

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СТРУКТУРАХ СТАЛЕЙ
ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

В. И. Большаков, д. т. н., проф., Г. Д. Сухомлин, д. т. н., проф.

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия
строительства и архитектуры»*

Нанокристаллические материалы являются предметом многочисленных исследований в течение последних десятилетий, причём наиболее значительные шаги в понимании структуры и поведения таких материалов сделаны в начале XXI века. Исследовательские работы последних лет явились революционными, поскольку показали важную роль нанотехнологий в различных областях науки и техники: физике, медицине, биологии, информационных технологиях, материаловедении, экологии, химии, космической технике и т.д. Нанотехнологический подход в создании новых материалов означает целенаправленное регулирование размерных характеристик и свойств объектов на молекулярном и субмолекулярном уровнях [1-3]. Наноматериалы объединяют широкий круг различных веществ с уникальными для практики свойствами.

То, что наноматериалы – это некая смесь, состоящая из сверхмелких частиц, является не совсем верным. Они могут представлять собой сложные структуры, смеси, содержащие то или иное (большое или ограниченное) количество наночастиц на поверхности или в объеме изделия. Такие конгломераты можно рассматривать как особые конструкционные материалы, так как их свойства, формирующиеся с участием структурных наноразмерных элементов, значительно отличаются от свойств блочного, массивного вещества [3]. Нанокристаллические материалы структурно характеризуются большой объемной долей приграничных областей зёрен, которые могут существенно изменять их физические, механические и химические свойства по сравнению с обычными крупнозернистыми материалами.

Значительную роль в развитии нанотехнологий сыграли исследовательские работы с применением электронных микроскопов, в том числе и с разрешающей способностью на атомном уровне, т.е. около 0,1 нм. Немалое значение имели также развивающиеся потребности полупроводниковой техники и микроэлектроники с их устойчивой тенденцией к миниатюризации. Такие технические достижения, как малогабаритные телевизоры, компьютеры, мобильные телефоны, и проч. стали возможными, благодаря появлению наноматериалов.

В настоящее время существуют много областей жизнедеятельности, которые успешно применяют достижения нанотехнологий, например, медицина, химия, цитология, генетика, биология, машиностроение, автомобилестроение, (смазочные материалы, износостойкие пары), оптика (просветляющие покрытия, люминофоры), космическая техника, информатика, связь, приборострое-

ние, научные исследования.

Одной из первых известных нанотехнологий можно считать предложенный Г. Гляйтером [3] метод испарения металлов в вакууме (с примесью инертного газа), что позволяет получить частицы размером 5...50 нм, из которых последующим прессованием и спеканием можно создавать так называемые консолидированные материалы – высокопрочные изделия из металлов и сплавов. Их высокая прочность является следствием формирования многочисленных границ зёрен, которые способствуют упрочнению поликристаллов в соответствии с формулой Холла-Петча. Широко используются процессы нанесения плёночных покрытий путём вакуумного испарения металлов и сплавов. Такие нанокристаллические слои защищают или реставрируют поверхности различных деталей.

На рисунке 1 приведена структура плёночного покрытия с размерами кристаллитов 5...15 нм, полученного дуговым испарением титана в вакууме с добавкой азота, в результате чего образовался стойкий слой нитрида титана с высокими показателями прочности, химической, износо- и хладостойкости. Подобная наноструктура возникает при плазменно-термическом нанесении многослойных защитных покрытий деталей авиационных реактивных двигателей [4]. Под действием скоростного плазменного потока расплавленные частицы интерметаллида NiAl с добавками ZrO₂ сталкиваются со стенками мишени и кристаллизуются с образованием кристаллитов размером 10...50 нм (рис. 2).

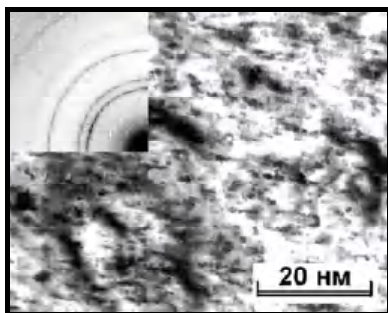


Рис. 1. Вакуумно-дуговое напыление в атмосфере азота с получением соединения TiN. Размеры кристаллитов 2...5 нм. (Шулаев В.М.).

