

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ
УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР «ІМЕСГ» НААН**



***ЗБІРНИК
ТЕЗ ДОПОВІДЕЙ***

***VI Міжнародної науково-технічної конференції з нагоди
112-ї річниці від дня народження
доктора технічних наук, професора,
члена-кореспондента ВАСГНІЛ,
віце-президента УАСГН
КРАМАРОВА
Володимира Савовича
(1906-1987)***

«КРАМАРОВСЬКІ ЧИТАННЯ»

***21-22 лютого 2019 року
м. Київ***

УДК 621.891

**ВПЛИВ ЗМІНИ КОНЦЕНТРАЦІЇ ФУЛЕРЕНІВ У
ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛАХ ПРИ ХІМІКО-ТЕРМІЧНІЙ
ОБРОБЦІ НА РІВЕНЬ НАДІЙНОСТІ ДЕТАЛЕЙ**

В. В. АУЛІН, доктор технічних наук, професор,
В. М. КРОНІВНИЙ, кандидат технічних наук, професор,
О. В. КУЗИК, кандидат технічних наук, доцент,
А. В. КРОНІВНА, кандидат технічних наук, доцент
Центральноукраїнський національний технічний університет
E-mail: aulinvv@gmail.com, kuzykov1985@gmail.com

Незважаючи на тривале дослідження структури і властивостей залізовуглецевих сплавів, до кінця не розкрита роль вуглецю у формуванні фаз і характер взаємодії з залізом. Насьогодні вуглець відомий як єдиний елемент, що здатний утворювати об'ємні поліедричні структури (кубан, призмейн і пентагон) не тільки шляхом хімічного синтезу, а також шляхом самоорганізації – фулерени. В зв'язку з цим є необхідність ретельних досліджень, спрямованих на вивчення поведінки вуглецю в складі ряду фаз, його самостійних модифікацій і їх перетворень при термічних впливах і в процесі експлуатації та ідентифікація фулеренів в структурі залізовуглецевих сплавів.

Для вуглецю характерним є стан з неврегульованою структурою, так званий аморфний стан (кокс, сажа, деревне та активне вугілля та ін.). Відомо, що вуглецеві сталі і чавуни володіють значною гетерогенністю хімічного складу і властивостей через недосконалість будови. Тому в локальних областях залізовуглецевих сплавів цілком можлива наявність різних з'єднань вуглецю, у тому числі і фулеренів. Можливість існування фулеренів в структурі вуглецевих сплавів на основі заліза, їх участь у структурних і фазових перетвореннях і впливі на комплекс експлуатаційних властивостей сталей і чавунів доведена в роботах М.М.Закриничної, В.І.Савуляка, В.В.Ауліна та ін..

На сьогодні добре ідентифіковано молекулярні форми вуглецю, типу фулеренів C_{60} , та встановлено, що зміна вмісту вуглецю в залізовуглецевих сплавах супроводжується зміною в них кількості фулеренів. Виявлено три можливі механізми появи фулеренів в структурі залізовуглецевих сплавів: перехід фулеренів в розплав з фулеренвмісної шихти в ході металургійних процесів одержання сплавів; утворення фулеренів при первинній кристалізації, а також в результаті структурних (СП) і фазових перетворень (ФП), що протікають при термічних впливах.

Встановлено, що при спрямованій дифузії вуглецю, у випадку цементації сталі 12ХНЗА, утворюються зони переважного утворення фулеренів, що розташовується на відстані 0,3...0,4 мм від поверхні. При подальшій термічній обробці кількість фулеренів в цій зоні може збільшитися до 7 разів.

Показано, що застосування мультифрактальної параметризації структур може допомогти у встановленні місцезнаходження фулеренів і доказів того, що на молекулярному рівні вони необхідні для поліпшення динамічних властивостей (стійкість, адаптивність) матеріалів при дисипації енергії.

Використана методика виділення фулеренів із структури залізовуглецевих сплавів та ідентифікація їх комбінацій фізичними методами дослідження. Яка заснована на різниці в фізичних і хімічних властивостях і реакціях в розчинах електролітів фаз, що містять вуглець: гарячі концентровані кислоти і розчини лугів не діють на графіт, в той час як цементит розкладається під їх дією, а вільний вуглець (вуглець твердого розчину) залишається в нерозчинному залишку.

Досліджено проби, отримані із залізовуглецевих сплавів. Для порівняння взято чисті фулерени (суміш 99% C_{60} і 1% C_{70}). Використано комбінацію фізичних методів дослідження, що визначають різні характеристики нанооб'єктів. Мас-спектри отриманих проб знімали на приладі MI-1201. Аналогічні результати отримані більш чутливим методом - мас-спектрометрією негативних іонів, MI-1201 для робіт з негативними іонами в режимі резонансного захоплення електронів, енергія яких варіювалася від 0 до 15 еВ. Пошук фулеренів проводили як в основному металі, так і в навуглецьованому шарі.

Виявлено, що кількість фулеренів в навуглецьованому шарі приблизно в 5,5 разів більше, ніж в основному металі. Зроблено припущення, що вони утворюються в мікропорах, захоплюючих вуглець. Процес насичення вуглецем був розглянутий на прикладі цементації, зразків з вуглецевих сталей 08, 20 та

12ХН3А під дією лазерного випромінювання – керованого процесу масопереносу. Була проведена і газова цементація із застосуванням карбюризатора, що являє собою багатокомпонентну систему N_2 - CO_2 - CO - H_2 - H_2O - CH_4 . Аналіз результатів досліджень показав, що глибина науглецьованого шару складає для зразків з витримкою 8 год – 0,4 мм, 10 год – 1 мм і 14 год – 1,3 мм. Після термообробки розподіл кількості фулеренів і мікротвердості за глибиною зразків значно змінилися (рис. 2).

