

На правах рукописи



Щетинин Игорь Викторович

**Формирование структуры и свойств высоколегированной стали,
полученной с использованием фуллеренов и углеродных нанотрубок
методом порошковой металлургии**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Ягодкин Юрий Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Крапошин Валентин Сидорович**
доктор технических наук, профессор
МГТУ им. Баумана, профессор

Соколовская Элина Александровна
кандидат технических наук, доцент
НИТУ «МИСиС», доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное
предприятие «Центральный научно-
исследовательский институт черной металлургии
им. И.П.Бардина»

Защита состоится: «29» ноября 2012 г. в 15⁰⁰ на заседании диссертационного совета: Д **212.132.03** при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, ауд. Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС».

Автореферат разослан «26» октября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.132.03
доктор физико-математических наук



Я.М. Муковский

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

В последнее время активно ведутся исследования по модифицированию различных материалов (металлов, сплавов, керамик и полимеров) добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ), что, по литературным данным, во многих случаях приводит к повышению механических свойств полученных композиционных материалов (КМ). Однако исследования в данном направлении, в основном, носят эмпирический характер и научные основы модифицирования различных материалов фуллеренами и УНТ требуют дальнейшего развития.

Одновременно, в настоящее время очень активно исследуются материалы, полученные методами порошковой металлургии, в частности, основанными на применении механоактивационного синтеза (МС). Данный способ позволяет получать материалы с нанокристаллической структурой и уникальным сочетанием свойств. Так, например, упрочнение широко используемой в энергетическом машиностроении стали 12Х12М1БФР дисперсными наночастицами оксидов, реализуемое с помощью МС, приводит к значительному повышению ее механических свойств.

На основе МС, включающего высокоэнергетическое измельчение (ВЭИ), возможно получение материалов, модифицированных фуллеренами и УНТ, а исследование закономерностей формирования их структуры и свойств, в том числе, проведенное с использованием высоколегированной стали 12Х12М1БФР, несомненно, является актуальным, как с научной, так и с практической точек зрения.

Целью работы являлось комплексное исследование закономерностей формирования структуры и свойств высоколегированной стали, полученной методом порошковой металлургии с использованием фуллеренов и УНТ, с последующим горячим прессованием, прокаткой и термообработкой.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- изучить особенности формирования структуры порошков, полученных в процессе высокоэнергетического измельчения стали 12Х12М1БФР с добавками фуллеренов и УНТ;
- путем сравнения структуры порошка карбонильного железа и стали 12Х12М1БФР, формирующейся при ВЭИ с добавками фуллеренов и УНТ, исследовать влияние легирующих элементов;
- исследовать структурные превращения, протекающие в процессе горячего прессования и прокатки образцов стали;
- исследовать влияние термической обработки на структуру полученных компактов;
- оценить механические свойства и выявить влияние углеродных модификаторов (фуллеренов и УНТ) на структуру и свойства полученных материалов.

Научная новизна:

В результате комплексного исследования структурных превращений, протекающих при высокоэнергетическом измельчении стали 12Х12М1БФР с добавками фуллеренов и УНТ и горячем прессовании, прокатке и термической обработки показано:

- при высокоэнергетическом измельчении порошка стали с добавками фуллеренов и УНТ наблюдается химическое взаимодействие ее компонентов с различными формами углерода, что обусловлено наличием в стали сильных карбидообразующих элементов, в частности, хрома;
- в отличие от измельчения стали при длительном высокоэнергетическом измельчении порошка карбонильного железа с добавками фуллеренов и УНТ химическое взаимодействие компонентов не обнаружено.
- добавки фуллеренов и УНТ приводят к существенному изменению фазового состава и микроструктуры стали, полученной высокоэнергетическим измельчением, при последующем горячем прессовании, прокатке и термообработке;
- впервые выявлено влияние типа углеродного модификатора (фуллеренов или УНТ) на особенности структурного состояния и механические свойства материала, полученного в процессе высокоэнергетического измельчения, горячего прессования, прокатки и термообработки.

Практическая значимость.

Показана возможность получения новых материалов, в т.ч. компактных образцов, посредством высокоэнергетического измельчения высоколегированной стали с добавками фуллеренов и УНТ, а также последующего горячего прессования, прокатки и термообработки. При этом компактированные образцы, полученные на основе стали 12Х12М1БФР, обладали высокой плотностью, а полученный материал может быть использован для изготовления инструмента с повышенной теплостойкостью.