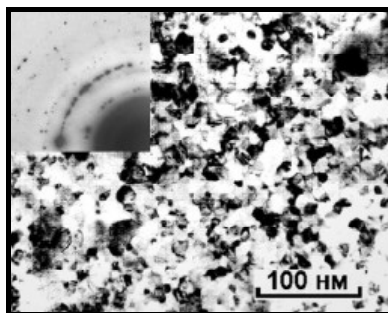


Рис. 2. Наноразмерное зерно, образующееся при газоплазменном напылении сплава NiAl+ZrO₂ (скоростная кристаллизация из жидкого состояния).

На рисунках 1 и 2 в углах фотографий структуры помещены фрагменты дифракционных картин, полученных от участков диаметром 600 нм, анализ которых показывает, что такие материалы содержат большое число нанокристаллитов, а также некоторое количество аморфной составляющей.

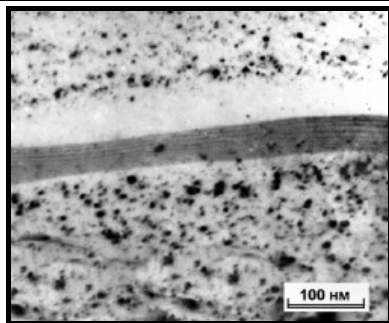


Рис. 3. Сталь 02X18Н12 после бомбардировки ионами титана содержит наноразмерные элементы – диски внедрения и вычитания. Видны обеднённые зоны вдоль границы двух зёрен, так как она является стоком для вакансий и внедрённых атомов.

Приведенные примеры технологий сопряжены с необходимостью применения довольно сложного оборудования, а их существенные недостатки – низкая производительность, малые разовые объёмы, прерывистые многоцикловые режимы работы – сдерживают их широкое применение. По этой же причине трудно применять в промышленном масштабе такие полулабораторные методы получения наноструктурных металлических материалов как интенсивная пластическая деформация, кручение под давлением и равноканальное угловое прессование [5, 6].

В металлургии крупнотоннажное производство требует других подходов при создании и совершенствовании технологий, которые соприкасаются с наноразмерными элементами структуры.

Металловеды под наноматериалами обычно подразумевают однофазные или многофазные поликристаллы с зернистостью, измеряемой в нанометрах ($10^{-10} \dots 10^{-6}$ м). В странах ближнего зарубежья обычно пользуются термином "сверхмелкое зерно", если средний размер зерна составляет 250...1000 нм. Изучение структуры и свойств материалов, содержащих наноструктурные элементы, становится одной из главных задач специалистов в области металловедения и материаловедения. Важно отметить, что многие продукты фазовых превращений формируют конгломераты, которые сами по себе являются смесью наноразмерных кристаллов, заполняющих весь объём изделия [7].

Актуальной задачей производителей металлопродукции является повышение прочности стальных изделий при их изготовлении путём увеличения объёмной доли наноструктурных компонентов. Для этого можно применять различные виды обработок [1-3]:

- Управляемая термомеханическая обработка.
- Формирование структур игольчатого феррита (бейнита) в низкоуглеродистых сталях.
- Деформация аустенитных сталей в метастабильной области.
- Регламентированный отжиг метастабильного аустенита.
- Кристаллизация стекловидных (аморфных) сплавов.
- Скоростная поверхностная термическая обработка.
- Порошковая металлургия.
- Скоростная кристаллизация из жидкого состояния.
- Скоростные фазовые превращения.

Эти технологии содержат в качестве структурно-формирующих не только традиционные методы деформации и термической обработки, но и различные инновационные технические процессы, такие как деформация трением, ионная имплантация, деформация взрывом, лазерно-термическая перекристаллизация, индукционный нагрев, сверхвысокочастотная обработка и др.

Совершенствуются также методы получения наноструктурированных сталей и сплавов, базирующиеся на фазовых и структурных превращениях диффузионного и сдвигового характера [7]. В качестве примеров на рисунках 4-6 приведены структуры углеродистых сталей, в которых высокотемпературная фаза – аустенит – в зависимости от скорости охлаждения распадается на перлит, бейнит, или мартенсит. Структура этих компонентов, например, низкоуглеродистого мартенсита, игольчатого феррита, бейнита или перлита состоит из чередующихся пластин или реек, толщина которых составляет обычно несколько десятков или сотен нанометров. При расчётах прочности сталей с такими компонентами за размер зерна принимают именно ширину пластин и реек, которая определяет величину свободного пробега дислокаций [8].

