

## Структура и фазовые превращения наночастиц, полученных электроискровой обработкой гранул железа

К. Г. Лопатько, Е. Г. Афтандилянц,  
Я. В. Зауличный\*, М. В. Карпец\*, А. А. Щерецкий\*\*

Национальный университет биоресурсов и природопользования  
Украины, Киев

\*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, Киев

\*\*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

*Приведены результаты исследования структуры и свойств наночастиц, полученных электроискровой обработкой железа. Получены наночастицы  $\gamma$ -Fe, которые сохраняются при комнатной температуре. Предложена модель строения наночастиц в зависимости от соотношения их размеров и областей когерентного рассеивания. Определены структура границ зерен и субзерен и закономерность изменения параметров кристаллической решетки наночастиц, содержащих железо, в зависимости от условий их изготовления. Установлена плотность дислокаций в наночастицах, полученных электроискровой обработкой гранул железа в жидкости, и показано, что ее уровень на порядок выше, чем в известных металлических материалах. Исследованы закономерности фазовых превращений в наночастицах, содержащих железо, и показаны их отличия от таковых в массивных материалах. Приведены примеры модифицирующего действия наночастиц.*

**Ключевые слова:** электроискровая обработка, железо, оксиды, наночастица, фаза, химический состав, поверхность, модифицирование.

### Введение

Известно [1], что особенностью материала в наноразмерном состоянии является наличие на его поверхности большого количества атомов, имеющих нескомпенсированные связи. Это предопределяет повышенную свободную поверхностную энергию нанобъектов и их интенсивное взаимодействие с окружающей средой.

Среди многочисленных методов получения металлических наночастиц электроискровая обработка гранул в жидкости представляется наиболее перспективной, поскольку сочетает комплексное температурно-деформационное воздействие в процессе формирования нанобъектов с высокой технологичностью метода. В работах [2, 3] показано, что в процессе электроискровой обработки продукты эрозии образуются при высоких температурах, давлениях и скоростях охлаждения, что создает предпосылки для формирования энергонасыщенных высокодисперсных нанобъектов с широким спектром структурных состояний и свойств.

Исследование электроискровой обработки металлических гранул в жидкости показало принципиальную возможность получения наночастиц серебра и меди, а также высокую эффективность их применения [4]. Например, добавка в воду коллоидного раствора наночастиц серебра в количестве 0,001—0,01% (об.) уменьшает содержание микроорганизмов в воде в 130—7500 раз, а коллоидные растворы, содержащие наночастицы серебра и меди, являются эффективными дезинфицирующими, дезинсектирующими, косметическими и терапевтическими препаратами [4, 5].

Учитывая высокую эффективность применения наночастиц, полученных электроискровой обработкой металлических гранул в жидкости, представляло интерес исследовать возможность получения указанным способом железосодержащих наночастиц, их химический состав, структуру, закономерности фазовых превращений и оценить эффективность их влияния на структуру железоуглеродистых сплавов.

## Объекты и методика исследования

Объектом исследования были наночастицы, полученные в процессе электроискровой обработки гранул железа в жидкостях по методикам, изложенным в работах [6—8]. Гранулы и электроды изготавливали из материала следующего химического состава (% (мас.)): 0,025C, 0,25Mn, 0,015P, 0,10S, 0,08Si, 0,10Cu, остальное — Fe. В качестве рабочих жидкостей использовали воду и органические растворы.

Выделение частиц из полученных коллоидных растворов осуществляли путем сушки капель растворов на пластинах кристаллического кварца, алюминиевой фольги и угольных репликах. Размер, форму и химический состав частиц определяли на сканирующих электронных микроскопах Jeol-6490LV, Jeol JSM6360 и Hitachi SU8000. Исследование границ зерен, субзерен и дефектов кристаллического строения проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-3010 JEOL с мультисканирующей камерой GATAN Orius SC200D.

Фазовый состав, параметры кристаллической решетки наночастиц и размер субзерен (блоков, областей когерентного рассеивания (ОКР)) исследовали методом рентгеновской дифракции в монохроматическом  $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. Химический состав поверхности наночастиц изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре ЕС-2401. Глубина анализа поверхности —  $\leq 10$  атомных слоев. Зарядовое состояние атомов железа и кислорода определяли по энергиям связи  $\text{Fe}2p_{3/2}$  и  $\text{O}1s$  электронов с атомами.

Закономерности фазовых превращений исследовали на термоанализаторе “STA 449 F1 Jupiter” методом синхронного термического анализа, одновременно измеряли тепловые эффекты фазовых превращений (ДСК) и изменение массы (ТГ) наночастиц в процессе нагрева и охлаждения в аргоне со скоростью  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Точность измерения температуры составляла  $\pm 0,25\%$ , энтальпии —  $\pm 3\%$ , массы —  $\pm 2$  мкг.

Для оценки эффективности действия наночастиц, полученных при электроискровой обработке железа, изучали их влияние на микроструктуру стали 45Л в литом состоянии и после отжига при  $860\text{ }^\circ\text{C}$ . Сталь выплавляли в индукционной печи, раскисляли алюминием и заливали в литейные песчаные формы на жидком стекле. Микроструктуру стали 45Л исследовали в исходном состоянии (без добавок наночастиц) и после обработки расплава наночастицами.

## Результаты исследования и их обсуждение

Термодинамический анализ характеристик при электроискровой обработке металлов в жидкости показывает, что процесс сопровождается разложением рабочей среды в случае воды и образованием окислителей ( $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ) и восстановителей ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}$ ), в органической жидкости —  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и других соединений. Это создает предпосылки, как для окисления, так и для восстановления продуктов электроискровой эрозии.

Рентгеноструктурный анализ фазового состава наночастиц свидетельствует, что в зависимости от технологических параметров их получения образуются наночастицы  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe, оксиды FeO и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

При формировании наночастиц в воде их размеры изменяются от 15 до 60 нм (рис. 1, *a*) и от 160 до 700 нм (рис. 1, *b*) в органической жидкости — от 10 до 20 нм (рис. 1, *в*). Средние значения размеров составляют, соответственно, 30, 380 и 15 нм. Коэффициент формы наночастиц (отношение максимального размера к минимальному) изменяется от 1 до 2,4.

