

Вплив наночастинок заліза на структуру конструкційної сталі

Є. Г. Афтанділянц, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри,
aftyev@yahoo.com

К. Г. Лопатько, доктор технічних наук, доцент

Національний університет біоресурсів і природокористування України,
Київ

На основі аналізу процесів отримання наночастинок показано, що серед чисельних методів одержання металевих наночастинок електроіскрова обробка гранул в рідині дозволяє отримувати нанооб'єкти при високих температурах, тисках і швидкостях охолодження, тобто наночастинок з високої енергонасиченістю та як наслідок з ефективною модифікуючою здатністю. Враховуючи високу енергонасиченість наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою металевих гранул в рідині досліджено вплив наночастинок, що отримуються в процесі використання у якості вихідних матеріалів гранул заліза, на структуру маловуглецевої низьколегованої конструкційної сталі 25ГСЛ.

Наведено результати дослідження впливу наночастинок заліза в оболонці з оксиду Fe_2O_3 , що при введенні в розплав і нагріванні до температури розплаву перетворюється в оксид Fe_3O_4 на формування дендритної та феррито-перлітної структури сталі 25ГСЛ при охолодженні після затвердіння та в процесі нормалізації. Показано, що введення в розплав $3,65 \times 10^{12}$ шт/см³ наночастинок приводить до подрібнення глобулярних дендритів в 2,5-2,8 разів, зменшення розміру зерен аустеніту в 1,4-1,8 разів, зерен перліту в 1,7-2,0 разів, фериту - в 1,4-1,5 разів, кількості перліту в 1,4-1,5 разів, а кількість фериту при цьому збільшується в 1,8-2,0 разів. Спостерігається збільшення довжини та зменшення товщини пластин цементиту, відповідно, в 1,8-2,0 і 1,7-1,8 разів, а відстань між пластинами цементиту зменшується в 2,7-3,0 рази.

Модифікування змінює форму цементиту в перліті з пластинчастої у вихідній сталі до кулястої у модифікованій. Довжина та коефіцієнт форми пластин цементиту змінюється, відповідно, з 2,9 - 5,0 (середнє - 4) мкм і 8,9 - 22,0 (середнє - 14,7) для вихідної сталі до 0,20 - 0,82 (середнє - 0,41) мкм і 1,1 до 3,0 (середнє - 1,7) для модифікованої сталі.

Механізм впливу наночастинок на термкінетичні параметри фазових перетворень і структуру стали при охолодженні у процесі та після затвердіння, а також при нагріванні, витримки та охолодженні протягом нормалізації пов'язано, в основному з їх дією, як центрів кристалізації, та перекристалізації при формуванні δ -Fe фази, твердофазних перетворень δ -Fe $\rightarrow$ γ -Fe при охолодженні після затвердіння, а також фазових перетворень аустеніту в перліт та перліту в аустеніт.

Ключові слова: наночастинок заліза, структура, дендрит, ферит, перліт, фазові перетворення.

Модифікування структури металевих матеріалів є найбільш технологічним методом підвищення їх якості. Механізм впливу модифікаторів полягає в

Фазові перетворення

комплексному або вибіркового впливі на швидкість зародження і (або) зростання центрів кристалізації при твердненні металевих розплавів, властивості твердого розчину, вид, кількість, розміри та розташування вторинних фаз і термкінетичні параметри фазових перетворень при нагріванні і охолодженні матеріалу в процесі термічної обробки.

Застосуванню наноматеріалів в промисловості приділяється значна увага [1]. Це пов'язано з тим, що на поверхні матеріалу в нанорозмірному стані розташована велика кількість атомів з некомпенсованими зв'язками, які підвищують вільну поверхневу енергію нанооб'єктів і зумовлюють їх інтенсивну взаємодію з навколишнім середовищем.

Серед чисельних методів одержання металевих наночастинок електроіскрова обробка гранул в рідині [2] дозволяє отримувати нанооб'єкти при високих температурах, тисках і швидкостях охолодження, тобто наночастинок з високої енергонасиченістю та широким спектром структурних станів і властивостей. Враховуючи високу енергонасиченість наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою металевих гранул в рідині, представляло інтерес дослідити вплив наночастинок, що отримуються в процесі використання у якості вихідних матеріалів гранул заліза, на структуру маловуглецевої низьколегованої конструкційної сталі 25ГСЛ. Застосування у якості модифікаторів наночастинок на основі заліза дозволило уникнути ефекта мікролегуювання рідкого та твердого розчину і дослідити, в основному, вплив нанорозмірного фактору.

