.

Анализ температурных интервалов существования фуллеренов в различных состояниях и формах в сплавах проводился с использованием функции самоподобия по методике, предложенной В.С. Ивановой. Расчетным путем было определено, что при температурах 2164-1828 К и высоком содержании углерода в расплаве самоорганизуются железоуглеродистые глобулы на основе фуллеренов. Процесс самоорганизации в этом случае связан с фракционированием отдельных составляющих расплава (железа и углерода) из-за большого различия в размерах атомов. Это согласуется с известным фактом, что железо, имея склонность к комплексообразованию, является своего рода катализатором для выделения самостоятельной фазы углерода и, следовательно, способствует отторжению атомов углерода и об-

разованию из них скоплений. Кроме того, энергетически невыгодна их совместная кристаллизация из-за большого искажения кристаллической решетки железа.

Можно найти большое количество примеров, в которых кристаллизация материала происходит по принципу фракционирования: кристаллизация полимеров с разным молекулярным весом из расплава, некоторых металлических сплавов, компоненты которых не могут растворяться в кристаллических решетках друг друга и образуют механические смеси, где каждый компонент кристаллизуется самостоятельно и образует собственные зерна; образование зон Гинье – Престона при искусственном и естественном старении алюминиевых сплавов.

Учитывая принцип фракционирования, трудно объяснить наличие в сплавах при низких температурах твердого раствора углерода в железе (феррита). Противоречие снимается, если принять во внимание участие фуллеренов в структурообразовании сплавов. Вследствие поверхностного натяжения атомы углерода в скоплениях стремятся принять сферическую форму, что облегчает образование фуллеренов. Происходящий процесс сфероидизации хорошо объясняет предложенный кватеронный механизм [Асхабов А.М. и др.], по которому образование фуллеренов происходит при нейтрализации заряда на поверхности, при этом нулевая энергия образования возможна только при наличии внутренней поверхности. Поэтому образование фуллеренов в этих условиях энергетически выгодно.

Таким образом, углерод как фаза, имеющая более высокую температуру перехода в кристаллическое состояние, кристаллизуется в жидком расплаве первым в виде фуллеренов. Одновременно присутствуют фуллерены, перешедшие из кокса в расплав чугуна, а затем, при его переделе, и в расплав стали. Они могут являться центрами кристаллизации для атомов железа (аналогично модификаторам из тугоплавких элементов и их соединений). Это подтверждают расчеты критического размера зародыша при кристаллизации железа традиционным методом и с использованием золотой пропорции.

Предполагаемая кинетика образования железо-углеродистых глобул представлена на рисунке 15. Температура, до которой они могут существовать, ограничивается 2164 К. По аналогии с образованием фрактальных кластеров парамагнитными соединениями в концентрированных углеводородных системах, в которых центром кластера являются карбоиды, фуллерены также могут находиться в цен-

тре фрактальных кластеров, образованных располагающимися вокруг фуллерена атомами углерода. При этом их образование происходит по принципу «захвата пространства» малым числом элементов. Такие структуры обладают устойчивостью и их окончательное формирование должно происходить при более низкой температуре, когда образуется кристаллическая решетка аустенита.