Результаты работы можно рассматривать как вклад в разработку основ технологии модифицирования материалов, получаемых методами порошковой металлургии при использовании фуллеренов и УНТ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности формирования структуры порошка высоколегированной стали, полученной в процессе высокоэнергетического измельчения с добавками различного количества фуллеренов и УНТ, включая отличия и случаи измельчения карбонильного железа;
- особенности изменения структуры материала при компактировании, горячей прокатке и термической обработке полученных компактов в зависимости от типа углеродного модификатора;
- влияние типа углеродного модификатора на механические свойства получаемого материала.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: III Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2010), XVIII International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Gijon, 2011), XIX International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, (Moscow, 2012), XI International conference on Nanostructured Materials (Rhodes, 2012), «65 Дни науки студентов МИСиС» (Москва,

2009), VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2010).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 2 статьях в рецензируемом научном журнале, входящем в перечень ВАК и 6 тезисах докладов в сборниках трудов конференций.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования и проведении экспериментов, анализе результатов, а также в сделанных им после регулярных обсуждений с руководителем и научным консультантом¹ научных и практических выводов. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены, а расчеты произведены лично автором или при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из 3 частей, выводов, списка использованных источников из 109 наименований, изложена на 123 страницах, содержит 78 рисунков и 16 таблиц.

Основное содержание диссертации

В 1 главе рассмотрены современные способы получения композиционных материалов (КМ), включая наноккомпозиты и особенности формирования их структуры и свойств. В результате критического анализа литературных данных сделан вывод, что композиционные материалы во многих случаях обладают превосходящими свойствами (модуль Юнга, предел прочности, тепло- и жаростойкость, износостойкость) по отношению к традиционным материалам. Одновременно, свойства КМ сильно зависят от материала матрицы и модифицирующих добавок, а также от технологии их изготовления. В последнее время очень большое количество работ посвящено КМ, модифицированным добавками фуллеренов и УНТ, однако исследования в данном направлении носят эмпирический характер. Практически не обсуждаются особенности взаимодействия фуллеренов и УНТ с компонентами матрицы, механизм влияния добавок фуллеренов и УНТ на механические свойства получаемых КМ изучен явно недостаточно.

Так же в последнее время активно ведутся исследования по получению КМ на основе ферритно-мартенситных сталей, в частности, стали 12Х12М1БФР. Например, эту сталь подвергают упрочнению по технологии, заключающейся в высокоэнергетическом измельчении с добавлением дисперсных оксидов и горячем прессовании, что позволяет получать материал с более высокими механическими свойствами.

Для реализации процесса модифицирования материалов фуллеренами и УНТ можно использовать метод порошковой металлургии, включающий операцию высокоэнергетического измельчения, а исследование закономерностей формирования структуры и свойств таких материалов, в том числе, проведенное на примере высоколегированной стали 12Х12М1БФР, несомненно, является актуальным и важным.

Глава заканчивается формулированием цели и постановкой задач исследования.

В главе 2 представлены методики получения, обработки и исследования материалов, используемые в диссертационной работе.

2.1 Материалы и методы обработки

В качестве материалов для исследования использовалась сталь 12Х12М1БФР, фуллереновый концентрат, а также многостенные углеродные нанотрубки. Данные о

¹ Автор искренне благодарит д.ф.-м.н., проф. Капуткину Л.М. за консультации и ценные предложения и замечания.

составе стали 12Х12М1БФР по ТУ 14-131-979-2001 и по результатам проведенного химического анализа по основные легирующим элементам представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные химического состава стали 12Х12М1БФР

Химический состав стали по ТУ 14-131-979-2001 массовые доли, %									
C	Si	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Nb	B
0,1-0,15	<0,5	< 0,15	< 0,025	11,0-13,5	0,05-0,3	1,5-2,0	0,10-0,3	0,15-0,4	0,005-0,015
Данные химического анализа по основным легирующим элементам, массовые доли, %									
C		Cr		Ni		Mo			
0,15		13,3		0,15		1,52			

Для получения порошка стали первоначально была проведена операция центробежного распыления² в атмосфере He с использованием экрана из хром-циркониевой бронзы. Скорость вращения тигля 1 300 об/мин, при этом скорость охлаждения составляла около 10⁶ К/с

Затем полученные чешуйки подвергались измельчению в высокоэнергетической мельнице АГО-2У с двумя герметизируемыми барабанами, в которые загружались измельчаемый материал и рабочие тела - шары из стали ШХ15 диаметром 3 – 6 мм. Соотношение масс измельчаемого материала и шаров составляло приблизительно 10:100 и 10:200, скорость вращения водила в 800 об/мин, измельчение проводили в течение 1 ч. Аналогичной обработке подвергались порошки с добавками фуллеренов и УНТ, при этом время помола изменялось до 5 ч с шагом 30 мин.

