

Колесников В.А.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СТАЛИ И СПЛАВЫ. ЧАСТЬ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Проведен краткий обзор одних из последних достижений в области создания наноструктурированных сталей и сплавов. Приведены и описаны особенности субструктуры для наноструктурированных сталей. Отмечено, что данные материалы могут являться перспективными для различных отраслей промышленности. В дальнейшем планируется регулярное освещение данной тематики. Рис 4. Табл 1. Ист 24.

Ключевые слова: наноструктурированные стали и сплавы, субструктура, микроструктура, интенсивная пластическая деформация, наноструктурированный титан

Постановка проблемы. Сталь и чугун продолжают оставаться самыми распространенными конструкционными материалами. Развитие техники и технологий заставляет искать и создавать новые железоуглеродистые сплавы, обладающие целым комплексом свойств. Одними из таких сплавов являются наноструктурированные стали [1 - 3]. Создание наноматериалов в масштабах промышленного производства стали и чугуна, в настоящее время не представляется возможным.

Мировое производство стали в 2010 году увеличилось на 15% по сравнению с 2009 годом и составило 1,414 млрд тонн. На Азию приходится 881,2 млн тонн произведенной в 2010 году стали, что на 11,8% превышает показатель 2009 года. Доля азиатского региона в мировом производстве стали увеличилась до 65,5% с 63,5% в 2009 году. Китай остается мировым лидером по производству стали. В 2010 году страна произвела 626,7 млн тонн, на 9,3% больше, чем в 2009 году. Евросоюз увеличил производство на 24,5% по сравнению с 2009, до 172,9 млн тонн. Великобритания и Греция при этом продолжают снижать объемы производства. США произвели в ушедшем году 80,6 млн тонн стали, на 38,5% больше, чем 2009 году [4]. Газета Financial Times со ссылкой на собственное исследование прогнозирует, что цены на сталь в 2011 году могут вырасти на 66 %. Подобное подорожание станет крупнейшим в отрасли за последние 70 лет [5]. В связи с этим для потребителей стали в еще большей мере возрастает заинтересованность в повышении качества покупаемой продукции.

Целью работы являлось сделать краткий обзор публикуемого материала посвященного наноструктурированным сталям.

Анализ последних достижений и публикаций. Целью создания наноструктурированных сталей является получение материала обладающего повышенными прочностными и физико-механическими характеристиками. Повысить прочностные характеристики можно уменьшением кристаллической структуры до таких размеров, чтобы в зернах кристалла отсутствовали дефекты. Второй способ это введение легирующих элементов, которые будут препятствовать движению дислокаций. Введение легирующих элементов позволяет получать сплавы с целым комплексом свойств, что является очень важным аспектом для потребителей.

Современная тенденция к миниатюризации показала, что вещество может иметь совершенно новые свойства, если взять очень маленькую частицу этого вещества. Частицы размерами от 1 до 100 нанометров обычно называют «наночастицами» [6]. Практический аспект нанотехнологий включает в себя производство устройств и их компонентов, необходимых для создания, обработки и манипуляции атомами, молекулами и наночастицами. Подразумевается, что не обязательно объект должен обладать хоть одним линейным размером менее 100 нм — это могут быть макрообъекты, атомарная структура которых контролируемо создается с разрешением на уровне отдельных атомов, либо же содержащие в себе нанообъекты. В более широком смысле этот термин охватывает также методы диагностики, карактерологии и исследований таких объектов [6].

Величину зерна в стали определяют по ГОСТ 5639–82 сравнением микроструктуры стали при увеличении в 100 раз с эталонными шкалами. Размер зерна оценивается баллами. Балл зерна прямо пропорционален числу зерен, помещающихся на 1 мм² шлифа, и обратно пропорционален среднему диаметру зерна. Условно принято считать, что стали с зерном от 1 до 5 балла относятся к крупнозернистым сталям, а с более высоким баллом зерна (№ 6–15) — к мелкозернистым [7]. Для примера, приведем размеры зерен в различных сталях и сплавах (рис. 1, 2).