Наночастинок отримували шляхом електроіскрової обробки гранул заліза, які завантажували у розрядну камеру з електродами з того ж матеріалу, наливали воду, вмикали генератор розрядних імпульсів і отримували колоїдний розчин залізовмісних речовин у воді [3-5]. Хімічний склад гранул заліза та електродів наступний (% мас. частка): 0,025 С; 0,08 Si; 0,25 Mn; 0,10 Cu; 0,10 S; 0,015 P; решта – Fe. Виділення частинок з отриманих колоїдних розчинів здійснювали шляхом сушіння крапель розчинів на пластинах кришталевого кварцу. Розмір, форму і хімічний склад частинок визначали на скануючих електронних мікроскопах Jeol-6490LV, Jeol JSM6360 и Hitachi SU8000. Дослідження структури проводили на електронному мікроскопі JEM-3010 JEOL з мультіскануючою камерою GATAN Orius SC200D.

Фазовий склад досліджували методом рентгенівської дифракції в монохроматичному CuK_α -випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Хімічний склад поверхні наночастинок вивчали методами високовуглової темнопольної мікроскопії (HAADF) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на спектрометрі ЕС - 2401. Глибина аналізу поверхні ≤ 10 атомних шарів.

Закономірності фазових перетворень в наночастицях заліза досліджували на аналізаторі STA 449 F1 Jupiter порошку наночастинок методом синхронного термічного аналізу з одночасним вимірюванням теплових ефектів фазових перетворень (ДСК) і зміни маси (ТГ) наночастинок в процесі нагрівання і охолодження в аргоні зі швидкістю $20^\circ\text{C}/\text{хв}$. Точність вимірювання температури становила $\pm 0.25\%$, ентальпії - $\pm 3\%$, маси - ± 2 мкг. Параметри фазових перетворень сталей вивчали на установці швидкого рентгеноструктурного аналізу за методикою, що наведена у роботі [6].

Для характеристики форми структурних складових розраховували коефіцієнт форми (К-відношення максимального розміру структурної складової до мінімального), що використовується при кількісній оцінці макроструктури [7], мікроструктури [8] і дає можливість класифікувати структурні складові на ізометричні ($K < 1,3$), проміжні ($1,3 < K < 2,0$) і голчасті ($K > 2,0$) [9].

Фазові перетворення

Електроіскровою обробкою гранул заліза отримали наночастинки розміром від 15 до 60 нм (середнє – 30 нм) (рис. 1 а, б) з коефіцієнтом форми від 1,0 до 1,2 (середнє – 1,1), що складаються з 45,5 % α -Fe і 54,5 % γ -Fe.

Аналіз наночастинок при великому збільшенні показав, що на їх поверхні існують ділянки як позитивної (R_{K^+}), так і негативної (R_{K^-}) кривизни (рис. 1 в). Протилежний напрямок радіусів кривизни у межах однієї наночастинки вказує на те, що навіть на поверхні однієї наночастинки існують ділянки з різною температурою фазового перетворення, оскільки відомо, що при позитивному радіусі кривизни температура фазового перетворення дисперсного матеріалу, зменшується, а при негативному – збільшується [2]. Крім того відомо [10], що за негативної кривизни поверхні тверді включення можуть бути центрами кристалізації при переохолодженні розплаву близько 0 °С.

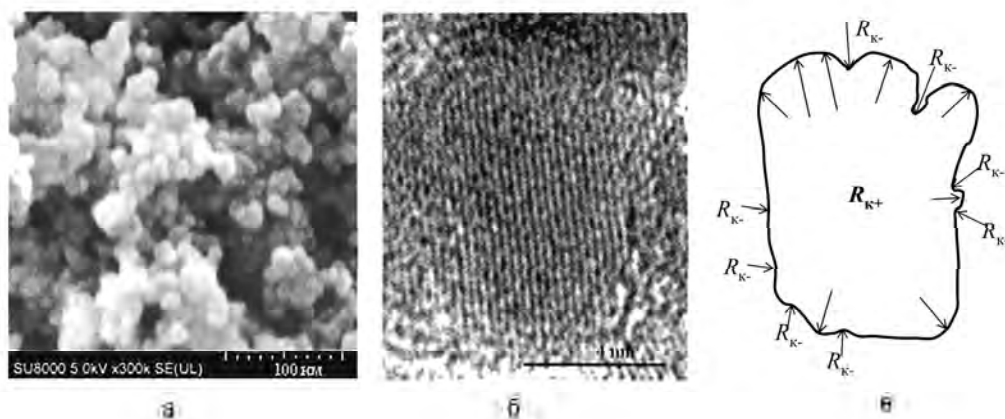


Рис. 1. Розміри та форма наночастинок (а, б) і схема границі поверхні (в) з ділянками позитивної (R_{K^+}) і негативної (R_{K^-}) кривизни.