Рентгеноструктурный анализ показал, что размеры субзерен наночастиц  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, FeO и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  изменяются от 1 до 93 нм при средних значениях 39, 15, 4 и  $\approx 1$  нм соответственно (табл. 1). Следовательно, в зависимости от соотношения размеров наночастиц  $D_{\text{нч}}$  и областей когерентного рассеивания  $D_{\text{ОКР}}$  возможно следующее строение наночастиц: при  $D_{\text{нч}} \approx D_{\text{ОКР}}$  наиболее вероятно монокристаллическое строение наночастиц; при  $D_{\text{нч}} > D_{\text{ОКР}}$  наночастицы будут состоять из нескольких субзерен; при  $D_{\text{нч}} \gg D_{\text{ОКР}}$  — из зерен,

содержащих субзерна. Схемы и фотографии структуры наночастиц, состоящих из монокристаллов, субзерен и зерен, содержащих субзерна, приведены на рис. 2.

Изучение структуры границ зерен в наночастицах  $\alpha$ -Fe показало, что они состоят из групп нескольких дезориентированных относительно зерен кристаллических решеток и дислокаций (рис. 3, а).

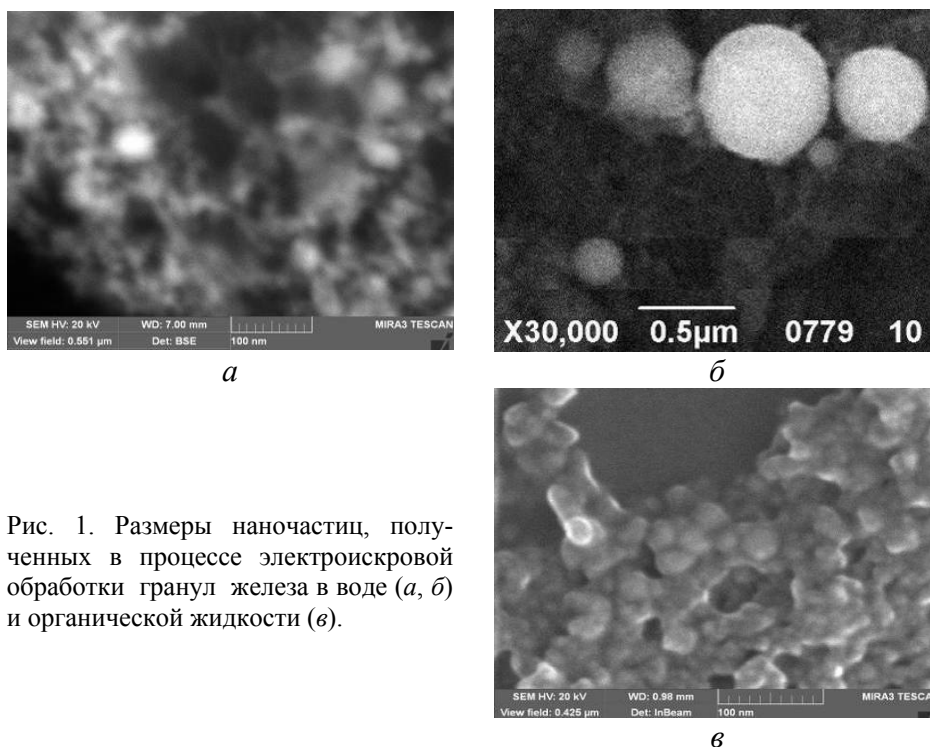


Рис. 1. Размеры наночастиц, полученных в процессе электронской обработки гранул железа в воде (а, б) и органической жидкости (в).

**Т а б л и ц а 1. Размеры (нм) субзерен (блоков, ОКР) исследованных наночастиц**

Размерный параметр	Тип наночастиц			
	$\alpha$ -Fe	$\gamma$ -Fe	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Минимум	15	7	3	≈1
Максимум	93	24	6	≈1

Границы субзерен состоят из кристаллических решеток, сопряженных с контактирующими субзернами, и дислокаций в местах отсутствия сопряжения и обрыва атомных плоскостей одного из субзерен (рис. 3, б).

Исследовали размер кристаллических решеток. Для наночастиц  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe, полученных в органической жидкости, характерны более высокие, чем для массивных материалов, значения параметров кристаллической решетки (рис. 4, а, б). Для наночастиц FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных в воде, наблюдается обратная закономерность (рис. 4, в, г).

Известно, что размер кристаллической решетки наночастиц зависит от величины поверхностного натяжения, которое сжимает наночастицу и уменьшает параметр ее кристаллической решетки, и содержания примесных элементов, которые увеличивают его значение. Увеличение параметра кристаллической решетки наночастиц  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe обусловлено, по-видимому, растворением в феррите и аустените углерода, получаемого в результате диссоциации органической жидкости, а в случае наночастиц оксидов — их сжатием под влиянием поверхностного натяжения.