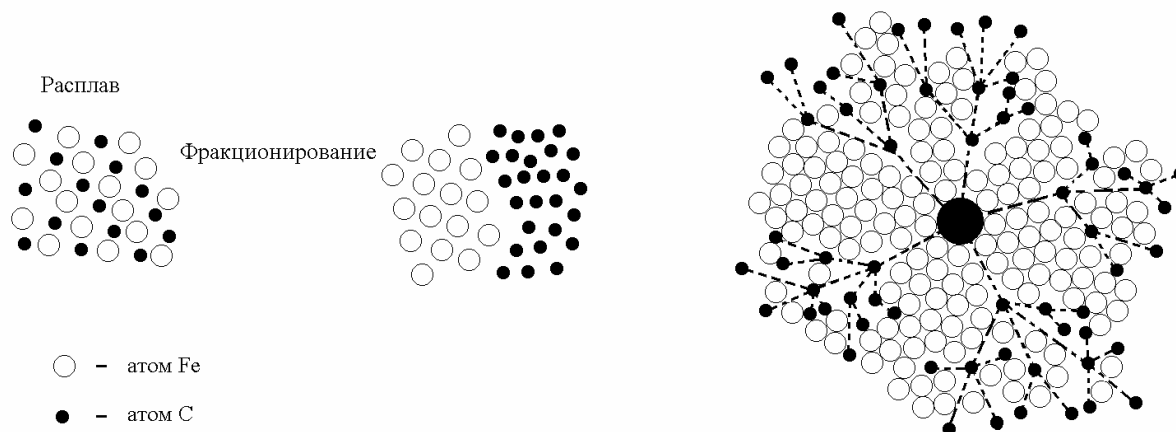


Рисунок 15 – Фракционирование атомов железа и углерода по размеру и образование зерна феррита

При дальнейшем охлаждении эта фрактальная система сохраняется в структуре феррита и удерживает атомы углерода в решетке. Данный вывод подтверждается наибольшим содержанием фуллеренов в армко-железе, имеющем ферритную структуру, корреляцией количества фуллеренов и количеством феррита, выявленной для всех исследованных образцов при микроструктурном анализе.

Можно предположить, что увеличение содержания углерода до 0,006% должно сопровождаться ростом количества фуллеренов, так как меньшее содержание углерода не создает условий для образования цементита. Свыше 0,006% углерода в структуре сплавов начинает образовываться цементит. Это можно объяснить тем, что фрактальные углеродные кластеры имеют предел роста и могут удерживать ограниченное число структурных элементов. Поэтому в доэвтектоидных сталях с увеличением в них углерода происходит уменьшение количества фуллеренов (см. рисунок 10). В заэвтектоидных сталях с повышением содержания углерода количество феррита уменьшается, что сопровождается уменьшением количества фрактальных структур, частично разрушающихся с выделением свободного углерода. Он может диффундировать и участвовать в образовании повышенного количества фуллеренов и цементита на границах зерен феррита.

В белых чугунах количество фуллеренов с увеличением содержания углеро-

да уменьшается, что должно быть связано с образованием из расплава первичного цементита, забирающего большое количество углерода.

Как показали результаты исследований, описанные выше, в углеродистых сплавах на основе железа кроме составляющей фуллеренов, которая перешла в расплав во время металлургических процессов получения сплавов и образовалась в нем во время первичной кристаллизации, присутствуют фуллерены, образующиеся в ходе структурных и фазовых превращений. При этом возможным местом их образования являются границы зерен феррита и цементита, обладающие большой дефектностью и содержащие свободный углерод в виде сегрегаций. Это подтверждается результатами МФП, показавшей связь между изменением количества фуллеренов и степенью изменения структуры, так как расчет проводился по зернам феррита. Кроме того, некоторыми авторами было обнаружено, что после отжига в углеродистых сталях наряду с ферритом и перлитом наблюдается заметное количество структурно-свободного цементита в виде грубых частиц и выделения пленочного характера, расположенных на межзеренных границах в феррите [Гринберг Е.М., Ларичева Г.Г.].

Расплав по многим причинам обладает значительной гетерогенностью химического состава и свойств из-за несовершенства строения, имеет повышенную свободную энергию, и, следовательно, является неустойчивым или метастабильным. Это приводит к образованию иерархической структуры, связанной с наличием критических состояний. При их достижении формирующаяся система спонтанно фиксирует одну из возможных с энергетической точки зрения структур и так происходит до тех пор, пока энергия, внесенная в систему при формировании расплава, не расходуется на организацию этой иерархической структуры. Каждая иерархическая ступень будет характеризоваться определенным набором структур адаптации, в числе которых, на субзеренном уровне, должны быть и фуллерены. Адаптивность структуры к внешнему воздействию, контролирующей механическое поведение материала под нагрузкой, определяет надежность и работоспособность стали в конструкциях.