Дослідження, методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, хімічного стану елементів на поверхні наночастинок заліза [11] показало, що кисень дає найбільшу інтенсивність і на поверхні наночастинок заліза кисень знаходиться у зв'язаному стані.

Аналіз форми та положення Fe_{2p} – лінії, яка визначає енергію зв'язку $Fe_{2p3/2}$ – електронів з катіоном заліза, показав, що ці електрони у зарядженому катіоні заліза сильніше зв'язані з ним, ніж в атомі металу. Збільшення енергії зв'язку $Fe_{2p3/2}$ – електронів характеризує зростаючий ступінь окислення поверхні, або переносу електронів від заліза до кисню. Пік $Fe_{2p3/2}$ – лінії відповідає енергії зв'язку, яка більша ніж у Fe_2O_3 , і вказує на те, що заряд катіонів Fe у поверхневій плівці наночастинок не менший ніж у Fe_2O_3 .

Форма O_{1s} – лінії відповідає приблизно однаково максимально зарядженим аніонам кисню. Симетричність O_{1s} – лінії на поверхні заліза вказує на те, що там знаходяться негативно заряджені іони, електрони яких мають меншу енергію зв'язку, ніж Fe_2O_3 , трохи менш заряджені аніони кисню, як у CO_2 , а також майже не заряджені аніони в O_2 . Аналіз лінії O_{1s} , яка характеризує стани кисню на поверхні наночастинок заліза, показує, що енергетичне положення O_{1s} лінії досить близько до її положенню в оксиді Fe_2O_3 . Це свідчить про те, що на поверхні наночастинок заліза знаходяться кисневмісні сорбати у вигляді Fe_2O_3 , які не реагують із залізом

Фазові перетворення

і утворюють щільну і міцну пасивуючу плівку, що не пропускає кисень сорбату до атомів заліза в об'ємі, тобто в середину наночастинок.

Існування ділянок з негативною кривизною поверхні наночастинок заліза, в оболонці з оксиду Fe_2O_3 , що плавиться та дисоціює при 1565°C [12], робить перспективним їх застосування, як додаткових центрів кристалізації.

Для визначення механізму впливу наночастинок на формування первинної і вторинної структури стали дослідити фазові перетворення в наночастинках при подвійному нагріванні і охолодженні (табл. 1).

Таблиця 1

Температури та теплоти (Q) фазових перетворень наночастинок, що містять 45,5% $\alpha\text{-Fe}$ і 54,5% $\gamma\text{-Fe}$, при нагріванні і охолодженні

№ етапу	Вид перетворення	Температура, °C			Q*, Дж/г
		початок	максимум	кінець	
Перший нагрів					
1.1 Н	$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$	230	336	390	29
1.2 Н	Видалення рідини з порошку	397	427	460	-5,8
1.3 Н	$6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	597,1	665	800	-137,1
1.4 Н	$\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$	-	748	800	
1.5 Н	$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe}$	1132,7	1149	1172	-14,95
Охолодження після першого нагріву					
1.1 О	$\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$	1124,9	1098	930	14,9
1.2 О	$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$	692,4	677	643	32,14
Другий нагрів					
2.1 Н	$\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$	737,6	751	782	-22,7
2.2 Н	$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe}$	1138,2	1155	1167	-12,6
Охолодження після другого нагріву					
2.1 О	$\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$	1122,4	1100	912	13,2
2.2 О	$\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$	693,6	675	645	31
Примітка: *+ виділення теплоти; - поглинання теплоти					

Перший цикл нагріву та охолодження імітував поведінку наночастинок при введенні в розплав і охолодженні в процесі затвердіння виливка в ливарній формі. Другий цикл – нормалізацію.

Аналіз експериментальних даних показав, що в процесі першого нагріву до 1300°C у порошку наночастинок послідовно спостерігаються $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ перетворення, видалення рідини з порошку, перетворення оксиду Fe_2O_3 в Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ і $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe}$ перетворення. При охолодженні відбуваються зворотні $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ і $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ перетворення (табл. 1).

В процесі другого циклу при нагріві спостерігаються $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ і $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta\text{-Fe}$, а при охолодженні - $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ і $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ перетворення.

