аналитический сигнал (Δf остается постоянным).

Для исследования влияния продолжительности контакта с иммуносенсором на величину отклика растворы УНТ наносили на поверхность пьезокварцевого сенсора и через 20, 24, 48 часов регистрировали изменение частоты колебаний. Было выяснено, что выдерживание продолжительностью 24 часа приводит к получению воспроизводимых результатов, тогда как при более длительном контакте УНТ с рецепторным слоем увеличения Δf не происходит.

В гравиметрическом анализе важным этапом является высушивание пробы до постоянной массы. Установлено, что стабилизация сигнала происходит при высушивании сенсора в потоке теплого воздуха (30 °C) в течении 5 мин. Также установлена оптимальная продолжительность времени воздействия активирующих агентов, соответствующая 90 мин. При первом рассмотрении сигнал сенсора остаётся неизменным при увеличении продолжительности активации. Но при промывании сигнал сенсора претерпевает изменения вследствие удаления с поверхности не успевших связаться молекул.

Применение нанотрубок позволяет избежать синтеза конъюгатов, что положительно сказывается на продолжительности анализа без ущерба качеству определения.

Литература

- 1. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотруки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. С. 8-19.
- 2. Булярский, С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение / С.В. Булярский. М.: Стержень, 2011. С. 50-51.
- 3. Васильев С.В., Попова М.А., Фарафонова О.В., Карасева Н.А., Ермолаева Т.Н. Формирование рецепторного слоя пьезокварцевого иммуносенсора для определение следовых концентраций рактопамина// Современные проблемы науки и образования. 2014 (Электронный журнал) http://www.science-education.ru/115-11917

Сведения об авторах

Попова Маргарита Владиславовна, студент, Липецкий государственный технический университет, Россия, 398055, Россия, г. Липецк, ул. Московская, 147-66, тел. 89513013831, е-майл: akvarel.23@mail.ru

Фарафонова Ольга Вячеславовна, кандидат химических наук, доцент, Липецкий государственный технический университет, Россия, 398055, Россия, г. Липецк, ул. Московская, 143-24, тел. 89192541284, е-майл: farafonova.ov@mail.ru

Ермолаева Татьяна Николаевна, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии, Липецкий государственный технический университет, Россия, 398024, Россия, г. Липецк, ул. Индустриальная, 3A-15, тел. 89610316203, емайл: erm1704@gmail.com

УДК 669.184.244.66.666 doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-71-77

Наноструктурированные конструкционные высокопрочные стали, микролегированные ванадием и азотом

Л. А. Смирнов, Л. М. Панфилова ¹ ИМЕТ УрО РАН, ОАО «Уральский институт металлов» 620062, Россия, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 14, 8(343)374-03-91, e-mail: uim@ural.ru

Аннотация

Представлены результаты систематических исследовании влияния микролегирования азотом $(0.02 \div 0.04\%)$ и ванадием $(\approx 0.1\%)$ на свойства конструкционных сталей различного назначения. Установлены уникальные особенности свойств сталей при микролегировании, такие как: достижение одновременного повышения прочностных (на 40-60%), пластических, усталостны характеристик (в $1.5 \div 2$ раза), сопротивления хрупким, коррозионным и задержанным разрушениям, снижение веса конструкций и машин, увеличение надежности и срока службы деталей. Указанный уровень свойств достигается созданием наноструктуры, упрочненной наноразмерной нитридной фазой.

Стали с микролегированием и деформационно – термическим упрочнением могут заменить никельсодержащие стали типа 40ХНГМА, 28ХГНЗМ и др. Свойства достигаются при контролируемой прокатке (ковке, штамповке), исключается операция закалки. Установлена возможность получить сверхвысокую прочность для конструкционных экономнолегированных сталей при деформации гидропрессованием.

Ключевые слова: высокопрочные стали, микролегирование ванадием и азотом, упрочнение, наноструктура, наноразмерная нитридная фаза, сопротивление хрупким разрушениям.