Таблица 1

Размеры зерен в сплавах

№ п/п	Марка сплава	Размер зерна	Примечание	Источник
1.	Кремнемарганцевая сталь	5,6 - 11,0 мкм	Сталь в исходном состоянии. Зерна с относительным размером от 7 до 13 единиц.	[8]
2.	Инструментальная Сталь Р5М6	4,8...6,1 мкм	Аустенитные зерна	[9]
3.	K20F	0,7 мкм.	Содержание Со - 8%. Применяется для обработки серого чугуна, закаленных сталей, термообработанных алюминиевых сплавов, пластиковых фильер.	[10]

4.	K55SF	0,2 до 0,4 мкм.	Изготовление вращающегося осевого твердосплавного инструмента: Содержание Co - 9%. Повышенная твердость. Супертонкое зерно позволяет держать высокую стойкость режущей кромки. Применяется для обработки износостойких материалов, таких как: нержавеющие (в т.ч. стали 08X18H10T) и закаленные стали, графит, высокопрочные алюминиевые сплавы, композиционные материалы, Кевлар	[10]
5.	Ст3 сп	6,5 мкм	средний размер зерна	[11, 12]
6.	Ст3 сп	20 мкм	на профиле поверхности деформации образца, испытанном при 213 К, проявляется строчечная структура деформации с размерами носителей около 20 нм.	[11, 12]
7.	низколегированная сталь (0.4% C, 2% Si, 1% Cr, and 1% Mo)	размер карбидных частиц 50 нм; средний поперечный размер зерен 260 нм;	После темпформинга происходит удлинение зерен вдоль <110> кристаллографического направления, которое совпадает с направлением прокатки. Средний поперечный размер зерен металла составлял порядка 260 нм, размер сферических карбидных частиц, диспергированных в железной матрице не более 50 нм.	[13]
8.	Поверхность стали 45	30- 50 нм	После пластической деформации при ультразвуковой обработки	[14]

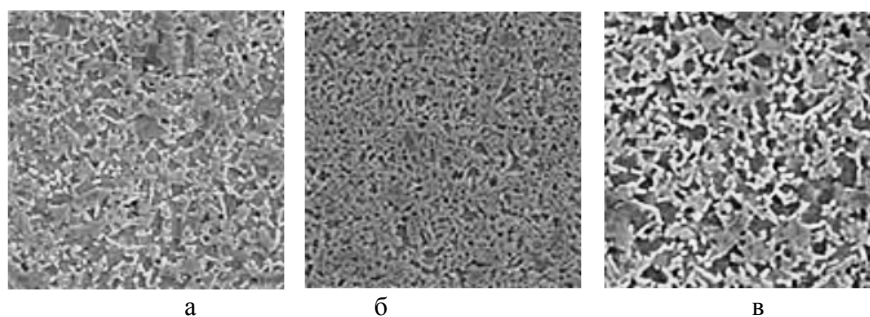


Рис. 1. Структура сплавов: K40UF – а с зерном около 0,65 мкм; K44UF – б с зерном около 0,5 мкм; K55UF – в с зерном около 0,2 - 0,4 мкм (увеличение 5000) [8]

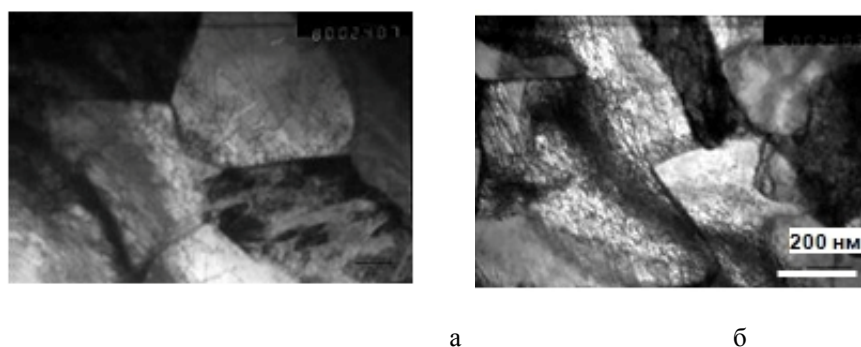


Рис. 2. Структура наноструктурированных сталей [15]
Субзерна в феррите 300-1000 нм, x10000 –а; Субзерна в бейните 200-500 нм, x56000 – б