В данной работе определены меры устойчивости (Δ_i), порога адаптивности (A_m^*) и ресурс адаптивности (R_a) к структурным перестройкам углеродистых сталей после первичной кристаллизации и отжига. При этом использовали данные

МФП микроструктур углеродистых сталей в совокупности с универсальным алгоритмом самоорганизации структур адаптации к внешнему воздействию, установленного для периодических самоуправляемых систем с обратной связью [Иванова В.С.]. Результаты расчета представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Изменение значений меры устойчивости (Δ_i), адаптивности (A_m^*) и ресурса адаптивности R_a к структурным перестройкам при увеличении содержания углерода в сталях

| Марка стали | C, % | До отжига | | | После отжига | | |
|--------------|-------|------------|---------|-------|--------------|---------|-------|
| | | Δ_i | A_m^* | R_a | Δ_i | A_m^* | R_a |
| армко-железо | 0,007 | 0,213 | 0,99 | 56,3 | 0,213 | 0,99 | 51,4 |
| 08 | 0,06 | 0,255 | 0,96 | 45,8 | 0,255 | 0,96 | 57,1 |
| 10 | 0,08 | 0,232 | 0,98 | 11,9 | 0,255 | 0,96 | 46,9 |
| 20 | 0,19 | 0,255 | 0,96 | 33,5 | 0,255 | 0,96 | 74,5 |
| 35 | 0,32 | 0,285 | 0,92 | 23,1 | 0,285 | 0,92 | 5,8 |
| 40 | 0,40 | 0,285 | 0,92 | 13,7 | 0,255 | 0,96 | 5,2 |
| У7 | 0,65 | 0,380 | 0,78 | 10,7 | 0,380 | 0,78 | 9,8 |
| У8 | 0,74 | 0,324 | 0,87 | 7,0 | 0,380 | 0,79 | 9,8 |
| У10 | 1,06 | 0,285 | 0,92 | 9,2 | 0,324 | 0,87 | 7,3 |

Анализ таблицы показал, что стали 35, 40, а также инструментальные стали после отжига характеризуются низким ресурсом адаптивности к структурным перестройкам, в отличие от стали 20. Это хорошо укладывается в представления, изложенные выше, так как она является последней в ряду изученных сталей, сочетающих высокую прочность и хорошую свариваемость из-за достаточно высокого количества феррита. Начиная со стали 35 происходит лавинообразное увеличение количества перлита, сопровождающееся массовым разрушением углеродных фракталов. Освободившийся углерод участвует в диффузионных процессах и образовании цементита. Поэтому путем изменения содержания углерода и режима термической обработки можно управлять динамическими свойствами структуры в широких пределах. Анализ результатов расчета также показал, что наиболее адаптивно к тепловым воздействиям армко-железо ($A_m^* = 0,99$ до и после отжига). В случае стали У8 и У10 мера адаптивности снизилась с 0,87 до 0,79. Причина различного влияния отжига (при одном и том же режиме) на стали с различным содержанием углерода может быть связано с влиянием на адаптивность фуллеренов, образующихся в стали при структурных перестройках в разных количествах, как

показали данные таблицы 7.

Таблица 7 - Взаимосвязь значений относительной адаптивности структуры и числа фуллеренов до и после отжига для сталей с различным содержанием углерода

| Марка стали | 08 | 10 | 20 | 35 | 40 | У7 | У8 | У10 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| $N_1 \cdot 10^{-14}$, шт. до отжига | 37,80 | 38,70 | 34,40 | 37,50 | 38,20 | 36,90 | 27,60 | 48,10 |
| $N_2 \cdot 10^{-14}$, шт. после отжига | 43,10 | 51,10 | 53,10 | 60,20 | 65,10 | 46,10 | 66,70 | 121,50 |
| N_1/N_2 | 0,88 | 0,76 | 0,64 | 0,63 | 0,58 | 0,80 | 0,41 | 0,39 |
| $(A_m^*)_1 / (A_m^*)_2$ | 1,00 | 1,02 | 1,00 | 1,06 | 0,96 | 1,00 | 1,10 | 1,06 |

Дальнейший анализ показал, что зависимость изменения адаптивности от относительного числа фуллеренов можно аппроксимировать линейными зависимостями (рисунок 16).