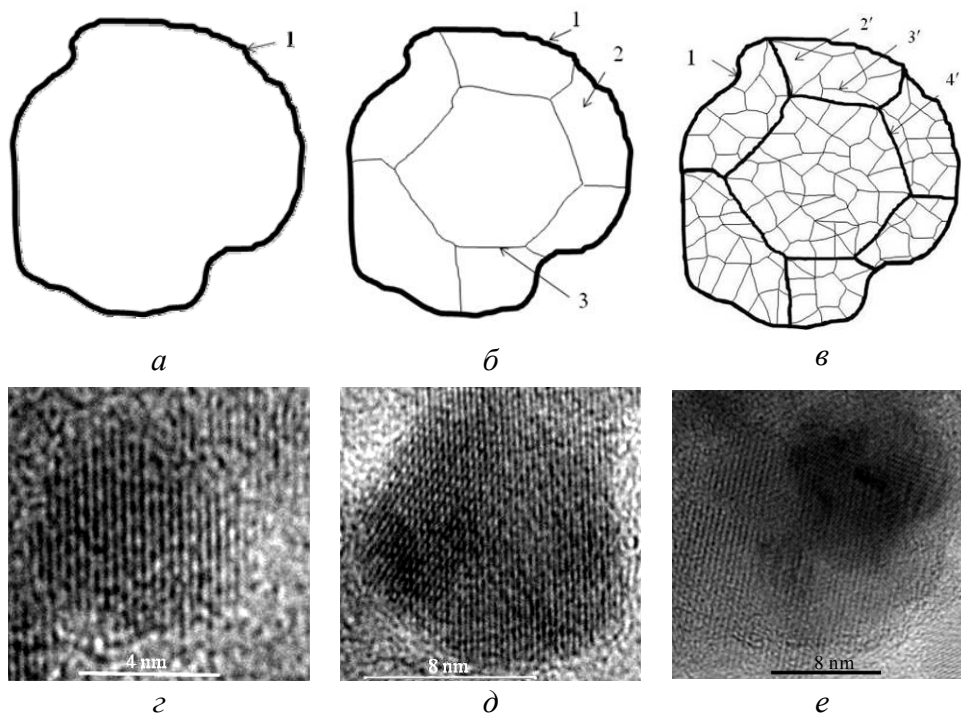


Рис. 2. Схемы строения (*a–в*) и структура (*г–е*) монокристаллических (*a, г*), состоящих из субзерен (*б, д*) и зерен, содержащих субзерна (*в, е*), наночастиц: 1 — наночастица; 2, 2' — субзерна; 3, 3' — границы субзерен; 4' — границы зерен.

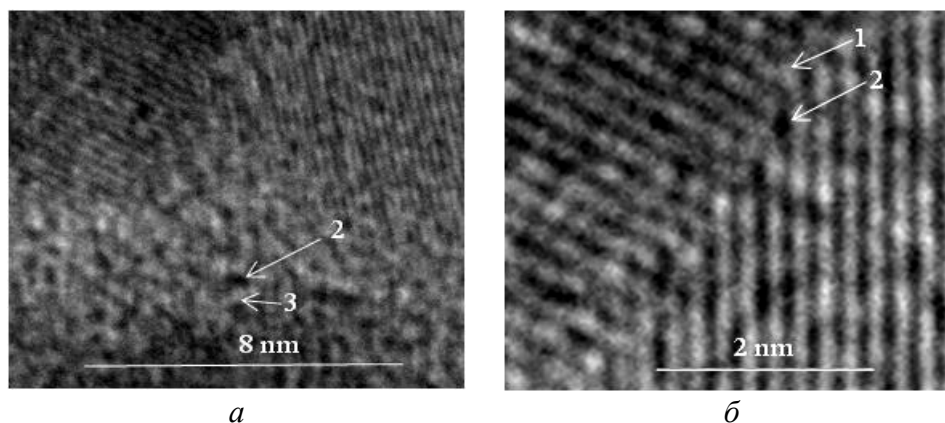


Рис. 3. Структура границ зерен (*a*) и субзерен (*б*) наночастиц  $\alpha$ -Fe: 1 — кристаллическая решетка, сопряженная с контактирующими субзернами; 2 — ядро краевой дислокации; 3 — группа дезориентированных относительно зерен кристаллических решеток.

Необходимо отметить, что растворение в наночастицах FeO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> кислорода, образованного в результате диссоциации воды, также вносит определенный вклад в уменьшение размеров их кристаллических решеток, поскольку известно [9], что с увеличением содержания кислорода в оксидах в пределах их гомогенности происходит уменьшение параметров их кристаллических решеток.

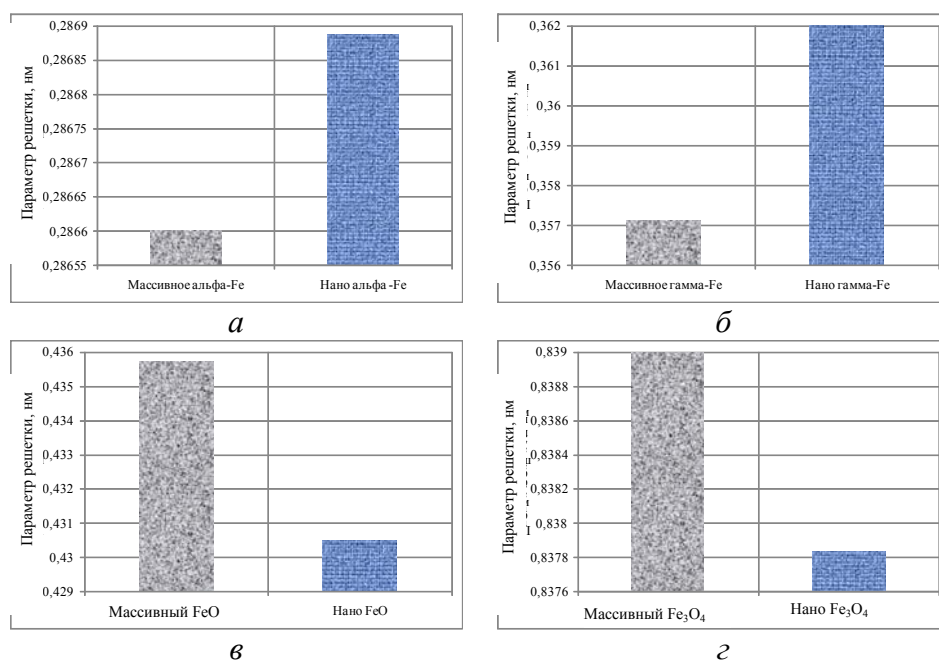


Рис. 4. Параметры кристаллических решеток массивных материалов и наночастиц  $\alpha$ -Fe (а),  $\gamma$ -Fe (б), FeO (в) и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (г), полученных электроискровой обработкой гранул железа в органической жидкости (а, б) и воде (в, г).