Наноструктурированные стали также получили синоним в названии как объемные (конструкционные) наноматериалы.

К наиболее важным показателям механического поведения металлов и сплавов при внешнем нагружении относят:

- сопротивление пластическому течению (предел текучести) (σ , σ_T , $\sigma_{0,2}$, $\sigma_{0,2СЖ}$ МПа)

- склонность к распространению хрупких трещин (трещиностойкость) (K (обозначения коэффициентов трещиностойкости), $\text{МПа}\sqrt{\text{м}}$).

Легирование сплавов с помощью обычных литейных технологий повышает значения трещиностойкости, введение в сплавы наномодификаторов позволяет еще более повысить прочностные характеристики материалов и изменить значения коэффициентов трещиностойкости материалов.

Традиционные системы упрочнения конструкционных материалов имеют пределы, поскольку они одновременно снижают пластичность этих материалов и делают их хрупкими. При наноструктурировании конструкционных материалов не только существенно увеличивается их прочность, но и сохраняется пластичность (рис. 3) [15, 16].

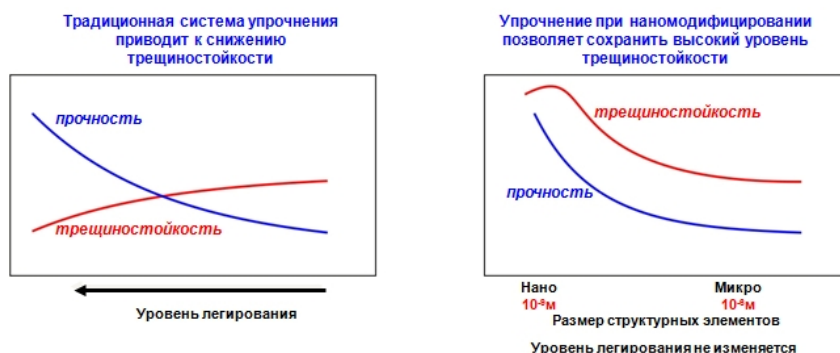


Рис. 3. Главенствующая роль мезоструктуры (масштабный уровень фрагментов зерен и дислокационных субструктур: 100-3000 нм) в формировании механических характеристик [15]

Рассмотрим представления о пределе текучести для обычных не наноструктурированных сталей. Предел текучести - это величина внешнего деформирующего напряжения, при котором деформация металла из упругой превращается в пластическую. В идеальном случае на участке упругого деформирования дислокации не участвуют в деформации. Между тем экспериментально установлено [17], что скольжение отдельных дислокаций и их групп начинается еще до достижения предела текучести при напряжениях, составляющих 1/3-2/3 от предела текучести. В монокристаллах скольжение групп дислокаций начинается от поверхности, в поликристаллических образцах - от границ зерен. Дислокационные скопления (рис. 4, а), испущенные поверхностным источником или границей зерна, даже на пределе текучести не проходят расстояние более нескольких микрометров от источников. Лишь при деформациях порядка 1-2% однородное скольжение охватывает большую часть зерна [18].