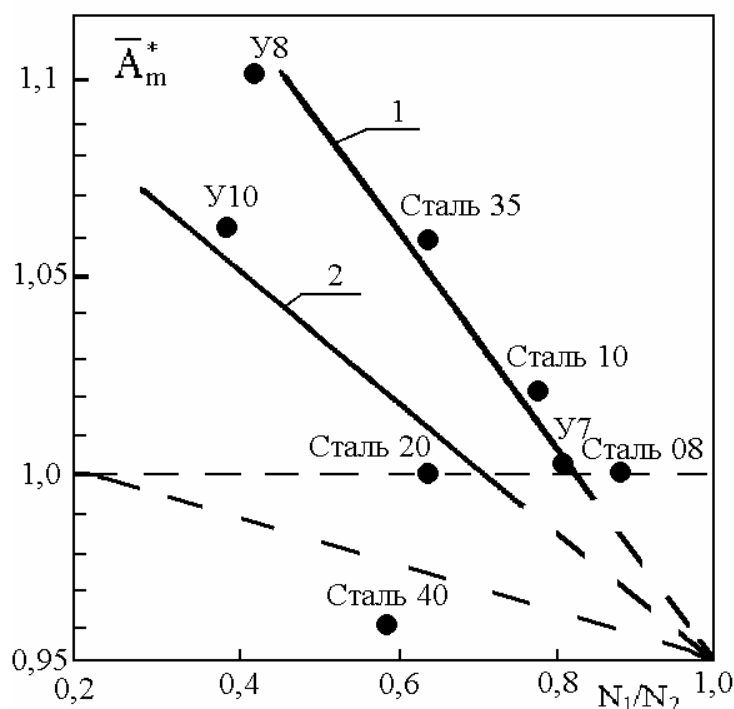


Рисунок 16 – Взаимосвязь относительной адаптивности структуры с отношением числа фуллеренов до и после отжига для сталей с различным содержанием углерода

Оказалось, что интенсивность увеличения относительной адаптивности структуры от относительного числа фуллеренов для сталей У8, 35, 10, У7 и 08 сохраняется одной и той же (линия 1). С меньшей интенсивностью проходит рост A_m^* с уменьшением N_1 и N_2 для сталей У10 и 20 (линия 2). Сталь 40 оказа-

лась слабо чувствительной к росту фуллеренов после отжига.

Таким образом, экспериментально доказано, что самоорганизация фуллеренов является механизмом повышения адаптивности структуры стали к повышению температуры. Можно заключить, что роль фуллеренов в улучшении динамических свойств структуры стали на субзеренном уровне подобна роли дислокаций и других дефектов на атомном уровне. Поэтому управление стабильностью структуры стали, контролирующей надежность ее работы во время эксплуатации, связано с управлением содержания фуллеренов в стали путем различных технологических приемов, например, при кристаллизации, термообработке и других воздействиях.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически обосновано и экспериментально идентифицировано образование молекулярной формы углерода - фуллеренов в углеродистых сплавах на основе железа. Для ряда распространенных в нефтегазовой отрасли материалов (углеродистых качественных и инструментальных сталей; серых и высокопрочных чугунов) проведена количественная оценка содержания фуллеренов в структуре. Так, после первичной кристаллизации в доэвтектоидных сталях количество фуллеренов в зависимости от содержания углерода уменьшается от $39,9 \cdot 10^{14}$ шт./г образца (для Армко-железа) до $27,6 \cdot 10^{14}$ шт./г образца, а в заэвтектоидных – достигает $56,4 \cdot 10^{14}$ шт./г образца). В структуре чугунов содержание фуллеренов значительно ниже [$9,8-16,9 \cdot 10^{14}$ шт./г образца] вследствие преимущественного образования графитной фазы.