Фуллереновый концентрат, произведенный научно-техническим центром «Лазерная техника и технология» ФГУП «НИИЭФА им. Д.В. Ефремова», состоял из 85 % C₆₀, 10 % C₇₀ и 5 % высших фуллеренов. Перед добавлением в порошок стали концентрат растворяли в толуоле, который приобретал при этом характерную темно-красную окраску.

Многостенные нанотрубки произведены ООО «ТИТЦМ» методом газофазного химического осаждения (каталитический пиролиз-CVD) углеводородов (C_xH_y) на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре 580÷650 °С.

Компактные образцы получали из порошков методом горячего прессования. Для этого порошок засыпали в капсулу из стали 12Х12М1БФР, подвергали дегазации в вакууме, после чего капсула герметизировалась. Далее закрытая капсула помещалась в печь, нагретую до 1150 °С, и после прогрева капсулу подвергали горячему прессованию под давлением 1 ГПа в холодной пресс-форме. После прессования капсула остывала на воздухе. Скомпактированный образец извлекали из капсулы стачиванием ее на токарном станке, затем травлением удаляли поврежденный поверхностный слой.

После операции прессования для повышения плотности компактов проводили их термомеханическую обработку, которая заключается в горячей прокатке при температуре 900 °С. Причем образцы предварительно заключали в капсулу из стали 12Х12М1БФР, аналогично, как и при горячем прессовании.

Термическую обработку образцов проводили в камерной печи СНОЛ-4. Образцы закладывали в разогретую печь; для предотвращения окисления и обезуглероживания

² Образцы для исследования (порошки и компакты) были получены при содействии ВНИИНМ им. А.А.Бочвара

поверхности образцов при нагреве под закалку образцы помещали в чугунную стружку. Закалку образцов проводили в воде.

2.2 Методы исследования

Для проведения фазового анализа и определения параметров субструктуры стали 12Х12М1БФР и фуллеренового концентрата проводили рентгеновские съемки порошковых образцов на дифрактометрах ДРОН-4-07 и Rigaku Ultima IV.

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEM-100СХ II с ускоряющим напряжением 100 кВ. Образцы в виде чешуек и ленточек для исследования приготавливали методом ионного травления ионами аргона, при напряжении 7 – 9 кВ, при этом для предотвращения сильного разогрева образцы охлаждались жидким азотом. Травление продолжалось в течение 2 – 3 ч до образования отверстия, далее место, рядом с отверстием, полировалось таким же способом, но при более щадящих режимах.

Образцы порошков для электронно-микроскопического исследования готовили следующим образом. Сначала готовилась взвесь порошка в бутиловом спирте, после чего капли взвеси пипеткой наносили на углеродную пленку, помещенную на специальную медную сеточку диаметром 3 мм. Исследования проводили в режимах светлого поля, темного поля и микродифракции.

Для исследования структуры также использовали сканирующие электронные микроскопы JEOL JSM-6610LV и Hitachi TM-100.

Образцы исследовали в режиме регистрации отраженных или вторичных электронов (в случае микроскопа JEOL JSM-6610LV) и в режиме одновременной регистрации вторичных и отраженных электронов (в случае микроскопа Hitachi TM-100). Для исследования структуры компактных образцов подготавливались шлифы, которые при необходимости подвергали травлению 3-х % раствором HNO_3 в спирте.

Рентгеноспектральный микроанализ проводили одновременно с исследованием структуры на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV. Качественный анализ проводили по энергетическому положению спектральной линии, а количественный анализ – по интенсивности спектральных линий, используя метод трех поправок.

Химический анализ углерода проводили на инфракрасном абсорбционном спектрометре LECO CS-230. Кроме того, для исследования особенности распределения углерода в стали использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения на электронном спектрометре ESCALAB MK2. Перед исследованием образцы полировали на абразивной бумаге и подвергали интенсивному травлению ионами аргона в течение 10 мин в камере подготовки образцов.

Мессбауэровские исследования проводили при комнатной температуре на ЯГР-спектрометре фирмы “Метронекс”, сопряженном с ЭВМ-РС/АТ-286,. В качестве мессбауэровского источника использовали Co^{57} в хромовой матрице (МИКХ-3) с активностью 750 МБк. Спектрометр работал в режиме постоянных ускорений. Ширина линии на поглотителе из нитропрусида натрия составляла 0,23 мм/с. Диапазон скоростей от минус 9 мм/с до 9 мм/с, 256 каналов.