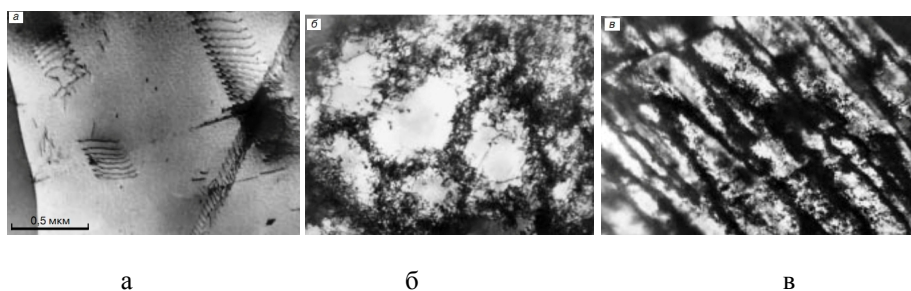


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение некоторых типичных дислокационных субструктур: а – дислокационные скопления; б – дислокационные ячейки; в – микрополосовые субструктуры [18]

В презентации представленной ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» [15] указаны принципы создания субмикро - и нанокристаллической квазиизотропной структуры в конструкционных сталях при значительной пластической деформации в промышленном производстве. Отмечено, что макроскопическая деформация – согласованная эволюция внутренней структуры. Пластическая деформация в материале определяется процессами, происходящими на микро-, мезо- и макроуровнях: **скольжением (трансляцией), поворотами (ротацией)** целых структурных агрегатов.

Для исключения локализации деформации, преждевременного разрушения и обеспечения протекания процессов релаксации напряжений при пластической деформации конструкционных сталей, необходимо:

1. Исключение формирования протяженных межфазных границ;
2. Формирование мелкодисперсной карбидной фазы глобулярной морфологии;
3. Формирование оптимальной структуры, максимально наследующей фрагментированную структуру деформированного аустенита;
4. Морфологическое подобие структурных составляющих, преобладание структур глобулярного типа.

В институте металлургии и материаловедения им. Байкова (Москва) под руководством д. т. н., профессора Сергея Добаткина по технологии интенсивно-пластической деформации (ИПД) осваивается производство мелких деталей для медицинского оборудования, инструментов и имплантантов. До появления этого метода вместе с повышением микротвердости объемных наноматериалов снижалась их пластичность - они становились хрупкими. Причиной хрупкости являлась высокая остаточная пористость и загрязнения, которые неизбежно были в конструкциях, полученных компактированием нанопорошка, изготовленного шаровым разломом или механическим легированием. С помощью методов ИПД и низкотемпературных отжигов достигается размер зерна материала менее 100 нм. На выходе получаются беспористые образцы с нано- и субмикроструктурной структурой. Получить такую структуру в феррито-перлитных, феррито-мартенситных и мартенситных углеродистых сталях, а также в высокоуглеродистых перлитных сталях, в коррозионностойких аустенитных, аустенито-ферритных и ферритных сталях можно, используя различные методы ИПД: кручение под гидростатическим давлением и равноканальное угловое прессование (РКУП). Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) - это метод ИПД, при котором образец, обычно имеющий форму диска диаметром 10-20 и толщиной 0,3-1,0 мм, подвергается деформации кручением в условиях высокого приложенного гидростатического давления. Диск помещается внутрь полости, прилагается гидростатическое давление, и пластическая деформация кручением достигается за счет вращения одного из бойков. Равноканальное угловое прессование (РКУП) в настоящее время является наиболее широко используемым методом ИПД. Образец, имеющий форму прутка круглого или квадратного сечения, прессуется в матрице через сопрягающиеся под определенным углом каналы. Деформация сдвигом происходит, когда заготовка проходит через зону их пересечения. Поскольку размеры заготовки в поперечном сечении не изменяются, прессование может производиться многократно для повышения степени деформации. После РКУП сталь 10 имеет класс прочности 8.8, а сталь 08P - 12.9 [19].