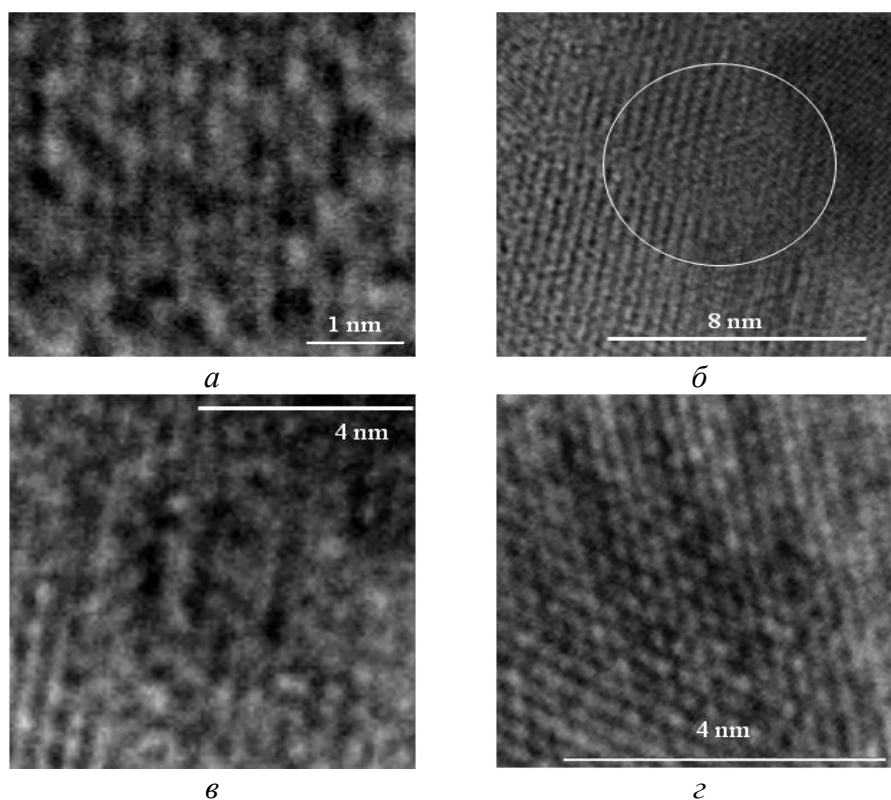


Рис. 5. Дефекты кристаллического строения наночастиц  $\alpha$ -Fe: а, б — дислокации; в — источник дислокаций Франка—Рида; г — двойники.

Изучение тонкой структуры показало, что в процессе электроискровой обработки гранул образуются наночастицы с такими дефектами кристаллического строения, как дислокации и двойники, а также источники генерации линейных дефектов (рис. 5). Вокруг ядер (рис. 5, а) и петель дислокаций (рис. 5, б) наблюдается искажение кристаллических решеток. Анализ дефектов кристаллического строения, приведенных на рис. 5, показал,

что в наночастицах  $\alpha$ -Fe имеет место хаотическое распределение дислокаций плотностью от  $2 \cdot 10^{14}$  до  $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Известные технологические операции упрочнения массивных металлов и сплавов позволяют получать следующие уровни плотности дислокаций [10, 11]: от  $10^8$  до  $10^{11} \text{ см}^{-2}$  при пластической деформации; от  $10^{10}$  до  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  в результате фазовых превращений (например, образование мартенсита); до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$  при совмещении интенсивной пластической деформации и фазовых превращений или в неравновесных условиях кристаллизации (например, скоростное гальваническое осаждение в холодном электролите или напыление ионным пучком большой плотности на интенсивно охлаждаемую подложку).

Перспективным способом повышения плотности дислокаций в массивных металлах и сплавах является их обработка ударными волнами в результате интенсивного импульсного воздействия, например взрыва. На фронте ударной волны, проходящей через материал, возникают дислокации, которые компенсируют различие параметров его кристаллических решеток в исходном состоянии и после сжатия, то есть после прохождения ударной волны. При этом в зоне фронта ударной волны плотность дислокаций увеличивается в  $10^3$ — $10^4$  раз [12].

Однако при обработке массивных металлов и сплавов ударными волнами предельный уровень плотности дислокаций, который для кубических кристаллов составляет  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  [10], не достигается. Это обусловлено тем, что одновременно с повышением плотности дислокаций в зоне фронта ударной волны происходят нагрев материала и аннигиляция дислокаций в процессе медленного охлаждения [11].

Полученный в процессе электроискровой обработки уровень плотности дислокаций в наночастицах ( $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ) приближается к предельному и достигается в результате совместного действия ударных волн, возникающих в процессе импульсного расширения электроискровых каналов под действием давления порядка десятка мегапаскалей [3] и высокой, более  $10^3$ — $10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ , скорости охлаждения. Уровень нижней границы скорости охлаждения наночастиц определили исходя из условия, что фиксация  $\gamma$ -Fe при комнатной температуре и нормальном давлении возможна при скорости охлаждения более  $10^3$ — $10^4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$  [13].

Сравнение плотности дислокаций в наночастицах и массивных материалах, полученных известными способами, показывает, что уровень дефектности кристаллического строения наночастиц после электроискровой обработки значительно выше значений, достигаемых известными методами упрочнения металлов и сплавов. Высокий уровень плотности дислокаций в наночастицах предопределяет их высокую энергонасыщенность, поскольку известно [11, 14], что основной вклад в энергию субструктуры и субзеренных границ вносит упругая энергия дислокаций, которая в случае присутствия краевых и винтовых дислокаций определяется следующей зависимостью [11]:

$$\Delta U = \frac{\rho G}{4\pi} \cdot \ln \frac{R}{r_{\text{я}}} \cdot \left( \frac{b_{\text{к}}^2}{(1-\nu)} + b_{\text{в}}^2 \right), \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность дислокаций;  $G$  — модуль сдвига;  $r_{\text{я}}$  — радиус ядра дислокаций;  $R$  — радиус экранирования упругого поля дислокаций (в первом приближении равен среднему расстоянию между дислокациями);  $b_{\text{к}}$  и  $b_{\text{в}}$  — вектор Бюргерса краевой и винтовой дислокации соответственно;  $\nu$  — коэффициент Пуассона.