2. Разработана экспериментальная методика выделения фуллеренов из сталей и чугунов, основанная на электролитическом растворении матрицы с последующей экстракцией фуллеренов растворителем и позволяющая определять их количество в металле.

3. Установлены особенности и механизмы образования фуллеренов в железо-углеродистых сплавах в процессе выплавки и при термических воздействиях. В результате реализации этих механизмов в чугунах существует различное соотношение фуллеренов, перешедших в структуру феррита при переплавке литейного

чугуна (статическая составляющая) и образовавшихся в результате фазовых превращений при охлаждении слитка (динамическая составляющая). При термическом воздействии количество фуллеренов в углеродистых сплавах значительно возрастает на границах зерен феррита и цементита вследствие распада последнего и появления дополнительного углерода, идущего на образование фуллеренов. Кроме того, увеличению содержания фуллеренов способствует облегчение диффузионных процессов при нагреве. Определяющее влияние на содержание фуллеренов в сплаве оказывает продолжительность выдержки при температурах структурных и фазовых превращений, а также скорость охлаждения. Мультифрактальная параметризация структур исследованных сталей и чугунов также показала, что фуллерены являются неотъемлемой частью зерен феррита и участвуют в структурных и фазовых превращениях.

4. При насыщении поверхности металла атомами углерода происходит дополнительное образование фуллеренов в науглероженной зоне ввиду превышения растворимости углерода в матрице и его накопления в микропорах.. В частности, металл науглероженной зоны труб змеевиков печей пиролиза углеводородного сырья содержит примерно в 5,5 раз больше фуллеренов, чем основной металл. Показано (на примере цементации), что внутри науглероженной зоны существует область преимущественного образования фуллеренов, которая располагается на расстоянии 0,3-0,4 мм от поверхности металла. Поскольку при термическом воздействии количество фуллеренов в этой области резко возрастает, можно предположить, что в ее пределах размер и форма пор наиболее благоприятны для активного образования фуллеренов.

5. Корреляция распределения количества фуллеренов и микротвердости в неоднородных зонах сталей, подвергшихся диффузионному насыщению углеродом при сварке и цементации, указывает на возможность влияния фуллеренов на механические свойства сплавов и на их участие в создании структур адаптации при первичной кристаллизации.

6. По-видимому, существуют конкурирующие механизмы участия углерода в формировании структуры сталей и чугунов. При малых количествах углерода наличие в сплаве фуллеренов приводит к фрактальному распределению его атомов, что обеспечивает стабильность структуры феррита. Увеличение содержания

углерода приводит к уменьшению динамической составляющей фуллеренов в структуре вследствие протекания энергетически более выгодного процесса образования цементита.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Закирничная М.М. Фуллеренная модель конструкционной стали// Материалы XXXXV-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.- Уфа: УГНТУ, 1994. - С. 83.

2. Закирничная М.М. Фуллеренная модель конструкционной стали// Материалы XXXXVI-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.- Уфа: УГНТУ, 1995.- С. 142.

3. Закирничная М.М. Фуллеренный механизм образования структуры железо-углеродистых сплавов// Техническая диагностика, промышленная и экологическая безопасность: Материалы II Всероссийской научно-технической конференции.- Уфа: УГНТУ, 1996.- С. 205.

4. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Самигуллин Г.Х., Мекалова Н.В. Фуллеренная модель структуры железо-углеродистых сплавов// Синергетика, структура и свойства материалов, самоорганизующиеся технологии. М.: РАН, 1996.- С. 208.

5. Закирничная М.М. Фуллеренная модель структуры железо-углеродистых сплавов// Препринт. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1996.- 35 с.

6. Кузеев И.Р., Куликов Д.В., Мекалова Н.В., Закирничная М.М. Получение фуллеренов из углеводородного сырья нефтяного происхождения// Материалы XXXXVIII-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.- Уфа: УГНТУ, 1997.- С.146.

7. Закирничная М.М., Хисаева З.Ф. Золотая пропорция.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997.- 64 с.