Российская группа компаний Рэлтек анонсировала новый сорт стали, с которой Группа намерена выйти на международный рынок. Среднечастотные индукционные плавильные печи дают возможность с точностью регулировать температуру по всей массе металла, что позволяет изготавливать металл с заранее заданными свойствами. В турбоиндукционно-плавильных установках, которые вмещают 5-10 тонн, происходит активное перемешивание металла и его вращение вокруг оси. Такая технология позволяет шлаку активно взаимодействовать с расплавленным металлом в турбулентном шлаковом слое, где металл насыщается азотом. Требуемая концентрация азота обогащает металл наночастицами фаз, присутствующих в расплаве компонентов алюминия, титана, ванадия, марганца и других металлов. К тому же, такие установки позволяют производить продукцию при меньшем расходе электроэнергии, экономия которой может составить до 30%. Физические свойства и качественные характеристики наноструктурированной стали в 3-4 раза лучше аналогов: твердость, хладостойкость, коррозионная стойкость нового вида стали значительно выше [20].

Научно-технический совет Государственной корпорации «Российская корпорация нанотехнологий» («Роснано») одобрил и рекомендовал правлению и наблюдательному совету корпорации к финансированию проект ОАО «ЭМАльянс» по созданию промышленного производства энергооборудования нового поколения из наноструктурированных сталей, работоспособных при суперсверхкритических параметрах пара [21].

Наномодифицированные материалы, полученные Центром «Прометей», используются при создании атомных реакторов для подводных лодок, магистральных трубопроводов и других конструкций, работающих в экстремальных условиях [16]. Специалистами «Прометей» разработаны специальные сварочные материалы и технологии сварки, применение которых позволяет сохранить наноструктурированное состояние стали в зоне сварного соединения [16].

Иностранные компании сообщают о внедрении в производство автомобилей наностали. По их мнению, новые технологии придут в металлургию через 2-3 года. Одним из таких разработчиков является российская компания «Северсталь», которая проводит подробные исследования нанотехнологических разработок в области создания новой стали. «Северсталь» разработала недавно технологию получения более прочного штрипса (стальная полоса) [22].

В ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей» (Санкт-Петербург) создали оригинальную наносталь, разработанную для повышения мощности ядерных реакторов на энергоблоках на 30-40%. Генеральный директор ЦНИИ КМ «Прометей» Алексей Орыщенко сообщил, что новая разработка позволит увеличить проектный срок службы корпуса реактора стационарной АЭС до 100 лет и более [23].

Уфимским государственным авиационным техническим университетом совместно с государственным технологическим университетом «Московский институт стали и сплавов» (МИСИС), Институтом металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук (ИМЕТ), Магнитогорским государственным техническим университетом им. Г.И. Носова» (МГТУ) проводится «Разработка методов получения объемных металлических наноструктурных материалов для инновационного применения» (Госконтракт № 02.527.11.9019) в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы». Результатом работы стали разработанные: наноструктурные низкоуглеродистые стали для крепежей (сталь 10) (предел прочности 1030 МПа, предел текучести 990 МПа, относительное удлинение 9 %;) и наноструктурный титан для стоматологических имплантантов (предел прочности 990 МПа, предел текучести 860 МПа, относительное удлинение 10 %, предел выносливости на базе 10^7 циклов 500 МПа). Для изделий из стали 20 класс прочности 6.8, $\sigma_b=686$ Н/мм², для стали 45 класс прочности 8.8, $\sigma_b=873$ Н/мм². Из данных материалов получают наноструктурные прутки. Из

наноструктурированных сталей изготавливают метизную продукцию для железнодорожного крепежа из длинномерных наноструктурных заготовок [24].

К числу ожидаемых результатов от промышленных технологий создания наноструктурированных сталей и сплавов для экстремальных условий эксплуатации следует отнести: разработку технологий изготовления наноструктурированных конструкционных сталей с пределом текучести до 1500 МПа с высокой пластичностью и вязкостью, отличающихся резким повышением экономичности производства за счет снижения уровня легирования на 20-25%, ресурсо- и энергозатрат, унификации химических составов как в части формирования свойств, так и в части назначения [15]. Это в целом позволит провести широкое внедрение наноструктурированных материалов в медицине, сельском хозяйстве, машиностроении, судостроении, транспортном и энергомашиностроении, топливно-энергетическом комплексе, промышленном строительстве и других отраслях промышленности.