Учитывая, что при уменьшении размера наночастиц железа до 7 нм отклонение величины модуля сдвига от нормального значения составляет менее 5% [15], можно предположить, что уровень энергии субструктуры и субграниц определяется в основном плотностью дислокаций. Исследование поверхности наночастиц, содержащих 18%  $\alpha$ - и 82%  $\gamma$ -железа, показало, что наиболее интенсивный спектр наблюдается для кислорода (рис. 6, а). Это свидетельствует о том, что на поверхности наночастиц кислород находится

в связанном состоянии. Для выявления соединения, в котором находится кислород, проанализировали положение линии  $Fe2p$ , которая указывает на энергию связи  $Fe2p_{3/2}$  электронов (рис. 6, б). Поскольку эти электроны в заряженном катионе железа сильнее связаны с ним, чем в атоме металла, повышение энергии связи  $Fe2p_{3/2}$  электронов характеризует увеличение степени окисления поверхности или перенос электронов от железа к кислороду. Пик  $Fe2p_{3/2}$  линии соответствует энергии связи 711,33 эВ, которая больше, чем у  $Fe_2O_3$ . Это свидетельствует о том, что заряд катионов Fe в поверхностной пленке не меньше, чем у  $Fe_2O_3$ .

Анализ линии  $O1s$ , которая характеризует состояния кислорода на поверхности наночастиц, показал (рис. 6, в), что энергетическое положение линии  $O1s$  достаточно близко к ее положению в  $Fe_2O_3$ . Симметричность линии  $O1s$  указывает на то, что на поверхности железа находятся преимущественно отрицательно заряженные ионы, электроны которых имеют меньшую энергию связи, чем в  $Fe_2O_3$ , немного меньше, чем заряженные анионы кислорода в  $CO_2$ , а также в  $O_2$ . Это свидетельствует о том, что на поверхности наночастиц железа остаются кислородсодержащие сорбаты, которые не реагируют с железом.

Результаты РФЭС показывают, что на поверхности наночастиц железа образуется плотная и прочная пассивирующая пленка, которая не пропускает кислородсодержащие сорбаты к атомам железа в объеме, то есть в середину наночастицы. Изучение фазовых превращений, происходящих в наночастицах, проводили в процессе нагрева до 1300 °С и охлаждения в аргоне со скоростью 20 °С/мин. Закономерности фазовых превращений, химический состав наночастиц, параметры кристаллической решетки и размеры областей когерентного рассеивания до и после нагрева приведены на рис. 7 и в табл. 2.

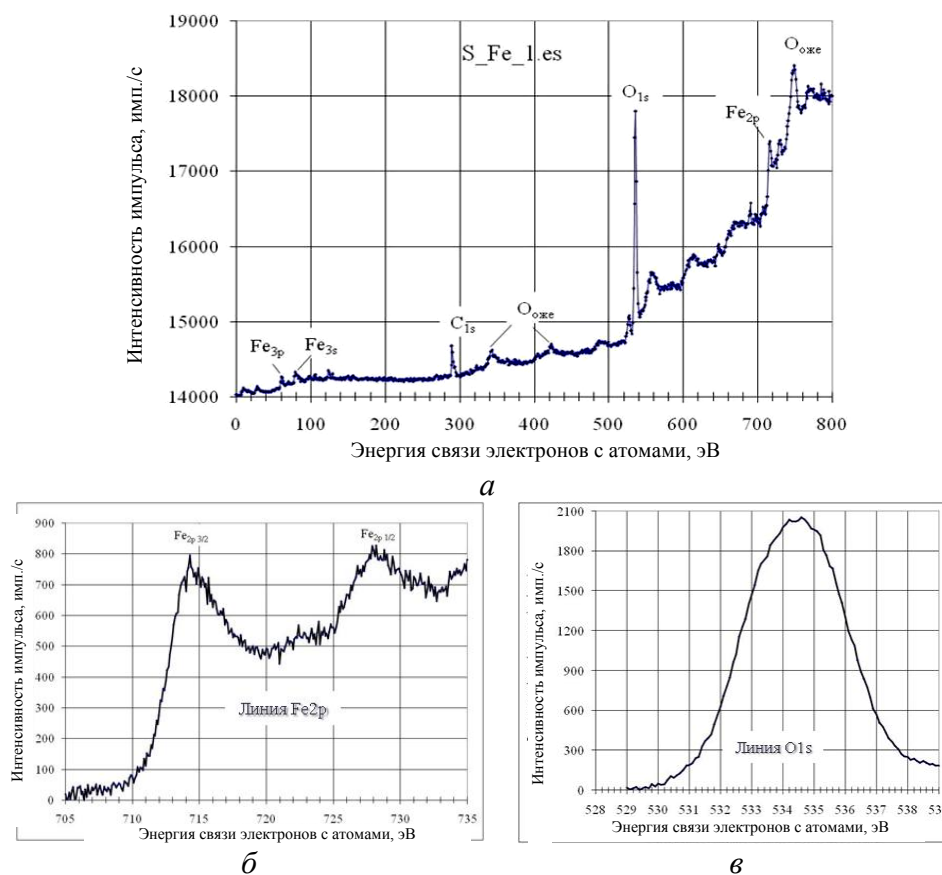


Рис. 6. РФЭС поверхности наночастиц, содержащих 18%  $\alpha$ -Fe и 82%  $\gamma$ -Fe: а — обзорный спектр от поверхности наночастиц; б — линия железа  $Fe2p$ ; в — линия кислорода  $O1s$ .

Результаты анализа фазовых превращений в наночастицах, содержащих оксиды, свидетельствуют, что при нагреве происходит превращение оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{FeO}$  с образованием кислорода в интервале температур 417—477 и 565—731 °С соответственно. При этом теплоты эндотермических реакций составляют 5 и 29 Дж/г, а потеря массы нанопорошка — 3,56 и 0,27% соответственно.

При охлаждении после нагрева ~50%  $\alpha$ -Fe окисляется до  $\text{FeO}$ , а оксид  $\text{FeO}$  сохраняется. Наблюдается увеличение параметров кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe и  $\text{FeO}$  и измельчение их блоков когерентного рассеивания (табл. 2), что можно объяснить растворением в наночастицах кислорода.

Электронная спектроскопия химического состава наночастиц, полученных электроискровой обработкой гранул железа в органической жидкости, показывает увеличение содержания в камере анализатора углерода более чем в 2 раза и снижение кислорода в 3 раза по сравнению с частицами, полученными в воде. Такое явление возможно обусловлено выделением углерода при диссоциации органической жидкости в процессе получения наночастиц, его растворении в них и накоплении в виде графита на некоторых участках поверхности наночастиц (рис. 8).