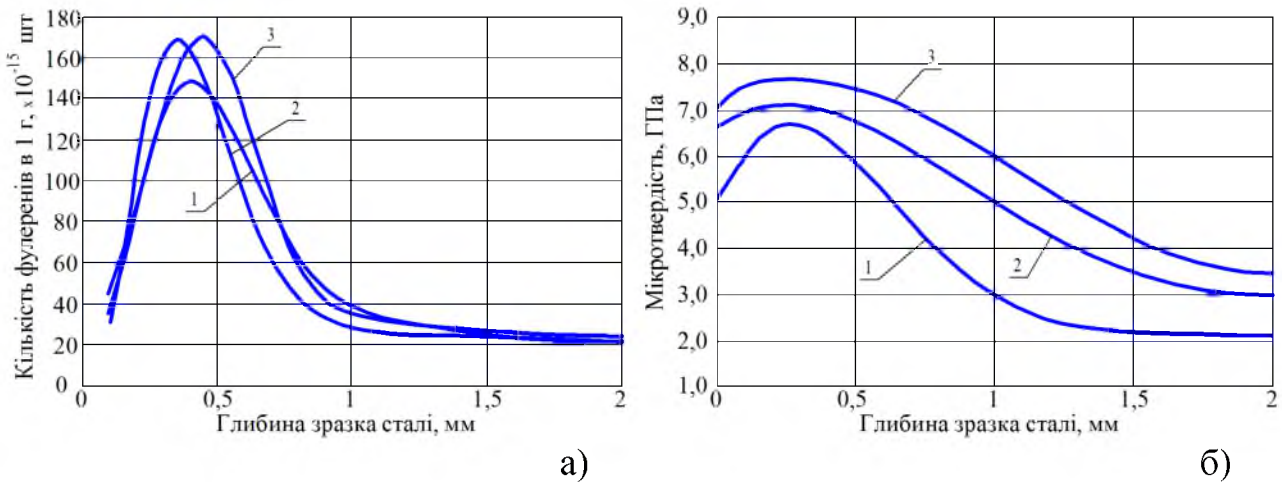


Рисунок 1 – Розподіл фулеренів (а) та мікротвердості (б) за глибиною зразка сталі 20:

1 – 8 год.; 2 – 10 год.; 3 – 14 год.

Інфрачервоний-спектральний аналіз досліджуваних проб показав наявність фулеренів C_{60} в різних кількостях в досліджуваних сталях. Кількість фулеренів значно збільшилася після відпалу сталі при температурі 900°C протягом 10 год ($90,5 \cdot 10^{14}$ шт/г) у порівнянні із зразками після первинної кристалізації ($34,4 \cdot 10^{14}$ шт/г).

Аналіз розподілів кількості фулеренів C_{60} по перетину зразків після цементації показав, що в науглецьованій зоні кількість фулеренів значно більше, ніж в основному металі. Характер розподілу кількості фулеренів по перетину зразків досліджених сталей аналогічний, однак спостерігається тенденція їх пропорційного зменшення при збільшенні процентного вмісту вуглецю в сталі. Екстремальний характер отриманих залежностей пояснюється оптимальною, з точки зору утворення фулеренів, пористою структурою в зоні на відстані 0,3...0,4 мм від краю зразка. Додаткова термообробка приводила до збільшення кількості фулеренів у всіх зонах. Різке збільшення кількості фулеренів у науглецьованій зоні в порівнянні з основним металом (майже в 7 разів), пов'язане з наявністю великої кількості в ній вільного вуглецю. Цей процес спостерігається більш інтенсивно при лазерній термообробці і лазерній цементації.

Виявлена кореляція між розподілами кількості фулеренів і мікротвердості по перерізу зразка. Збільшення кількості фулеренів обумовлює збільшення

мікротвердості, тобто наявний вплив фулеренів на механічні властивості сплавів через участь їх у створенні структур адаптації на субзеренному рівні.

Визначено, що при температурах 2164...1828K і високому вмісті вуглецю в розплавах самоорганізуються залізовуглецеві глобули на основі фулеренів. Процес самоорганізації у цьому випадку пов'язується з фракціонуванням окремих складових розплаву (заліза або вуглецю) через великі відмінності в розмірах їх атомів. Вуглець як фаза, що має більш високу температуру переходу в кристалічний стан, ніж залізо, кристалізується в рідкому розплаві першим у вигляді фулеренів. Фулерени також можуть перебувати в центрі фрактальних кластерів, утворених розташованими навколо фулерену атомами заліза. Такі структури володіють стійкістю і їх остаточне формування має відбуватися при більш низькій температурі, коли утворюється кристалічна гратка аустеніту.

Таким чином, залізовуглецеві матеріали володіють значною гетерогенністю хімічного складу і властивостей через недосконалість будови, мають підвищену вільну енергію, а, отже, нестійкість та метастабільність. При їх досягненні формуюча система спонтанно фіксує одну з можливих, з енергетичної точки зору, структур. Це відбувається до тих пір, поки енергія, внесена в систему при формуванні розплаву, не витрачається на організацію цієї ієрархічної структури. Кожна ієрархічна ступінь характеризується набором структур адаптації, в числі яких на субзеренном рівні формуються фулерени. Адаптивність такої структури до зовнішнього впливу контролюється механічною поведінкою матеріалу під навантаженням й визначається рівень надійності і працездатність деталей та їх спряжень.