Исследования структуры также проводили на атомно-силовом микроскопе СММ-2000-15Е при одновременной съемке топографии поверхности и токового контраста

рельефа. Использовали крепление образца токопроводящим углеродным скотчем и применяли кантилевер с проводящим напылением ZrN толщиной 5 нм.

Для исследования микроструктуры перед исследованием проводили травление образца 3-х % раствором HNO_3 в спирте.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Исследования микротвердости полученных скомпактированных материалов проводили на микротвердомере Digital Micro Hardness Tester HVS-1000. Измерения проводили при нагрузке 200 г и выдержке 10 с.

Испытания на растяжение проводили на универсальной механической испытательной машине INSTRON 5882 с датчиком нагрузки в 100 кН. Испытания проводили при температуре 350 °С.

Испытания на изгиб проводили на универсальной механической испытательной машине INSTRON 5882 с датчиком нагрузки в 1 кН. Испытания проводили при температуре 350 °С по схеме одноосного нагружения посередине образца между опорами.

2.3 Экспериментальная часть

• *Исследование структуры стали 12Х12М1БФР в исходном состоянии и после высокоэнергетического измельчения с добавками фуллеренов и УНТ*

После центробежного распыления образцы представляли собой чешуйки, длина которых достигала нескольких сантиметров, ширина - порядка 1 мм, а толщина - несколько десятков микрон. По данным рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии образцы после центробежного распыления содержали, в основном, феррит и малое количества аустенита (5 ± 1 %). Размер зерен, определенный с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) составил 2 – 6 мкм.

В дальнейшем для получения порошка чешуйки стали подвергали ВЭИ в течение одного часа. Такое измельчение привело к полному распаду аустенита.

Отметим, что длительное измельчение (до 7 часов) фуллеренового концентрата приводило лишь к уширению дифракционных линий, которые можно приписать фуллериту со структурой, близкой к ГЦК, т.е. к накоплению дефектов в его кристаллической решетке. После измельчения фуллеритовый концентрат растворялся в толуоле, окрашивая его в красно-коричневый, что указывало на сохранение фуллеренов после измельчения. Эти данные свидетельствуют о достаточной стабильности фуллеренов в процессе ВЭИ.

После предварительного измельчения чешуек стали в одну партию полученного порошка стали добавляли фуллерены, в количестве 5 %. При этом первоначально фуллеритовый порошок растворяли в толуоле и такой раствор добавляли в подготовленный к измельчению порошок. Полученную смесь после высушивания подвергали высокоэнергетическому измельчению в течение длительного времени (до 2,5 часов).

Во вторую партию порошка стали, полученного после предварительного измельчения, аналогично, добавляли 5 % УНТ. По данным рентгеноструктурного анализа в результате измельчения в обоих случаях структурные изменения первоначально проявлялись в образовании на дифрактограмме широкого гало около линии (110) α -фазы (рисунок 1а) через 30 мин. в случае добавок УНТ и после 2 ч. измельчения при добавлении фуллеренов.

Более длительное измельчение привело к образованию карбидов, причем в случае добавления фуллеренов формировались карбиды типа Me_7C_3 и Me_3C , и в результате после 2,5 часов измельчения обнаруживали $(54 \pm 5) \%$ карбида типа Me_7C_3 , $(13 \pm 1) \%$ карбида типа Me_3C и $(33 \pm 3) \%$ фазы $\alpha\text{-Fe}$. В случае добавления УНТ после 1 ч. измельчения образовывался карбид типа Me_3C в количестве $80 \pm 3 \%$ и далее его содержание практически не изменялось. Размер частиц α -фазы и карбидов, определенный из анализа уширения дифракционных линий, составил около 10 нм.

В тоже время на мессбауэровском спектре порошка стали с углеродными добавками, например, с 5 % фуллеренов (рисунок 2), полученного измельчением в течение 2,5 час, кроме секстетов легированной α -фазы с эффективным магнитным полем на ядрах Fe ($H_{\text{эфф}}$) от 330 до 250 кЭ, можно выделить и секстеты линий с более низкими эффективными полями от 200 до 150 кЭ, что, по-видимому, объясняется формированием ферромагнитных карбидов системы Fe-Cr-C.