По данным рентгеноструктурного анализа, в материале, полученном в результате приведенной термической обработки, присутствует только  $\alpha$ -железо, в то время как электронная микроскопия указывает на содержание в  $\alpha$ -железе порядка 1,5% графита (рис. 9). При этом параметр кристаллической решетки  $\alpha$ -железа после термической обработки уменьшается, а размер блоков когерентного рассеивания увеличивается в  $\approx 4$  раза (табл. 2), что свидетельствует о переходе системы в процессе термической обработки в более равновесное состояние.

Интерпретация приведенной на рис. 9 структуры как перлит не является корректной, поскольку в этом случае его содержание в железе должно составлять порядка 10%, что выше нижнего предела измерения содержания фаз рентгеноструктурным методом (3—5%) и было бы зафиксировано в процессе исследования структуры.

Анализ экспериментальных данных дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 7), термогравиметрии, электронной микроскопии (рис. 8, 9) и результатов термодинамических расчетов позволяет следующим образом интерпретировать процесс фазовых превращений в наночастицах, полученных электроискровой обработкой гранул железа в органической жидкости и содержащих 45,5%  $\alpha$ -Fe и 54,5%  $\gamma$ -Fe. В процессе 1-го нагрева наночастиц полиморфные превращения начинаются при 230 °С с  $\gamma$ -Fe  $\rightarrow$   $\alpha$ -Fe превращения, которое достигает максимума при 336 °С и заканчивается при 390 °С. При 397 °С кислородсодержащая пленка, покрывающая наночастицы, начинает разрушаться и процесс завершается образованием оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и кислорода при 460 °С. Восстановление из  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  железа углеродом фиксируется при 597 °С и заканчивается при 800 °С (рис. 7). Анализ результатов термогравиметрии показывает, что температурные интервалы фазовых превращений, в результате которых образуются газообразные продукты реакций, коррелируют с уменьшением массы системы, которое составляет, соответственно 3,24 и 6,19%.





**Т а б л и ц а 2.** Влияние термической обработки (ТО), включающей нагрев до 1300 °С и охлаждение в аргоне со скоростью 20 °С/мин, на химический состав (% (мас.)), параметр кристаллической решетки  $a$  и размеры областей когерентного рассеивания  $D_{\text{ОКР}}$  железосодержащих наночастиц и фаз, полученных в результате полиморфных превращений

Исходный состав	Состояние	Параметр	Тип фазы				
			$\alpha$ -Fe	$\gamma$ -Fe	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>Г</sub> (графит)
$\alpha$ -Fe, FeO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	До ТО	Состав, % (мас.)	15,4	—	7,2	77,4	—
		$a$ , нм	0,2864	—	0,4301	0,8372	—
		$D_{\text{ОКР}}$ , нм	53	—	3,2	1	—
	После ТО	Состав, % (мас.)	7,34	—	92,66	—	—
		$a$ , нм	0,2866	—	0,4303	—	—
		$D_{\text{ОКР}}$ , нм	29	—	2,5	—	—
$\alpha$ -Fe, $\gamma$ -Fe	До ТО	Состав, % (мас.)	45,5	54,5	—	—	(1—2)*
		$a$ , нм	0,2877	0,3624	—	—	—
		$D_{\text{ОКР}}$ , нм	15	24	—	—	—
	После ТО	Состав, % (мас.)	100	—	—	—	1,5*
		$a$ , нм	0,2867	—	—	—	—
		$D_{\text{ОКР}}$ , нм	58	—	—	—	—

\*Результаты металлографического анализа.

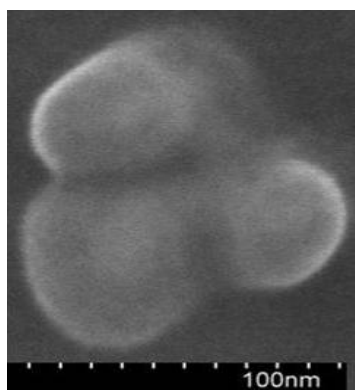


Рис. 8. Наночастицы железа, частично покрытые графитом.

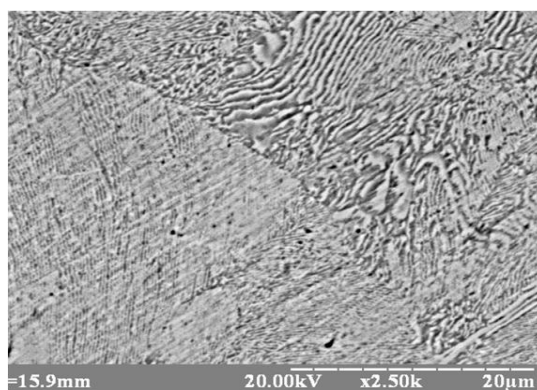


Рис. 9. Структура стали, полученная в результате термической обработки наночастиц, которые приведены на рис. 8.

Превращение  $\alpha$ -Fe  $\rightarrow$   $\gamma$ -Fe происходит в температурном интервале восстановления железа и начинается, вероятно, при температурах  $\approx 705$ — $710$  °С, а заканчивается при 800 °С. В интервале 1050—1070 °С графит растворяется в аустените, который при 1132,7 °С начинает плавиться и при 1172 °С полностью переходит в жидкое состояние.

В процессе охлаждения расплава в интервале температур от  $\approx 1125$  до 1040 °С образуется аустенит, из которого при температуре 1109 °С начинает, а при 930 °С заканчивает выделяться графит. Образование графита обусловлено тем, что термическую

обработку наночастиц проводили в условиях низких скоростей охлаждения ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), что меньше критической ( $35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  [16]) и превышение которой приводит к выделению из аустенита цементита. Превращение  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  начинается при  $692$  и заканчивается при  $643\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

При повторном нагреве охлажденного материала превращение  $\alpha$ -железа в  $\gamma$ -железо, растворение графита в  $\gamma$ -железе и плавление аустенита заканчиваются при более низких температурах, чем в первом случае. При этом температурные интервалы фазовых превращений сокращаются, соответственно, на  $50$ ,  $5$  и  $27\%$  по сравнению с первым нагревом. В процессе охлаждения после 2-го нагрева наблюдаются идентичные фазовые превращения в интервалах температур, близких к охлаждению после 1 нагрева.