Также следует обратить внимание на возможность формирования различными методами на поверхности сталей наноструктурированных покрытий, которые также приводят к повышению эксплуатационных свойств сплавов.

Выводы.

Обычные системы упрочнения материалов имеют пределы - они одновременно снижают пластичность и делают их хрупкими. Главное преимущество наноструктурированных материалов (наномодифицированных, наноструктурированных сталей) состоит в их повышенной прочности при сохранении пластичности и вязкости, а также коррозионной стойкости др. свойств. Широкое внедрение наноструктурированных материалов, может внедряться в медицине, сельском хозяйстве, машиностроении, судостроении, транспортном и энергомашиностроении, топливно-энергетическом комплексе, промышленном строительстве, автомобилестроении и других отраслях промышленности.

Литература

1. В.А. Колесников. Новые наноструктурированные высокоазотистые марганцевые стали // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля // Електронне наукове фахове видання, 2009. – № 5 <http://nbuv.gov.ua/e-journals/Vsunud/2009-5E/09kvavms.htm>.
2. Колесников В.А. Новые наноструктурированные высокоазотистые марганцевые стали // Мир Техники и Технологий, 2010. - № 6 -7. – С. 31 – 33.
3. Колесников В.А., Балицкий А.И. Новые наноструктурированные сплавы – очередной шаг к экологической безопасности планеты // Збірник наук. Праць СНУ ім. В. Даля, №1 (2). Прикладна екологія. - Луганськ: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2010.– С. 137 - 142.
4. Мировое производство стали в 2010 году достигло рекорда. [Электронный ресурс].BFM.RU. Режим доступа: <http://www.bfm.ru/news/2011/01/21/mirovoe-proizvodstvo-stali-v-2010-godu-dostiglo-rekorda.html#text>.
5. FT: цены на сталь в 2011 году могут вырасти на 66 % [Электронный ресурс]. Газета. ru. Режим доступа: http://www.gazeta.ru/news/business/2011/01/24/n_1670878.shtml.
6. Нанотехнология [Электронный ресурс]. Википедия электронная энциклопедия. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/wiki>.
7. Металлографические исследования [Электронный ресурс]. База данных микроструктур и сплавов. Режим доступа: http://www.microstructure.ru/ruqview2/forshura_4196.aspx?page=1.
8. Гевлич С.О., Пегишева С.А. О механизмах деградации свойств низколегированных сталей [Электронный ресурс]. Вестник промышленной безопасности. Режим доступа: <http://www.vestipb.ru/articles3571.html>.
9. Механика разрушения материала режущей кромки [Электронный ресурс].. Режим доступа: Группа компаний Фест-98. <http://www.fest-98.ru/upload/3ed447142db4011a0fe52f6b9cdbc632.pdf>.
10. Konrad Friedrichs Gmbh &Co.G. [Электронный ресурс]. Трансет. Режим доступа: http://www.transetspb.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=18.
11. Лепов В.В., Иванов А.М., Логинов Б.А., Беспалов В.А., Ачикасова В.С., Закиров Р.Р., Логинов В.Б.. Механизм разрушения наноструктурированной стали при низких температурах // Российские нанотехнологии. – 2008. - №11-12. – С. 734-742.
12. Иванов А.М., Лукин Е.С., Ващенко С.С. Энергетические затраты при деформировании наноструктурированных сталей [Электронный ресурс]. Архив Второго Международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech, 6-8 октября 2009 г., Москва, Режим доступа: http://rusnanotech09.rusnanotech.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/poster/08/Ivanov_AM_IFTPS_SO_RAN_Energeticheskie_zatraty.pdf.
13. Росляков И.В. Сверхпрочная наноструктурированная сталь [Электронный ресурс]. Нанометр. Нанотехнологическое сообщество. Режим доступа: http://www.nanometer.ru/2008/09/17/new_materials_53969.html.
14. Капранова А.И. Образование наноструктуры в твердом растворе (хром-углерод) на поверхности стали 45 как результат действия диффузионного механизма пластической деформации при ультразвуковой обработке. Режим доступа: <http://www.imet-db.ru/thesis/17/kapranova.pdf>.