Відомо [13], що промислові залізобіаглицеві розплави містять значну кількість неметалевих фаз, які можуть стати центрами кристалізації. За даними роботи [14] в 1 см^3 рідкого чавуну знаходиться близько 5×10^6 неметалевих включень.

Фазові перетворення

Представляло інтерес дослідити вплив більшої кількості (порядку 10^{12} шт/см³) наночастинок заліза, в оболонці з тугоплавкого оксиду Fe₂O₃, на структуру та властивості маловуглецевої низьколегованої сталі 25ГСЛ.

Виплавку сталі 25ГСЛ проводили в 120 кг індукційній печі. Після досягнення необхідного хімічного складу і розкислення алюмінієм розплав при температурі 1550 °С розливали по фракціям в піщано-глинисті ливарні форми ємністю 15 кг. Наночастинки вводили в розливний ківш в струмені аргону згідно методики [15].

Хімічний склад вихідної сталі 25ГСЛ наступний (% мас. частка): 0,26 С; 1,0 Si; 0,7 Mn; 0,13 Cr; 0,10 Ni; 0,10 Mo; решта - Fe. Модифікування стали 25ГСЛ наночастинок, що містили 45,5% α -Fe і 54,5% γ -Fe, здійснювали по 2 режимам. При 1 варіанті модифікування в розплав вводили 0,0035 % наночастинок, що відповідало введенню $3,65 \times 10^{12}$ шт/см³. При 2 варіанті – 0,0070 % наночастинок, що відповідало – $7,30 \times 10^{12}$ шт/см³.

На рис. 2 показано вплив наночастинок заліза на дендритну, ферито-перлітну структуру та будову перліту сталі 25ГСЛ у литому стані.

Встановлено, що при модифікуванні спостерігається подрібнення глобулярних дендритів в 2,5-2,8разів (рис. 2 а, б).

Вплив наночастинок на формування дендритної структури пов'язаний з нагрівом і охолодженням нанорозмірних об'ємів розплаву в наслідок виділення та поглинання теплоти їх фазових перетворень та дією наночастинок, як додаткових центрів кристалізації. Враховуючи, що при нагріванні наночастинок до температури рідкої сталі відбувається перетворення їх оболонок з оксиду Fe₂O₃ в більш тугоплавкий оксид Fe₃O₄ (температура плавлення і дисоціації оксиду Fe₃O₄ дорівнює 1594 °С [12]) (етап 1.3 Н табл. 1) та форму наночастинок (рис. 1 в, г) можна вважати, що модифікування дендритної структури сталі відбувається, в основному, в наслідок їх дії, як центрів кристалізації.

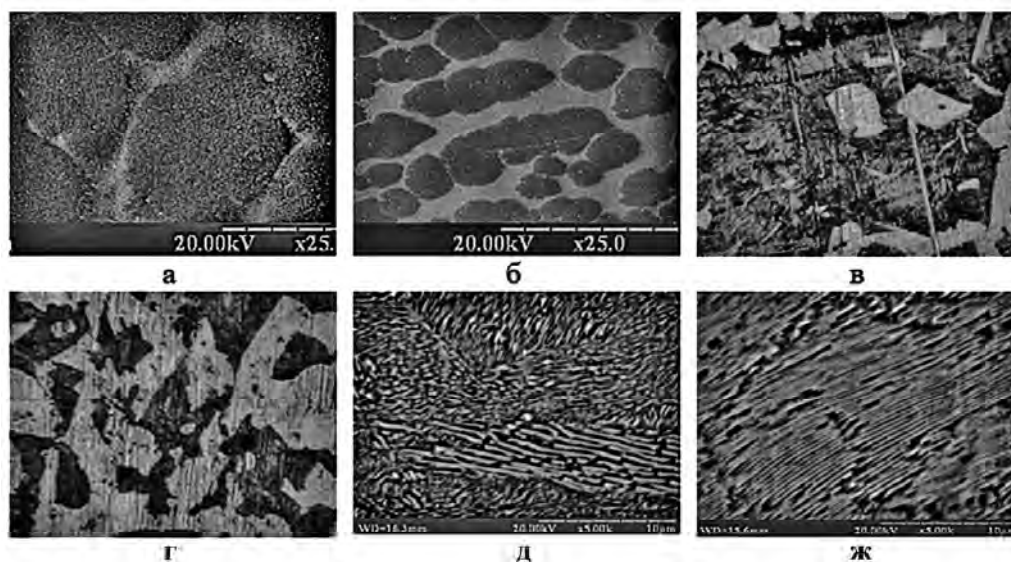


Рис. 2. Вплив модифікування наночастинок заліза на дендритну (а, б), феррито – перлітну (в, г) структуру та будову перліту (д, ж) сталі 25ГСЛ у литому стані: а, в, д – вихідна сталь; б, г, ж – добавка 0,0035 % наночастинок; в, г – $\times 300$.