Vanadium-nitrogen-microalloyed Structural Highstrength Steels Having Nanostructure

L. A. Smirnov, **L. M. Panfilova**¹

JSC «The Urals Metal Institute»

620062, Russia, Yekaterinburg, Gagarina Str., 14, tel.: +7(343)374-03-91, e-mail: uim@ural.ru

Abstract

The results of regular research of the influence of microalloying with Nitrogen (0.02 - 0.04%), Vanadium $(\sim 0.1\%)$ on the properties of the structural steel grades for different applications are presented in the paper. Unique peculiar properties of the microalloyed steel grades have been detected, such as: simultaneously achieved improvement of yield strength (by 40 - 60%), ductility, fatigue strength (increased in 1.5-2 times), brittle fatigue resistance, corrosion resistance, delayed fatigue, increased reliability and lifetime of the machinery parts, decreased weight of structures and machinery. The level of properties is achieved by the creation of nanostructure, reinforced with nanosized nitrides.

Nickel-containing steel grades, e.g. 40CrNiMnMo, 28CrMnNi3Mo etc., could be successfully replaced by microalloyed steel grades with the strain-thermal hardening. These properties could be achieved by controlled rolling (forging, stamping etc.) with eliminated quenching procedure. There is an opportunity to achieve the super-high strength property of the structural economically-alloyed steel grades using the process of hydro-pressing deformation.

Keywords: strengthening, nanostructure, nanosized nitrides, brittle failure resistance.

Исследованиями, проведенными в нашей стране и в зарубежных странах [1-9], установлено, что азот, имеющийся в металле электропечного производства (0.010 + 0.015%) или специально введенный (до 0.04%), при микролегировании ванадием совместно с другими нитридообразователями, становится качественно новым и самым дешевым легирующим элементом. Ванадий способствует нейтрализации вредного для качества стали влияния азота и оптимизации эффективности влияния выделяющихся фаз.

Ванадий среди нитридообразователей, является предпочтительным для обеспечения надежного и легко контролируемого упрочнения, т.к. растворимость нитрида ванадия более низкая, по сравнению с карбидом ванадия. Вследствие разных растворимостей карбида и нитрида ванадия, азот (всего сотые доли процента – 0,015÷ 0,040) во многом, определяет плотность и дисперсность выделения наноразмерных частиц из-за значительного возрастания химической движущей силы для выделения. Кроме того, поскольку в феррите растворимость азота выше, чем углерода, весь азот в стали растворяется в а – фазе до выделения нитридов, в то время как лишь небольшая часть общего содержания углерода, определяемая равновесием аустенита/феррит или аустенит/ цементит, присутствует в равновесным виде в феррите, точно дозированные добавки азота облегчают контроль дисперсионного твердения за счет нитридов ванадия.

Рассмотрим уникальные особенности свойств конструкционных сталей, микролегированных ванадием и азотом, поставляемых в сортовом, длинномерном, тонколистовом, буровом, арматурном и др. прокате.

Микролегирование хромистых и марганцовистых сталей ванадием и азотом совместно с другими нитридообразующими элементами повышает устойчивость переохлажденного аустенита и прокаливаемость стали. Влияние микролегирования настолько существенно, что характеристическое расстояние (от торца до полумартенситной зоны) увеличивается в несколько раз и стали становятся глубокопрокаливающимися (более 100 мм), в то время как сталь без азота типа 30X2 имеет расстояние примерно 30 мм, т. е. микролегированные стали могут использоваться для ответственных деталей машин с получением однородной структуры.

Введение в стали с ванадием дополнительно сотых долей процента азота $(0.02 \div 0.04\%)$ значительно \approx на 40–60% увеличивает прочностные характеристики (рис. 1), т. е. упрочняющее действие ванадия в присутствии азота повышается, что дает возможность снизить стоимость микролегирования на 40–60%.

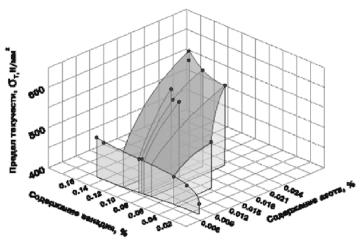


Рис. 1. Влияние ванадия и азота на предел текучести сталей типа $07\Gamma2$

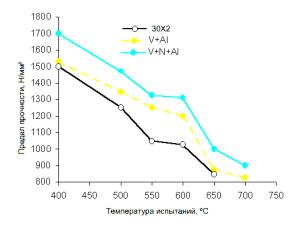


Рис. 2. Влияние температуры отпуска на временное сопротивление разрыву сталей типа 30X2, микролегированных ванадием и азотом

Микролегирование хромистой стали азотом и ванадием в сочетании с нитридообразующими элементами позволяет не только существенно замедлить процессы разупрочнения стали с повышением температуры отпуска (как видно из рис. 2) и, тем самым, обеспечить высокую прочность после улучшения, но и повысить прочностные характеристики при низкотемпературном отпуске. Наибольший эффект дисперсионного упрочнения ($\approx 40\%$) в азотистых сталях достигается после отпуска при 550 и $600^{\circ}\mathrm{C}$.