8. Кузеев И.Р., Куликов Д.В., Закирничная М.М., Мекалова Н.В. Физическая природа разрушения: Учебное пособие.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997.- 168 с.

9. Кузеев И.Р., Самигуллин Г.Х., Куликов Д.В., Закирничная М.М., Мекалова Н.В., Сложные системы в науке и технике.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997.- 227 с.

10. Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Науглероживание и образование фуллереновых структур в поверхностном слое труб печей пиролиза// Материалы первого международного симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем».- М.: ГАНГ, 1997.- С.55.

11. Кузеев И.Р., Иванова В.С., Закирничная М.М. О самоподобии фуллереновых структур в шунгитовых породах и железо-углеродистых сплавах// Материалы конферен-

ции «Науки о Земле на пороге XXI века: новые идеи, подходы, решения».- М.: РФФИ, 1997,- С. 61.

12. 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.

13. 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.- N 1.- С. 5-15.

14. Иванова В.С., Козицкий Д.В., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Фуллерены в чугунах// «Материаловедение», 1998.- N 2.- С. 5-14.

15. Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Идентификация фуллеренов, выделенных из структуры углеродистых сплавов на основе железа и их количественный анализ// XIV Уральская школа металлургов-термистов «Фундаментальные проблемы физического материаловедения перспективных материалов».- Ижевск: УрО РАН, 1998.- С. 206.

16. Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Результаты исследования науглероженного слоя труб печей пиролиза// III международный конгресс «Шаг в XXI век».- М.: ГАНГ, 1998.- С. 57.

17. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Чиркова А.Г. Изменение структуры и свойств металла труб змеевиков печей пиролиза в процессе эксплуатации// «Нефть и газ».- Тюмень, 1998.- №2.- С. 87-92.

18. Закирничная М.М., Ткаченко О.И. Фуллерены в сварных соединениях// Проблемы нефтегазового комплекса России. Переработка углеводородного сырья. Нефтехимия: Тезисы докладов Международной научно-технической конференции.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998.- С. 172.

19. Закирничная М.М., Годовский Д.А. Образование фуллеренов в структуре железо-углеродистых сплавов при первичной кристаллизации// Проблемы нефтегазового комплекса России. Переработка углеводородного сырья. Нефтехимия: Тезисы докладов Международной научно-технической конференции.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998.- С. 183.

20. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Годовский Д.А. Природа аномального поведения углерода в железо-углеродистых сплавах// Республиканская конференция «Современные проблемы естествознания на стыках наук»: Сб. статей: В 2 т.- Уфа, 1998.- Т.2. С. 147-163.

21. Закирничная М.М., Кузеев И.Р., Ткаченко О.И. Взаимосвязь значений микротвердости и количества фуллеренов в сварном соединении// Республиканская конференция «Современные проблемы естествознания на стыках наук»: Сб. статей: В 2 т.- Уфа, 1998.- Т.2. С. 50-55.

22. Иванова В.С., Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 1998.- 366 с.

23. Закирничная М.М., Ткаченко О.И., Годовский Д.А. Исследование фуллеренов в процессе первичной кристаллизации железо-углеродистых сплавов и повторных термических воздействиях: Препринт.- Уфа: тип. ОАО «УМПО», 1999.- 40 с.

24. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Самигуллин Г.Х, Мекалова Н.В. Фуллеренная модель высокоуглеродистых сплавов на основе железа// Изв. РАН, «Металлы», 1999.- №1.- С. 74-79.

25. Закирничная М.М., Ткаченко О.И. Образование фуллеренов в процессе дополнительного введения углерода в структуру углеродистых сплавов на основе железа// Тезисы докладов 5-й Всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции»: г. Красноярск, 1999.- С. 242-244.

26. Закирничная М.М., Годовский Д.А. Формирование фуллеренов в структуре чугуна в процессе первичной кристаллизации// Тезисы докладов 5-й Всероссийской научно-технической конференции «Перспективные материалы, технологии, конструкции»: г. Красноярск, 1999.- С. 239-242.