Вплив наночастинок на формування мікроструктури сталі 25ГСЛ у процесі охолодження після тверднення пов'язаний з появою додаткових центрів формування

Фазові перетворення

δ -Fe фази, та δ -Fe $\rightarrow$ γ -Fe і γ -Fe $\rightarrow$ α -Fe перетворення, що створює передумови до подрібнення ферито-перлітної структури з виділенням теплоти в інтервалі температур 1125- 930 °С і 692-643 °С (етапи 1.1 О, 1.2 О табл. 1), що чинить зворотну дію.

Сумісний вплив $3,65 \cdot 10^{12}$ шт/см³ наночастинок призводить до зменшення розміру зерен перліту у литому стані в 1,7-2,0 рази, фериту – в 1,4-1,5 рази, кількості перліту в 1,4-1,5 рази, а кількість фериту при цьому збільшується в 1,8-2,0 рази (рис. 2 в, г). Спостерігається збільшення довжини та зменшення товщини пластин цементиту, відповідно, в 1,8-2,0 і 1,7-1,8 разів, а відстань між пластинами цементиту зменшується в 2,7-3,0 рази (рис. 2 д, ж).

Вплив нормалізації від 900 °С на мікроструктуру вихідної та модифікованої сталі 26ГСЛ показано на рис. 3. Аналіз мікроструктур наведених на рис. 3 показує, що при модифікуванні спостерігається диспергування, відповідно, зерен аустеніту, перліту та фериту в 1,4-1,8; 1,7-2; 1,3-1,5 рази і зменшення коефіцієнтів форми в 1,2-1,3; 1,1-1,2; 1,1-1,2 разів (рис. 3 а-г). При цьому кількість перліту зменшується, а фериту збільшується, відповідно, в 1,3-1,4 рази.

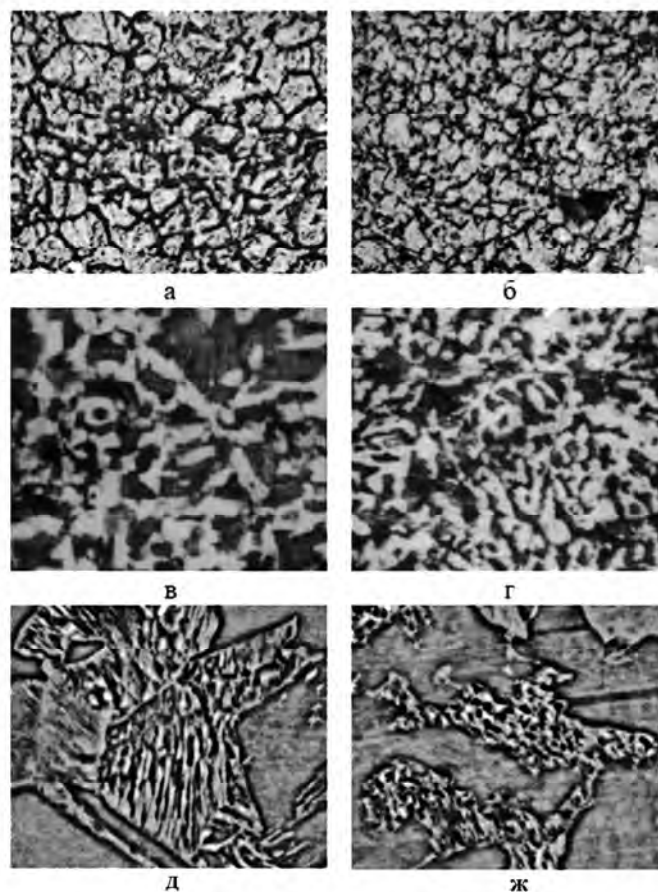


Рис. 3. Вплив нормалізації від 900 °С на зерно аустеніту (а, б), ферито-перлітну структуру (в, г) та будову перліту (д, ж) вихідної та модифікованої сталі 26ГСЛ: а, в, д-вихідна сталь; б, г, ж – добавка 0,0035 % наночастинок. а, б, в, г – $\times 300$; д, ж – $\times 2500$.