Перлит. В перлите – широко распространённой структурной составляющей многих сталей и некоторых сплавов, толщина ферритных (α -фаза) слоёв составляет 200...400 нм, а цементитных (θ -фазы) пластин – 5...50 нм. Соотношение толщин θ и α пластин при этом составляет $\approx 1:8$. Если доэвтектоидные стали принудительно охлаждать с умеренной скоростью, то образовавшиеся колонии будут иметь несколько другие соотношения $\theta/\alpha \approx 1:12$ и меньше.

Такая структура получила название квазиэвтектоида, в ней средняя концентрация углерода понижена до 0,5...0,7% по сравнению с эвтектоидным перлитом, а межпластиночное расстояние уменьшено до 100...250 нм.

Уменьшение межпластиночных расстояний в перлите ведёт к существенному упрочнению изделий почти без потери пластичности, поскольку при этом толщина цементитных пластин уменьшается. Комбинация специфического фазового превращения и интенсивной пластической деформации волочением позволяют получить очень высокие показатели прочности. Полученная по такой технологии проволока используется для изготовления рояльных струн, канатов для подъёмно-транспортных машин и несущих вантов подвесных мостов.

В зависимости от условий распада и размеров зерна аустенита в колонии квазиэвтектоида возникают значительные количества ленточной и стержневой морфологии цементитного каркаса с нанометровыми геометрическими размерами (рис. 4), что также можно использовать для влияния на свойства стали [9].

Бейнит, игольчатый феррит. В углеродистых сталях формируются несколько морфологических видов бейнита, которые обычно содержат существенное количество сравнительно крупных частиц цементита как по границам, так и внутри реек феррита с высокой плотностью дислокаций. Это обеспечивает высокую прочность но низкую пластичность, что ограничивает применение таких сталей без дополнительной операции отпуска. Однако в низкоуглеродистых сталях после распада аустенита в бейнитной области температур, или с умеренными скоростями охлаждения, возникают бейнитные реечные

колонии так называемого игольчатого феррита, в которых грубые карбиды по границам реек отсутствуют, и такие структуры при высокой прочности не требуют термической обработки для восстановления пластических характеристик [10].

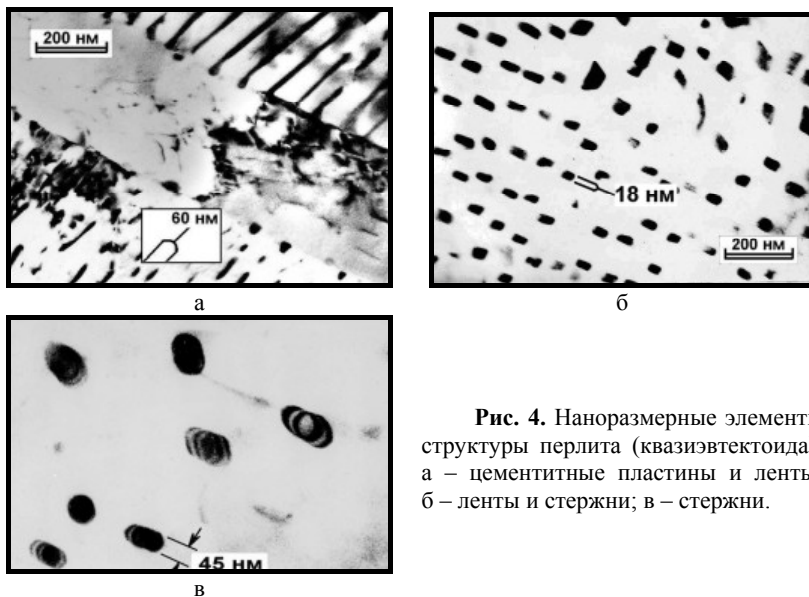


Рис. 4. Наноразмерные элементы структуры перлита (квазиэвтектоида): а – цементитные пластины и ленты; б – ленты и стержни; в – стержни.