27. Zakirnichnaya M.M., Kuzeev I.R., Godovski D.A., Tkachenko O.I. Study of Fullerenes in Iron-Carbon Alloys// 4th Bennial International Workshop in Russia «Fullerenes and atomic clusters»: St. Peterburg, Russia, 1999.- P. 208.

28. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Чиркова А.Г., Ткаченко О.И. Влияние углерода на формирование неоднородности структуры металла// Научно-техническая конференция «Техника на пороге XXI-века»: Сб. научных трудов.- Уфа: Гилем, 1999.- С. 141-153.

29. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Ткаченко О.И., Годовский Д.А. Изучение фуллеренов в науглероженном слое, полученном при цементации// Научно-техническая конференция «Техника на пороге XXI-века»: Сб. научных трудов.- Уфа: Гилем, 1999.- С. 176-177.

30. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Годовский Д.А. Образование фуллеренов в структуре чугунов при первичной кристаллизации и доменном процессе// Тезисы докладов первого междисциплинарного семинара «Фракталы и прикладная синергетика», г. Москва, 1999.- С. 187-189.

31. Кузеев И.Р., Закирничная М.М. Фуллерены в железо-углеродистых сплавах// Тезисы докладов первого междисциплинарного семинара «Фракталы и прикладная синергетика», г. Москва, 1999.- С.186-187.

32. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Ткаченко О.И. Распределение фуллеренов по зонам сварного соединения// «Сварочное производство», 1999.- №11.- С. 23-24.

33. Закирничная М.М., Ткаченко О.И. Структурная неоднородность металла в результате диффузионного перераспределения углерода// Мировое сообщество: проблемы и пути решения: Сб. научных статей.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000.- №6(1).- С. 67-76.

34. Закирничная М.М., Ткаченко О.И. Распределение фуллеренов в диффузионных зонах стальных образцов после цементации и сварки// XXXVI семинар «Актуальные

проблемы прочности»: Сб. статей.- Витебск, 2000.- С. 185-191.

35. Закирничная М.М., Годовский Д.А. Влияние условий получения чугуна на количество фуллеренов в их структуре// XXXVI семинар «Актуальные проблемы прочности»: Сб. статей.- Витебск, 2000.- С. 179-184.

36. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Ткаченко О.И. Изучение фуллеренов в структуре сталей 08, 10, подвергшихся цементации// II-й Международный симпозиум «Наука и технология углеродных дисперсных систем - 2000»: Сб. тезисов.- Уфа, 2000.- С.

37. Закирничная М.М., Годовский Д.А. Фуллерены в структуре чугунов и углеродсодержащих материалах// «Литейное производство», 2000.- №12.- С. 6.

38. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Ткаченко О.И., Годовский Д.А. Условия образования фуллеренов в углеродистых сплавах на основе железа// «Башкирский химический журнал», 2000.- Т. 7, №5.- С. 94-96.

39. Кузеев И.Р., Закирничная М.М., Ткаченко О.И. Образование фуллеренов в процессе диффузии углерода в структуру стали// «Нефть и газ».- Тюмень, 2001.- №2.- С. 112-119.

40. Закирничная М.М., Кузеев И.Р., Корнилов В.М., Лачинов А.Н. Миграция и образование фуллереновых структур на различных стадиях получения железо-углеродистых сплавов// «Геология».- Уфа: АН РБ, 2001.- №6.- С. 39-49.

41. Закирничная М.М. Методика идентификации фуллеренов, выделенных из железо-углеродистых сплавов// «Заводская лаборатория».- М., 2001.- №8.- С. 22-28.

42. Закирничная М.М. Влияние условий охлаждения чугунов на образование фуллеренов// «Литейное производство», 2001.- №12.- С. 8.

43. Zakirnichnaya M.M., Kornilov V.M., Lachinov A.N. Forming 2D-crystal from fullerenes like molecules// International conference «Toward molecular electronics»: Srem, Poland, 2001.- P. 42.

Соискатель

М.М. Закирничная