Слід зазначити, що модифікування змінює форму цементиту в перліті з пластинчастої у вихідної сталі (рис. 3 д) до кулястої у модифікованій (рис. 3 ж).

Фазові перетворення

Довжина, товщина та коефіцієнт форми пластин цементиту вихідної сталі складає, відповідно, від 2,9 до 5,0 (середнє – 4) мкм; від 0,21 до 0,39 (середнє – 0,29) мкм та від 8,9 до 22,0 (середнє – 14,7). Розміри та коефіцієнт форми кулястого цементиту модифікованої сталі змінюється, відповідно, від 0,20 до 0,82 (середнє – 0,41) мкм та від 1,1 до 3,0 (середнє – 1,7).

Вплив наночастинок на формування структури сталі при термічній обробці пов'язано, у випадку нагрівання, з їх дією, як центрів перетворення перліту та фериту в аустеніт, аустеніту в δ -Fe фазу, локальним переохолодженням в нанооб'ємах при температурах 738-782 °C та 1138-1167 °C (відповідно α -Fe $\rightarrow$ γ -Fe і γ -Fe $\rightarrow$ δ -Fe перетворення) (етапи 2.1 Н, 2.2 Н табл. 1), гальмуванням руху границь зерен, а також зміною термодинамічних параметрів фазових перетворень сталі.

У випадку охолодження сталі після нагріву, у вищенаведеному механізмі впливу наночастинок замість локального переохолодження в нанооб'ємах при температурах 738- 782 °C та 1138- 1167 °C, відбувається виділення теплоти фазових перетворень в інтервалі температур від 1122 до 912 °C та від 694 до 645 °C (відповідно δ -Fe $\rightarrow$ γ -Fe і γ -Fe $\rightarrow$ α -Fe перетворення) (етапи 2.1 О, 2.2 О табл. 1). Термодинамічні параметри фазових перетворень вихідної та модифікованої сталі 25ГСЛ при нагріванні до 900 °C та наступному охолодженні наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Термодинамічні параметри фазових перетворень вихідної та модифікованої сталі 25ГСЛ при нагріванні до 900 °C та охолодженні

Етапи фазових перетворень	Сталь 25ГСЛ		Сталь 25ГСЛ + 0.0035 % наночастинок	
	t, °C	Час, с	t, °C	Час, с
Нагрів з швидкістю 50 °C/с				
Початок перетворення фериту та перліту в аустеніт	741	0	736	0
Закінчення альфа- гама перетворення і початок розчинення цементиту в аустеніті	782	0,82	779	0,86
Максимум розчинення цементиту в аустеніті	802	0,4	802	0,46
Закінчення перетворення фериту та перліту в аустеніт	833	1,02	836	1,14
Охолодження з швидкістю 15 °C/с				
Початок перетворення аустеніту в перліт і ферит	733	0	738	0
Початок виділення цементиту в фериті	703	2,5	705	2,17
Максимум виділення цементиту в фериті	659	3,22	663	3,12
Закінчення перетворення аустеніту в перліт	613	6,58	618	6,56

Аналіз даних наведених в таблиці 2 показує, що зниження, порівняно з вихідною сталлю, температури початку перетворення перліту та фериту в аустеніт при нагріванні модифікованої сталі пов'язано з дією наночастинок, як центрів

фазових перетворень, тому що поглинання теплоти при $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ перетворенні в наночастинках починається за більших температур (етапи 2.1 Н, 2.2 Н табл. 1). В той же час збільшення температури та часу закінчення формування аустеніту вказує на ефективне гальмування росту зерен аустеніту наночастинками.

Підвищення температури перетворення аустеніту в перліт та ферит модифікованої сталі, порівняно з вихідною, а також скорочення часу перетворення вказує на ефективний вплив наночастинок, як центрів перекристалізації.

Результати виконаних досліджень показують, що введення в сталь нанорозмірних частинок заліза в тугоплавкої оболонці призводить до ефективного модифікування дендритної та феррито-перлітної структури сталі, як в литому, так і в нормалізованому від 900 °С стані. Структура перліту при модифікуванні становиться більш щільною, а у процесі нормалізації перетворюється з пластинчастої на зернисту.