Следует обратить внимание на одну из важнейших уникальных особенностей сталей с ванадием и азотом, а именно, что при микролегировании повышается как величина упрочнения, так и сопротивление хрупким разрушениям (порог хладноломкости находится ниже -80°С) (рис. 3, 4) за счет значительного измельчения зерна аустенита (мартенсита, бейнита) и образования наноструктуры (≤100 нм), упрочненной наноразмерной нитридной фазой (15-50 нм).

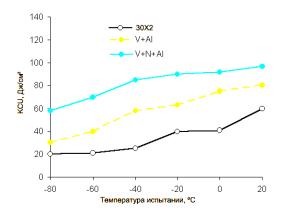


Рис. 3. Ударная вязкость при низких температурах сталей типа 30X2, микролегированных ванадием и азотом, отпущенных на одинаковую твердость

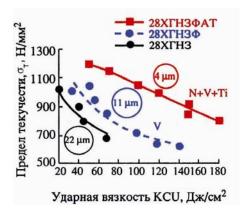


Рис. 4. Влияние микролегирования стали ванадием и азотом на величину зерна, предел текучести и ударную вязкость в высокоточном прокате (ø 35 мм)

Следующей важнейшей особенностью сталей, микролегированных азотом, ванадием и другими нитридообразующими элементами, является возможность использовать их взамен конструкционных улучшаемых сталей, содержащих дорогой и остродефицитный никель (типа 40ХН2МА, 28ХГНЗМ и др.) [2, 7, 8].

Так, например, сталь типа $35X2A\Phi$ в сечениях 30, 80 и 100 мм имеет более высокий комплекс свойств, чем сталь 40XH2MA (табл. 1), а ее циклическая прочность и долговечность в 4 раза превышает свойства стали 40XH2MA в буровом инструменте (пики и долота пневмолома) (рис. 5), стойкость буровых штанг из стали $AU40X2A\Phi$ превышает в 1,8 раз стойкость штанг из стали $28X\Gamma H3M$ при бурении горных пород и многолетнемерзлых грунтов (табл. 2).

Таблица 1. Механические свойства, микролегированных ванадием и азотом сталей после закалки и отпуска в заготовках различного диаметра

Сталь	Термо- обработка	Диаметр Механические свойства					KCU,	
		проката, ММ	σ _в , Н/мм²	σ _т , Н/мм²	δ, %	ψ, %	Дж/см ²	
	Зак. 950°,	80	1190	1070	16,0	63,0	115	
35Х2АФ	Отп. 600°C	100	1240	1120	15,0	61,0	110	
	Зак. 950°,	30	1170	1040	18,0	68,0	181	
	Отп. 630°C	80	1100	980	19,0	68,0	154	
	Зак. 930°,	80	985	860	22,0	70,0	189	
40XH2MA	Отп. 600°C	100	1030	920	19,0	70,0	196	
	Зак. 850°,	25	1000-1100	850-950	12.0	50,0-	105	
	Отп. 620°С	23	1000-1100	830-930	12,0	55,0	103	

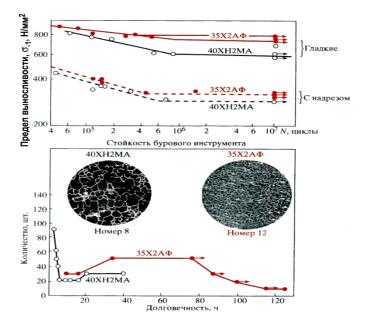


Рис. 5. Циклическая прочность и долговечность сталей, микролегированных ванадием и азотом в буровом инструменте

Комплексное микролегирование среднеуглеродистых сталей совместно с проведением прокатки или ковки по регламентированным режимам обеспечивает получение оптимального уровня свойств в прокате и в деталях без специальной термообработки. Так, опробование стали типа 3ОХЗАФ в ответственных деталях большегрузных автомобилей показало, что свойства после контролируемой штамповки практически идентичны свойствам после термического улучшения (табл. 3 в числитель — значения свойств при испытании образцов, знаменатель — при испытании в деталях). При усталостных испытаниях сталей, микролегированных ванадием и азотом после контролируемой штамповки получены высокие и одинаковые значения предела выносливости по сравнению с термически улучшенном состоянии [7, 8].