На рисунке 5 приведен снимок тонкой фольги из низкоуглеродистой микролегированной стали 10Г2ФБ после ускоренного охлаждения, содержащей пакеты игольчатого феррита. Ширина реек в пакете составляет 100...400 нм, но не превышает 800 нм. В работе [11] на тонкой фольге измерена ширина большого количества реек в игольчатом феррите и получено среднее значение 250 нм. Ещё тоньше (около 50...100 нм) прослойки аустенита или мартенсита между рейками игольчатого феррита. Хоникомб и Бгадешиа полагают [12], что зернистость большинства бейнитных структур можно получать в наноразмерном диапазоне.

Мартенсит. При распаде аустенита в промежуточном интервале температур происходит вытеснение углерода в непревратившийся аустенит, способствуя его стабилизации, поэтому наряду с продуктами бейнитного типа наблюдаются участки низкоуглеродистого мартенсита (нижняя часть снимка на рис. 2). Его рейки более тонкие (до 200...300 нм) по сравнению с бейнитными, однако повышенное количество углерода и высокая плотность дислокаций в них ($\rho \approx 10^{10} \dots 10^{12}$) способствуют повышенной прочности и сниженной пластичности такого мартенсита. Его значительная прочность объясняется не только повышенным содержанием углерода, упрочняющего сталь по твёрдорастворному механизму, но и частичным распадом (самоотпуском) с образо-

ванием дисперсных пластинок карбидов толщиной 5...20 нм. Кроме того, возникающие фазовые напряжения релаксируют путём образования двойников превращения, толщина которых бывает 10 нм и меньше, а расстояния между ними 20...50 нм (рис. 6).

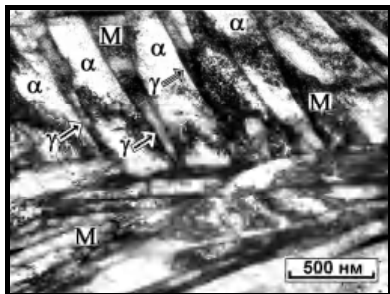


Рис. 5. Игольчатый феррит (вверху) и низкоуглеродистый мартенсит (внизу) в стали 10Г2ФБ.

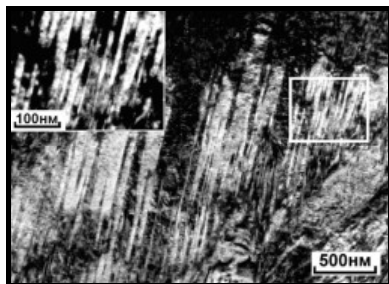
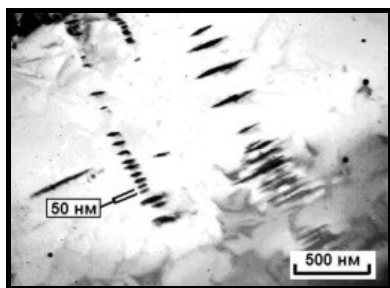
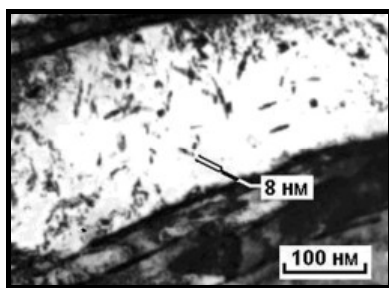


Рис. 6. Двойники превращения в мартенсите стали 36Г2С.

Вторые фазы. В сталях могут присутствовать частицы вторых фаз различных типов, как правило, это карбиды, нитриды или твёрдые растворы на их основе. Наиболее часто встречаются карбиды Me_5C_2 , (рис. 7а), Fe_2C (рис. 7б), MeC , Fe_3C , (рис. 8), Me_7C_3 , Me_6C .



а



б

Рис. 7. Наночастицы вторых фаз различных типов: а – карбид Хегга (Mn_5C_2) в стали Гадфильда; б – карбид Fe_2C в отпущенном мартенсите стали 10Г2ФБ.

Их объединяет одно качество – дисперсность. В большинстве случаев карбидам присуща пластинчатая морфология, толщина пластин колеблется от десятых долей нанометра до нескольких сотен нанометров.