Література

1. Кондратюк С.Є., Пархомчук Ж.В., Стоянова О.М., Щеглов В.М. Спадкове модифікування сталі. К. : Видавець Кравченко Я.О., 2018. – с. 130. ISBN 978-966-97775-5-3
2. Афтандіянц Є.Г., Зазимко О.В., Лопатько К.Г. Наноматеріалознавство. – Херсон: ОЛДІ - ПЛЮС, 2015. – 550 с.
3. Патент № 38458 Україна. МПК В22F 9/08. Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / К.Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, А.А. Щерба. – № u200810315; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009. – Бюл. № 1 / 2009, 4 с.
4. Патент № 38461 Україна. МПК В22F 9/08. Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошоків металів / К.Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, А.А. Щерба. – № u200810312; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009. – Бюл. № 1 / 2009, 4 с.
5. Патент № 38459 Україна. МПК. В01J 13/00. Маточний колоїдний розчин металів / К.Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, С. М. Каленська. – № u200810314; заявл. 12.08.2008; опубл. 12.01.2009. – Бюл. № 1 / 2009, 4 с.
6. Минаков Н. В., Пучкова В. Ю., Хоменко Г.Е. Возможности использования установки скоростного рентгеноструктурного анализа для решения металловедческих задач // Заводская лаборатория. – 2011. – № 5, Т. 77. – С. 39-42.
7. Гуреева М.А., Овчинников В.В., Манаков И. Н. Металловедение: макро- и микроструктуры литейных алюминиевых сплавов. – М.: Юрайт, 2019. – 254 с.
8. Рабинович М.Х., Трифонов В.Г. К вопросу о влиянии сверхпластической деформации на матричную структуру сплавов // Металловедение легких сплавов. ВИС, 1985. С. 85-93 (с. 155).
9. Носенко В.А., Александров А.А., Авилов А.В. Коэффициент формы зерен фракций шлифовальных порошков карбида кремния // Современные наукоемкие технологии. – 2017. – № 2 – С. 53-57.
10. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. – Л.: Машиностроение, 1976. – 216 с.
11. Лопатько К.Г., Афтандіянц Є.Г., Зауличний Я.В., Карпець М.В. Особливості формування наночастинок при електроіскровій обробці заліза // Металознавство та обробка металів. – 2010. – №4. – С. 35-41.
12. Химическая энциклопедия. Под. ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов. энцикл., 1990. – Т. 2. – 671 с.

13. Худокормов Д.П. Роль примесей в процессе графитизации чугунов. – М.: Наука и техника. 1968. – С. 37-64.
14. Леви Л.И., Никитичин А.М. О влиянии наследственных свойств ферросилиция на структуру и свойства чугуна в отливках // Литейное производство. – 1973. – № 11. – С. 23-25.
15. Патент № 70084 Україна. МПК C22C 35/00. Спосіб модифікування металів і сплавів наночастинками / С. М. Перегінняк, Є. Г. Афтанділянц, К.Г. Лопатко. – № u201113608; заявл. 18.11.2011; опубл. 25.05.2012. – Бюл. № 10/ 2009, 4 с.

References

1. Kondratyuk S.Ye., Parkhomchuk Z.V., Stoyanova O.M., Shcheglov V.M. *Spadkove modyfikuvannya stali* (Hereditary steel modification), Kyiv, Vydavets Kravchenko Ya.O., 2018, 130 p. [in Ukrainian].
2. Aftandiljanc Ye.G., Zazymko O.V., Lopatko K.G. *Nanomaterialoznavstvo* (Nano material science), Herson: OLDI - PLJuS, 2015, 550 p. [in Ukrainian].
3. Patent No. 38458 Ukraine. MPK B22F 9/08. *Sposib otrymannya ultradyspersnoho poroshku* [Method of obtaining ultra-disperse powder], Lopatko K.H., Aftandilyants Ye. H., Shcherba A.A., No. u200810315; zaiavl. 12.08.2008; opubl. 12.05.2009, Biul. No.1/2009, 4 p. [in Ukrainian].
4. Patent No. 38461 Ukraine. MPK B22F 9/08. *Prystriy dlya otrymannya koloidnykh rozchyniv ulutradyspersnykh poroshkiv metaliv* [Device for obtaining colloidal solutions of ultrafine powders of metals], Lopatko K.H., Aftandilyants Ye. H., Shcherba A.A., No. u200810312; zaiavl. 12.08.2008; opubl. 12.05.2009, Biul. No.1/2009, 4 p. [in Ukrainian].
5. Patent No. 38459 Ukraine. MPK. B01J 13/00. *Matochnyy koloidnyy rozchyn metaliv* [Mother colloidal metal solution], Lopatko K.H., Aftandilyants Ye. H., Kalenska S. M., No. u200810314; zaiavl. 12.08.2008; opubl. 12.05.2009, Biul. No.1/2009, 4 p. [in Ukrainian].
6. Minakov N.V., Puchkova V. Yu., Khomenko G.Ye., *Zavodskaya laboratoriya*, 2011, No. 5, Vol. 77, pp. 39-42 [in Russian].
7. Gureeva M.A., Ovchinnikov V.V., Manakov I. N. *Metallovedenie: makro- i mikrostruktury litejnykh aluminievyykh spлавov* (Metallography: macro- and microstructure of cast aluminum alloys), Moscow, Jurajt., 2019, 254 p. [in Russian].
8. Rabinovich M.H., Trifonov V.G. *Metallovedenie legkih сплавov* (Metallography light alloys), VILS, 1985. pp. 85-93 (155 p.) [in Russian].
9. Nosenko V.A., Aleksandrov A.A., Avilov A.V. *Sovremennye naukoemkie tehnologii*, 2017, No. 2, pp. 53-57 [in Russian].
10. Guljaev B.B. *Teoriya litejnykh processov* (Theory of foundry processes), Leningrad, Mashinostroenie, 1976, 216 p. [in Russian].
11. Lopatko K.G., Aftandiljanc Ye.G., Zaulichnij Ja.V., Karpec M.V., *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv*, 2010, No. 4, pp. 35-41 [in Ukrainian].
12. Knunyants, I.L. (Ed.). *Khimicheskaya entsiklopediya* (Chemical Encyclopedia), Vol. 2, Moscow, Sov. Entsikl., 1990, 671 p. [in Russian].
13. Hudokormov D.P. *Rol primesej v processe grafitizacii chugunov* (The role of impurities in the process of graphitization of cast irons), Moscow, Nauka i tehnika, 1968, pp. 37-64 [in Russian].
14. Levi L.I., Nikitichin A.M., *Litejnoe proizvodstvo*, 1973, No. 11, pp. 23-25 [in Russian].