Таблица 2. Результаты эксплуатационных испытаний буровых штанг из сталей, микролегированных ванадием и азотом

Марка стали	Крепость породы по шкале М.М. Протодьякова	Температура отпуска, °С	Колич. испытанных штанг	Колич. пробуренных шпурометров	Средняя стойкость штанг
АЦ40Х2АФ	8-16	500	50	950	19,0* 112
28ХГН3М	8-16	600	50	850	17,0
АЦ40Х2АФ	8-10	500	63	82 22	<u>129</u> 538
28ХГН3М	8-10	600	31	2201	71 298
55C2	8-10	720	24	648	<u>27</u> 100

^{*}числитель – штуки; знаменатель – проценты

При выплавке микролегированных сталей осуществлялось модифицирование кальцием и барием, обеспечивающим глобуляризацию неметаллических включений, очищение границ зерен, повышение обрабатываемости резанием. Композиция микролегирования (N+V+Ti) использовалась при создании сталей для длинномерного (> 9м) высокоточного проката, предназначенного для ответственных деталей высокомощных установок при насосном и штанговом способах добычи нефти. В целях достижения необходимого комплекса свойств применялась регламентированная горячая деформация с ускоренным охлаждением штанг, благодаря нитридному микролегированию, для исключения закалки, что является очень важным, т.к. уменьшает коробление и снижение усталостных свойств.

Таблица 3. Механические свойства шатунов из стали, микролегированной ванадием и азотом, после их контролируемой прокатки и закалки (сталь 30X3AФ)

	Механические свойства					
Обработка	$\sigma_{\scriptscriptstyle m T}, \ { m H/mm}^2$	$\sigma_{\rm B}$, $H/{\rm MM}^2$	δ, %	ψ, %	KCU, Дж/см ²	
Контролируемая прокатка/ штамповка и отпуск 650°С	910/850	1030/980	14,0/15,8	58,0/63,0	100/150	
Закалка от 950°С/ отпуск 650°С	930/910	1030/1000	16,0/17,2	60,0/64,0	105/121	

Комплексное микролегирование привело к улучшению также стойкости против коррозионного растрескивания и водородного охрупчивания [7]. Сочетание прочностных и упруго – пластических характеристик валов двигателей и валов гидрозащиты нефтенасосных из микролегированных сталей позволило увеличить мощность двигателя вдвое, надежность и ресурс его работы на 40%, межремонтный период их работы на 7–12 суток, что значительно увеличило объем добычи нефти.

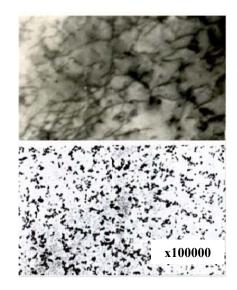
Известно, что для среднеуглеродистых (со структурой мартенсита или бейнита) конструкционных сталей, применяемых в машиностроении, обычный уровень прочностных свойств составляет $1200 \div 1400 \text{ H/mm}^2$. Используя метод упрочнения мартенсита или бейнита в условиях холодной деформации (всего 2-4%) жидкостью высокого давления сталей, микролегированных ванадием и азотом, можно увеличить прочные свойства на $300-500 \text{ H/mm}^2$ при сохранении уровня пластичности и вязкости с достижением значений $\sigma_6 \cdot 2300 \text{ H/mm}^2$ (табл. 4) Стали опробовались в ответственных деталях высоконагруженных конструкций: для пальцев гусеничных машин, шпилек крепления мачт связей, мостов и других деталей, работающих в условиях низких температур и знакопеременных нагрузок [2, 10].

Таблица 4. Механические свойства сталей, микролегированных ванадием и азотом после различных режимов леформации и отпуска

Марка	Режимы обработки	Механические характеристики					
стали		σ _t , H/mm ²	σ _β , H/mm ²	δ,	ψ, %	КСU, Дж/см³	
40Х5МАФБ	Деформационное старение мартенсита + отпуск 200°C	2150/1700	2300/1800	8,0/8,0	43,0/45,0	60/80	
30Х2АФ	Деформационное старение мартенсита + отпуск 200°C	1700/1420	1800/1600	7,0/5,5	45,0/45,0	62/75	
30Х2АФ	Высокотемпературная деформация при 750°C + отпуск 200°C + деформационное старение бейнита + отпуск 200°C	1910/1420	1990/1600	7,0/5,0	55,0/45,0	80/55	

Прим.: знаменатель – результаты испытаний после обычной закалки и отпуска при 200°С.