Анализ данных, приведенных на рис. 7, показывает, что при первом нагреве наночастиц температура начала превращения  $\alpha\text{-Fe}$  в  $\gamma\text{-Fe}$  снижается на  $4\%$  по сравнению с равновесным значением. Интервал превращения  $\alpha\text{-Fe}$  в  $\gamma\text{-Fe}$  в наночастицах составляет  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Особенностью фазовых превращений в наночастицах является то, что после  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ -превращения в интервале  $800\text{—}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  в них появляются аустенит и графит, который начинает растворяться в аустените при температурах  $1050\text{—}1070\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 7). При этом температура сосуществования аустенита и графита составляет  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а растворения графита —  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  при соотношении составляющих  $93$  и  $7\%$  соответственно.

В массивном железе растворение графита начинается сразу после  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ -превращения ( $738\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и продолжается до  $1038\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Температура при этом изменяется незначительно и составляет, соответственно,  $270$  и  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Более значительные отличия наблюдаются при анализе температурной области существования аустенита. Для наночастиц процесс растворения графита в аустените заканчивается при температуре на  $10\text{—}30\text{ }^{\circ}\text{C}$  выше, чем в массивном железе, однако температурный интервал существования аустенита в  $3\text{—}4$  раза короче, чем в обычном железе. Плавление аустенита в наночастицах начинается при температурах на  $100\text{—}120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже, чем в массивном материале, при этом температурный интервал процесса сокращается в  $5\text{—}6$  раз.

В процессе охлаждения жидкого металла, полученного после расплавления наночастиц, затвердевание начинается с выделения аустенита, температура образования которого на  $340\text{—}350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже, а температурный интервал процесса в  $2\text{—}3$  раза короче, чем массивного железа. Особенностью затвердевания является то, что аустенит и графит практически одновременно выделяются из жидкой фазы, а суммарный температурный интервал их существования до начала  $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ -превращения в  $1,7\text{—}1,8$  раза меньше, чем обычного железа.

Результаты измерения теплоты фазовых превращений, наблюдаемых при нагреве наночастиц (рис. 7), и сравнение их с данными для массивного железа [17, 18] показывают, что при нагреве наночастиц теплоты превращения  $\gamma$ -железа в  $\alpha$ -железо,  $\alpha\text{-Fe}$  в  $\gamma\text{-Fe}$  и плавление аустенита, соответственно, в  $1,6$ ;  $2,1$  и  $18$  раз меньше равновесных значений. В случае охлаждения материала, полученного после расплавления наночастиц, теплота превращения  $\gamma$ -железа в  $\alpha$ -железо в  $3,2$  раза меньше равновесной.

Необходимо отметить, что при повторном нагреве и охлаждении железоуглеродистого сплава, полученного в результате расплавления наночастиц и затвердевания, наблюдаются практически идентичные с наночастицами закономерности фазовых превращений. Это указывает на существенное влияние наследственности на процесс формирования материала, полученного из нанообъектов.

Анализ результатов исследования структуры и фазовых превращений в наночастицах показывает, что нанообъекты, полученные при электроискровой обработке железа, имеют повышенный уровень дефектов кристаллического строения и другие по сравнению с массивным железом закономерности фазовых превращений. Это создает предпосылки для эффективного взаимодействия наночастиц с окружающей средой, например при вводе в жидкий металл.

Для изучения возможности применения наночастиц в качестве модификаторов структуры металлов и сплавов провели серию экспериментов по модифицированию структуры стали 45 наночастицами железа. Результаты модифицирования стали 45 наночастицами железа приведены на рис. 10.

В случае применения для обработки металлических расплавов наночастиц, содержащих  $\gamma$ -железо, закономерность взаимодействия их с расплавом изменяется. Это объясняется тем, что при введении в металлический расплав обычного порошка железа имеет место переохлаждение расплава в местах его контакта с частицами порошка вследствие расходов тепла на нагревания и фазовые  $\alpha \rightarrow \gamma$ ,  $\gamma \rightarrow \delta$ ,  $\delta \rightarrow$  жидкость превращения в частицах. В процессе обработки расплава наночастицами, содержащими  $\gamma$ -железо, происходит не переохлаждение, а перегрев расплава в момент контакта с наночастицами при достижении температуры  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения.

Количественный компьютерный анализ микроструктур, приведенных на рис. 10, показывает, что при модифицировании стали 45Л наночастицами количество перлита увеличивается в литом состоянии от 62,6 до 72,5%, то есть на 16%, а после отжига — от 46,7 до 66,1%, то есть на 42%. Статистический анализ изменения микроструктуры свидетельствует, что при этом наблюдается сфероидизация зерен, уменьшение их размеров и сужение интервала размеров в 6 раз.

Модифицирование приводит к диспергированию зерен феррита в литом состоянии в 2,3—2,4 раза и к повышению однородности структуры в 1,7—2,4 раза. После отжига размер зерен феррита уменьшается в 1,2—2,4 раза, а перлита — в 1,2—1,5 раза, при этом однородность структуры увеличивается в 1,2—1,8 раза.