15. Patent No. 70084 Ukraine. MPK C22C 35/00. *Sposib modyfikuvannja metaliv i splaviv nanochastynkamy* [Method for metals and alloys modification with nanoparticles], Perehinyak S. M., Aftandilyants Ye. H., Lopatko K.H., No. u2011113608; zaiavl. 18.11.2011; opubl. 25.05.2012, Byul. No.10/2009, 4 p. [in Ukrainian].

I. G. Aftandilyants, K. G. Lopatko

Nanoparticle influence into the structure of structural steel

Summary

It is shown in result of the analysis of nanoparticle production processes that among the numerous methods of metal nanoparticle producing, the electrospark granule processing in liquids allows to obtain nano-objects at high temperatures, pressures, and cooling rates, ie nanoparticles with high energy saturation and as a consequence with effective modifying ability. Nanoparticles obtained by electrospark treatment of iron granules in liquids, taking into account the high energy saturation. Nanoparticle influence was investigated on the structure of low carbon low-alloy structural steel 25GSL.

The results are shown of the study of the iron nanoparticles effect in a shell of Fe_2O_3 oxide, which when introduced into the melt it heating to the melt temperature and it converted into Fe_3O_4 oxide, on the formation of the dendritic and ferrite-pearlite structure of 25GSL steel during cooling after solidification and at normalization. It is shown that the introduction of $3.65 \cdot 10^{12}$ nanoparticles into the melt results in grinding of globular dendrites in 2.5-2.8 times, austenite grains size reduces 1.4-1.8 times, perlite grains 1.7-2, 0 times, ferrite - 1.4-1.5 times, the amount of perlite 1.4-1.5 times, and the ferrite amount increases in 1.8-2.0 times. Cementite plate length increases and thickness decrease, respectively, in 1.8-2.0 and 1.7-1.8 times, and the distance decreases between the cementite plates in 2.7-3.0 times.

Modification changes the form of cementite in perlite from lamellar for the original steel to spherical in the modified one. The cementite plate length and the shape factor changes, respectively, from 2.9 - 5.0 (average - 4) μm and 8.9 - 22.0 (average - 14.7) for the original steel to 0.20 - 0.82 (average 0.41) μm and 1.1 to 3.0 (average 1.7) for modified steel.

The nanoparticle influence mechanism is mainly due to action as crystallization centers, and recrystallization during the formation of $\delta\text{-Fe}$ phases and transformations of $\delta\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ during cooling after solidification and phase transformations of austenite into perlite during cooling and perlite into austenite during heating at normalization on thermokinetic parameters of phase transformations and steel structure during solidification, cooling after solidification and heating, holding and cooling during normalization.

Keywords: iron nanoparticles, structure, dendrite, ferrite, perlite, phase transformations.