Такой высокий комплекс свойств микролегированных сталей обусловлен созданием ультрамелкозернистой структуры мартенсита (бейнита) с высокой плотностью дислокации ($6x10^{14}$ cm⁻²), тонкой наноструктурой (≈ 100 нм), упрочненной нанодисперсной (10-25 нм) нитридной фазой (рис. 6), высокой чистотой стали по содержанию серы, фосфора и вредных примесей, глобуляризацией неметаллических включений при модифицировании Ca, Ва-содержащей лигатурой.



a)

б)

Рис. 6. Тонкая субструктура хромистой стали, микролегированной ванадием и азотом, после деформации и отпуска, а) тонкая субструктура (<100 нм), фольга, б) упрочняющая нитридная фаза V_4 (C, N_3 (размер 10-25 нм)

Таблица 5. Механические свойства сталей 07Г2АФ и 07Г2

Twomings of the same about the same of the								
Обработка	Сталь	Механические свойства						
		σ _т , Η/мм ²	$\sigma_{\rm b}$, $H/{ m mm}^2$	$\sigma_{\scriptscriptstyle T}/\sigma_{\scriptscriptstyle B},$	δ, %	КСU ⁺²⁰ , Дж/см²	КСU ⁻⁶⁰ , Дж/см²	
Горячая прокатка	07Γ2ΑΦ	453,0	534,0	0,848	32,7	145	137	
		475,0	580,0	0,819	28,0	140	130	
	07Γ2	299	456	0,655	33,5	130	120	
Холодная прокатка +	07Γ2ΑΦ	420,0	519,0	0,810	26,0	-	-	
отжиг		460,0	537,5	0,856	22,0	-	-	
	07Γ2	240,0	380,0	0,632	35,0	-	-	

Комплексное микролегирование повышает не только прочностные характеристики, сопротивление хрупкому и усталостному разрушению конструкционных сталей, но и увеличивает сопротивление замедленному разрушению (крепежные соединения и строительные конструкции), увеличивает сейсмостойкость, стойкость коррозионному воздействию и пожароустойчивость. Применение стали с ванадием и азотом в арматуре обеспечивает существенное повышение свойств в широком интервале температур эксплуатации (-60°С...+600°С), надежность и долговечность железобетонных конструкций, работающих в северных и сейсмически опасных зонах, снижение экономических затрат. Следует отметить, что благодаря уникальному комплексу свойств арматурная сталь с микролегированием азотом и ванадием ($\sigma_{\rm T} > 500~{\rm H/mm}^2$) применяется в Китае во всех строительных сооружениях по Постановлению Правительства.

Введение в низкоуглеродистые марганцовистые стали типа $07\Gamma2$ всего $\sim 0.1\%$ ванадия при выплавке стали в электропечи (содержание азота $\approx 0.012 \div 0.015\%$) при обычном охлаждении после прокатки повышает предел текучести в полтора раза с достижением значений $-450-475~{\rm H/mm^2}$ для горячекатаного (4 мм) и $420-460~{\rm H/mm^2}$ для холоднокатаного тонколистового проката после рекристаллизационного отжига (1,5 мм) при достаточной пластичности, штампуемости и высокой хладостойкости (табл. 5). Одну и ту же экономнолегированную сталь в горячекатаном и холоднокатаном прокате класса прочности 450 можно использовать для различных деталей автомобиля, требующих высокой прочности, демпфирующей способности (усилители боковых дверей, бамперы, рамы и др.). При этом достигается экономия веса до 30-50% по сравнению с традиционно применяемыми сталями класса прочности 300.

В заключении хотелось бы привести высказывание известного американского специалиста по ванадийсодержащим сталям, консультанта по металлургии фирмы «Stratcor» (США) г-на М. Корчинского, что «исследования, проведенные в мире по микролегированию сталей ванадием, азотом и нитридообразователями, это только верхушка айсберга, плывущего по морю и пока мы видим только его кусочек», т. е. за такими сталями будущее.