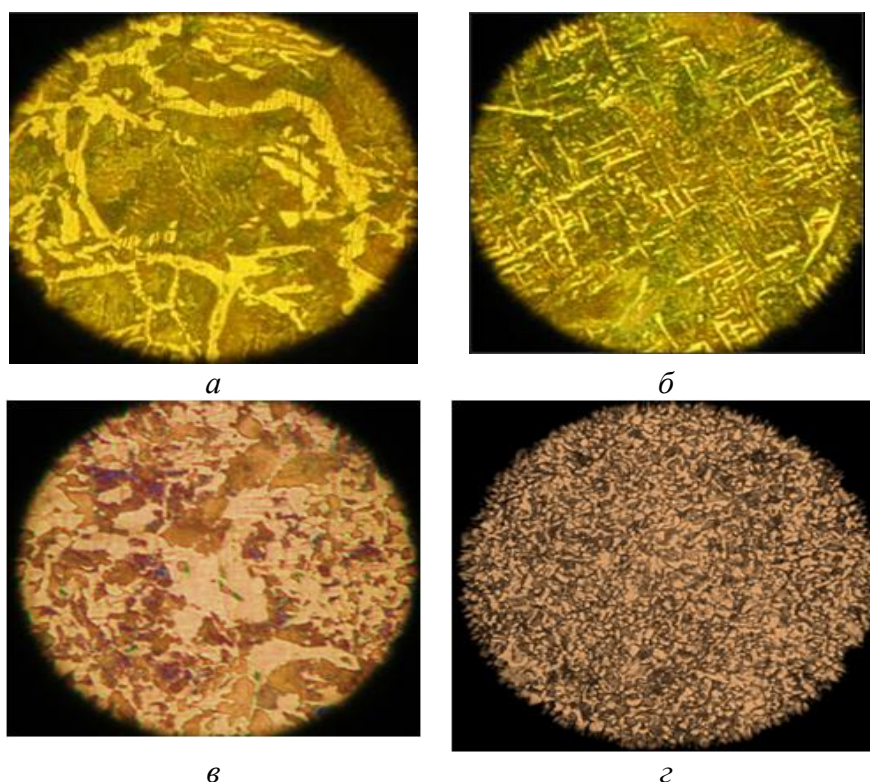


Рис. 10. Влияние наночастиц, полученных электроискровой обработкой железа, на микроструктуру (x100) исходной стали 45 (а, в) и стали 45, модифицированной наночастицами железа (б, г); а, б — литое состояние; в, г — отжиг при 860 °С.

## Выводы

Результаты выполненных исследований показывают, что при управлении режимами электроискровой обработки железа в жидкости возможно получение наночастиц с заданными размерами, фазовым и химическим составом. Например, впервые получены наночастицы  $\gamma$ -Fe, которые сохраняются при комнатной температуре.

Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена модель строения наночастиц в зависимости от соотношения их размеров и областей когерентного рассеивания. Экспериментально установлены структура границ зерен и субзерен и закономерность изменения параметра решетки наночастиц, содержащих железо, в зависимости от условий их изготовления.

Выявлено, что плотность дислокаций в наночастицах, полученных электроискровой обработкой гранул железа в жидкости, на порядок выше, чем в известных металлических материалах. Исследование поверхности наночастиц показало присутствие прочной кислородсодержащей пленки. Установлены закономерности фазовых превращений в наночастицах, содержащих железо, и показаны их отличия от таковых в массивных материалах.

В результате обработки расплава стали 45Л наночастицами, содержащими железо, установлено эффективное модифицирование структуры. При этом происходит диспергирование зерен феррита в литом состоянии в 2,3—2,4 раза и повышение однородности структуры в 1,7—2,4. После отжига размер зерен феррита уменьшается в 1,2—2,4 раза, а перлита — в 1,2—1,5 раза, при этом однородность структуры увеличивается в 1,2—1,8 раза.

1. Шпак А. П., Куницкий Ю. А., Карбовский В. Л. Кластерные и наноструктурные материалы. — Т. 1. — К.: Академперіодика, 2001. — 588 с.
2. Золотых Б. Н. О физической природе электроискровой обработки металлов // Электроискровая обработка металлов. — М.: Наука, 1957. — Вып. 1. — С. 38—69.
3. Фотеев Н. К. Технология электроэрозионной обработки. — М.: Машиностроение, 1980. — 184 с.
4. Лопатько К. Г., Афтандіянц Є. Г., Зауличний Я. В., Карпець М. В. Структура та властивості наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою міді та срібла // Металознавство та обробка металів. — 2009. — № 3. — С. 57—62.
5. Коваленко В. Л., Яценко М. Ф., Засекін Д. А. та ін. Срібло-мідний колоїдний розчин (бактерицидна речовина) // Технічні умови ТУ У 24.2-05510830-007:2010. — К.: Державн. комітет ветеринарної медицини України, 2010. — С. 16.
6. Пат. 38458 України. Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, А. А. Щерба та ін. // БИ. — 2009. — № 1.
7. Пат. 38461 України. Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошків металів / К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, А. А. Щерба та ін. // БИ. — 2009. — № 1.
8. Пат. 38459 України. Маточний колоїдний розчин металів / К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, С. М. Каленська та ін. // БИ. — 2009. — № 1.
9. Коган Я. Д., Колачев Б. А., Левинский Ю. В. и др. Константы взаимодействия металлов с газами. — М.: Металлургия, 1987. — 368 с.
10. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. — М.: Металлургия, 1971. — 496 с.
11. Штремель М. А. Прочность сплавов. Ч. 1. Дефекты решетки. — М.: Металлургия, 1982. — 280 с.
12. Ударные волны и явления высокоскоростной деформации металлов / Под ред. М. А. Мейерса, Л. Е. Мура. — М.: Металлургия, 1984. — 512 с.
13. Курдюмов Г. В., Утевский Л. М., Энтин Р. И. Превращение аустенита при охлаждении (мартенситное, перлитное, промежуточное) и отпуск закаленной стали // Металловедение и терм. обраб. стали: (Справ.). — М.: Металлургия, 1983. — Т. 2. — С. 111—178.
14. Панин В. Е., Гриняев Ю. В., Данилов В. И. и др. Структурные уровни пластической деформации и разрушения. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1990. — 255 с.
15. Shen T. D., Koch C. C., Tsui T. Y. et al. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni and Cu—Ni alloys prepared by mechanical milling alloying // J. Mater. Res. — 1995. — 10. — P. 2892—2896.
16. Богачев И. Н. Металлография чугуна. — Свердловск: Металлургиздат, 1962. — 392 с.
17. Химическая энциклопедия: В 5 т. — Т. 2 / Под ред. Кнунянц И. Л. и др. — М.: СЭ, 1990. — 671 с.
18. Вертман А. А., Самарин А. М. Свойства расплавов железа. — М.: Наука, 1969. — 280 с.