Распределение частиц карбидов зависит от многих факторов и может быть неоднородным (см. рис. 8), так как в стали присутствуют карбиды двух типов – Fe_3C (средний размер частиц ~200 нм) и VC (средний размер частиц

~25 нм), которые формируются при разных температурно-временных условиях. При рациональном выборе технологического режима, можно получить структуры с длиной свободного пробега дислокаций 100...500 нм.

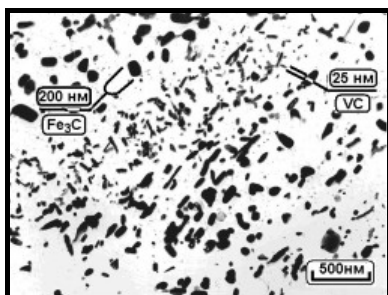


Рис. 8. Наночастицы цемента и карбида (V, Nb)C в стали 26ХМФА. Углеродная экстракционная реплика

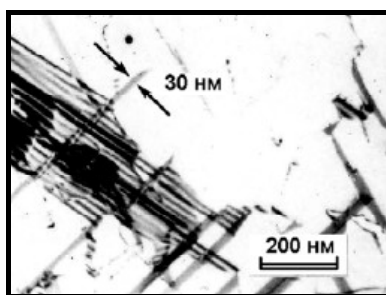


Рис. 9. Деформированная сталь: 14Г13. Дефекты упаковки, микродвойники, гексагональная ϵ - фаза.

В аустенитных и дуплексных сталях деформация вызывает появление специфических дефектов, таких как полные и расщеплённые дислокации, дефекты упаковки, тончайшие прослойки деформационного мартенсита (ϵ - фазы) и деформационных двойников, толщина которых может не превышать нескольких нанометров (рис. 9), . Они создают многочисленные межфазные и специальные границы и другие препятствия, интенсивно упрочняющие металл.

ВЫВОДЫ

1. В зависимости характера внешних воздействий широко используемые материалы – углеродистые, метастабильные и дуплексные стали – могут содержать наноструктурные элементы, размерные, качественные и количественные параметры которых оказывают существенное влияние на свойства изделий.
2. Регулируя соотношение температурно-деформационных воздействий на ход распада аустенита, в составляющих его продуктов можно получить структуры, в которых длина свободного пробега дислокаций может составлять 50 нм и менее.
3. Структурные составляющие – перлит, бейнит, мартенсит и их производные можно рассматривать как наноструктурные компоненты углеродистых сталей и сплавов.

Использованная литература

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит. 2000.– 224 с.

2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, – 2005. – 192 с.
3. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. Acta Materialia, 2000, Vol. 48, No 1, P. 1-29.
4. Большаков В.И., Зайцев А.В., Сухомлин Г.Д., Вашкевич Ф.Ф. Особенности применения световой и электронной микроскопии при изучении структурообразования покрытий // Металознавство та термічна обробка металів. Науковий та інформаційний журнал ПДАБА, – 2007, №1, – с. 5-10.
5. Langford G.,Cohen M. Subgrains strengthening of materials. Trans. ASM – 1969, Vol. 62 – P. 823-835;
6. Валиев Р.З. Развитие равноканального углового прессования для получения ультрамелкозернистых металлов и сплавов.// Металлы. – 2004. №1 С. 15-21
7. Yokota T., Garica–Mateo C., Bhadeshia, H. K. D. H., Formation of nanostructured steel by phase transformation, Scripta Materialia 2004 – Vol. 51, P. 767-770.
8. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Мешков Ю.Я. Прочность и пластичность холоднодеформированной стали./ Киев: Наукова думка, – 1974, – 232 с.
9. Большаков В.И., Бекетов А.В., Сухомлин Г.Д., Лаухин Д.В., Семёнов Т.В. // Механизм зарождения и роста перлитных колоний./ Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. научн. трудов. Вып. 53. ч. 2. – Дн-вск: ПГАСА, 2010. – С. 173-179.
10. Bolshakov V.I. Thermomechanical treatment of construction steels. 3-d edition: Basilian Press. – Canada. – 1998. – 316 p.
11. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д., Куксенко В.И. Структура игольчатого феррита.// МиТОМ. – М.–2009. №8.– С. 3-10.
12. Honeycombe R.W., Bhadeshia, H. K. D. H., Steels. Structure and properties/ Springer ed, – 2008 –394 p.