Заключение

Таким образом, систематически исследовано влияние микролегирование азотом $(0,015 \div 0,04\%$ и ванадием ($\approx 0,1$) на свойства конструкционных сталей различного назначения. Установлены уникальные особенности свойств сталей при микролегировании: одновременное повышение прочностных (на 40-60%), пластических, усталостных (в $1,5 \div 2$ раза), характеристик, сопротивления хрупким, коррозионным и задержанным разрушениям, увеличение надежности, срока службы деталей, снижение веса конструкций и машин. Повышение уровня свойств достигается созданием наноструктуры, упрочненной наноразмерной нитридной фазой.

Стали с микролегированием и деформационно-термическим упрочнением могут заменить никельсодержащие стали типа 40XH2MA, $28X\Gamma H3M$ и др. Свойства достигаются при контролируемой прокатке (ковке, штамповке), исключается операция закалки. Есть возможность получения сверхвысокой прочности ($\sigma_{\text{в}}$ =2300) для конструкционных экономнолегированных сталей при деформации гидропрессованием.

Литература

- 1. Гольдштейн М.И., Гринь А.В., Блюм Э.Э., Панфилова Л.М. Упрочнение конструкционных сталей нитридами. М.: Металлургия, 1970. 217 с.
- 2. Панфилова Л.М. Конструкционные высокопрочные стали с ванадием нового поколения: Сб. тр. семинара «Использование ванадия в стали» (Москва. 28–29 сентября 2002 г.). Екатеринбург: УрО РАН, 2002. С. 89–109.
- 3. Langneborg R., Siweski T., Zajac S., Hutchinson B. Scand.Lenrnal of Metallurgy. «The role of vanadium in microalloyed steels», Swerea KIMAB, Sweden, 2014, p. 95.
- 4. Korchynsky M. Concluding remarks, Proceeding of the International Conference on processing, Microstructure and Properties of Microalloyed and other Modern high Strength Low alloy Steels. Pittsburg, 1992. P. 527.
- 5. Корчинский М. «Передовые металлические конструкционные материалы и новая роль микролегированных сталей». Сталь, 2005 г., № 6, стр. 124-130.
- 6. Панфилова Л.М. и др. Новые высокопрочные среднелегированные стали с высоким сопротивлением хрупкому и водородному разрушению//Сталь, 2000, №11, стр. 87-90.
- 7. Панфилова Л.М. и др. Конструкционные азотсодержащие высокопрочные стали нового поколения//Сталь, 1999, №6, С. 69-72
- 8. Панфилова Л.М., Смирнов Л.А. Микролегирование ванадийсодержащей стали с азотом для машиностроения. Сб. Новые технологии и материалы в металлургии, г. Екатеринбург, 2015 г., стр. 357-371.
- 9. Панфилова Л.М., Смирнов Л.А. «Структурные особенности конструкционных сталей, микролегированных азотом и ванадием». Металлург, 2014, №10, стр. 77-80.

Сведения об авторах

Смирнов Леонид Андреевич — Главный научный сотрудник ИМЕТ УрО РАН, научный руководитель ОАО «Уральский институт металлов»; академик РАН, доктор технических наук, профессор; 620062, Россия, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 14; e-mail: uim@ural.ru; телефон +7(343) 374-03-91, факс +7(343) 374-14-33

Панфилова Людмила Михайловна – Главный научный сотрудник ОАО «Уральский институт металлов», кандидат технических наук, 620062, Россия, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 14; e-mail: uim@ural.ru; телефон +7(343) 374-03-91, факс +7(343) 374-14-33

УДК 661.635.41; 539.422.5 doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-77-82

Влияние состава на прочность керамики на основе гидроксиапатита

В. М. Скачков, Е. А. Богданова, Н. А. Сабирзянов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, Россия, г. Екатеринбург, Первомайская, 91, tel.: +7(343)3745314, e-mail: vms@weburg.me

Аннотация В работе проведено исследование биоактивного материала – гидроксиапатита (ГАП). Проведена оценка влияния механического допирования фторидом кальция и анионного замещения в структуре, в частности замещения гидроксильных групп ионами фтора, на механические свойства и термическую устойчивость ГАП, полученного осаждением из растворов.

Ключевые слова: гидроксиапатит, биоматериалы, фторид кальция, механические свойства, микротвердость, композит, термическая устойчивость.