15. Промышленные технологии создания наноструктурированных сталей и сплавов для экстремальных условий эксплуатации [Электронный ресурс]. Сайт по конструкционным наноматериалам и нанотехнологиям ФГУП ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ». Режим доступа: nano.crim-prometei.ru/images/rn09/101_gorynin.ppt.
16. Нанотитан, созданный центром «Прометей» [Электронный ресурс]. Сайт о научно-технической информации. Режим доступа: <http://researchworker.ucoz.ru>.
17. Козлов Э.В., Теплякова Л.А., Конева Н.А. и др. Роль твердорастворного упрочнения и взаимодействий в дислокационном ансамбле в формировании напряжения течения азотосодержащей аустенитной стали // Изв. вузов. Физика. 1996. № 3. С. 33.
18. Конева Н.А. Физика прочности металлов и сплавов // Соросовский образовательный журнал, № 7, 1997. С. 95 – 102.
19. Роговая М. Технологии будущего: от науки к инновациям. [Электронный ресурс]. Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам. Режим доступа: http://www.ntds.ru/index.php?option=com_content&task=view&id=439&Itemid=313.
20. Будет разработан новый вид наноструктурированной стали [Электронный ресурс]. Best business solution. Режим доступа: <http://www.l-a-d-f-a.com/Resheniya/Budet-razrabotan-novyy-vid-nanostrukturirovannoj-stali.html>.
21. Проект создания промышленного производства энергооборудования нового поколения из наноструктурированных сталей [Электронный ресурс]. Сайт о научно-технической информации. Режим доступа: <http://researchworker.ucoz.ru>.
22. Российские ученые разрабатывают наносталь для автопрома [Электронный ресурс]. NNN Nano NEWS NET. Сайт о нанотехнологиях №1 в России. Режим доступа: <http://www.nanonewsnet.ru/news/2011/rossiiskie-uchenye-razrabatyvayut-nanostal-dlya-avtoproma>.
23. Филиппов Ю. Российские ученые создали сталь с пролонгированным ресурсом для АЭС [Электронный ресурс]. NNN Nano NEWS NET. Сайт о нанотехнологиях №1 в России. Режим доступа: <http://www.nanonewsnet.ru/news/2011/rossiiskie-uchenye-sozdali-stal-s-prolongirovannym-resursom-dlya-aes>.
24. Разработка методов получения объемных металлических наноструктурированных материалов для инновационного применения [Электронный ресурс]. Федеральный интернет-портал нанотехнологий и наноматериалы. Режим доступа: http://www.portalnano.ru/read/iInfrastructure/russia/nns/ygat/11_9019.

Проведено короткий огляд одних з останніх досягнень в області створення наноструктурованих сталей і сплавів. Наведено та описані особливості субструктур для нано-структурованих сталей. Відзначено, що дані матеріали можуть бути перспективними для різних галузей промисловості. Надалі планується регулярне висвітлення даної тематики.

Ключові слова: *наноструктуровані сталі і сплави, субструктура, мікроструктура, інтенсивна пластична деформація, наноструктурований титан.*

A brief overview of some of the latest developments in the field of nanostructured steels and alloys. Listed and described the substructure for the nanostructured steels. The noted that these materials could be promising for various industries. We are planning regular coverage of the subject.

Key words: *nanostructured steel alloys, substructure, microstructure, severe plastic deformation, nanostructured titanium.*

Колесніков В. О. – канд. техн. наук, доцент зав. кафедри інженерних дисциплін КраФІМ, СНУ ім. В. Даля, kolesnikov1976@mail.ru.

Рецензент – Г. М. Кожемякін докт. техн. наук, професор