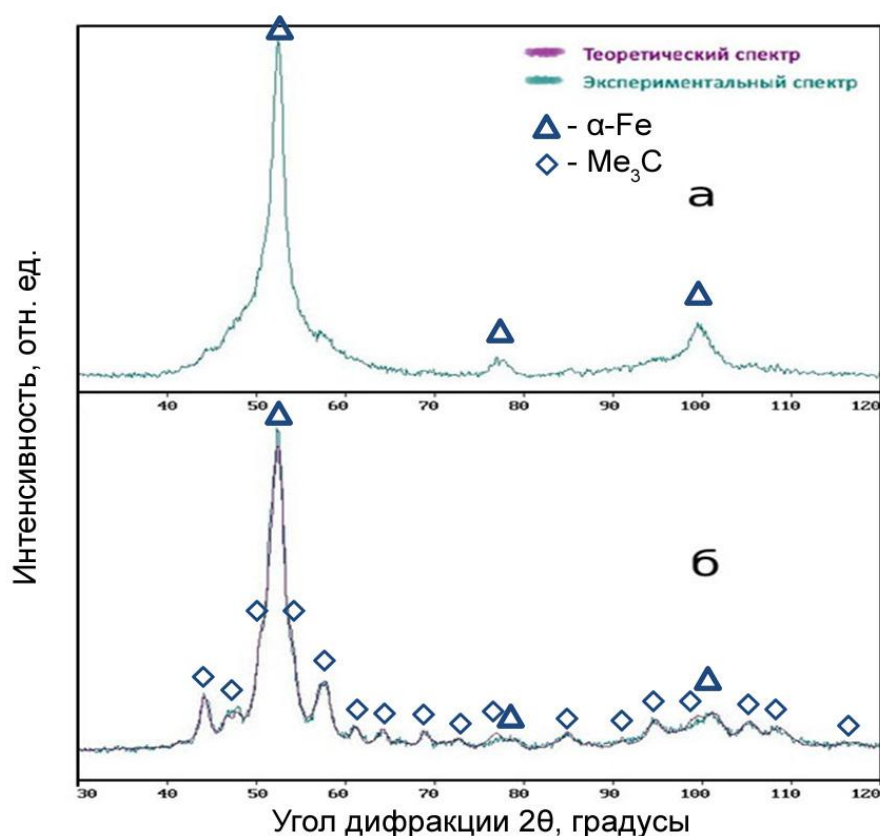


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошка стали с добавлением 5 % УНТ после 0,5 ч. (а) и 1 ч. измельчения (б)

Кроме того, на этих спектрах выявляется дублет линий, свидетельствующий о наличии в образце парамагнитной составляющей. Этот дублет линий формировался уже на начальном этапе измельчения порошка и с увеличением продолжительности измельчения доля площади, занимаемой дублетом на мессбауэровском спектре, непрерывно росла. Причины формирования «парамагнитного» дублета в измельченных порошках требуют, естественно, дополнительного исследования. Возникновение этого дублета, вероятно, может быть связано с растворением в образующихся карбидах

значительного количества хрома, снижающего температуру Кюри карбидов, высокой дисперсностью их частиц или формированием «карбидоподобных» кластеров.

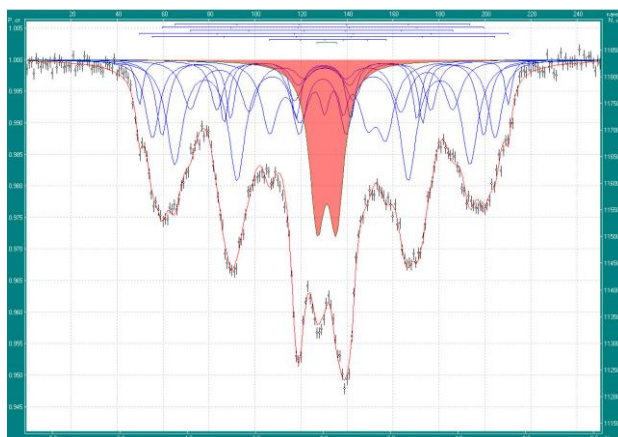


Рисунок 2 – Мессбауэровский спектр стали с добавлением 5% фуллеренов после 2,5 ч измельчения

По данным просвечивающей электронной микроскопии после измельчения в течение 2,5 ч. порошок состоял из порошинок с размерами порядка 1 мкм, которые содержали дисперсную смесь частиц α -фазы и карбидов достаточно равноосной формы. На рисунке 3 приведены типичные изображения частиц порошка, на которых видны нанозерна α -фазы с размерами 10 – 15 нм.

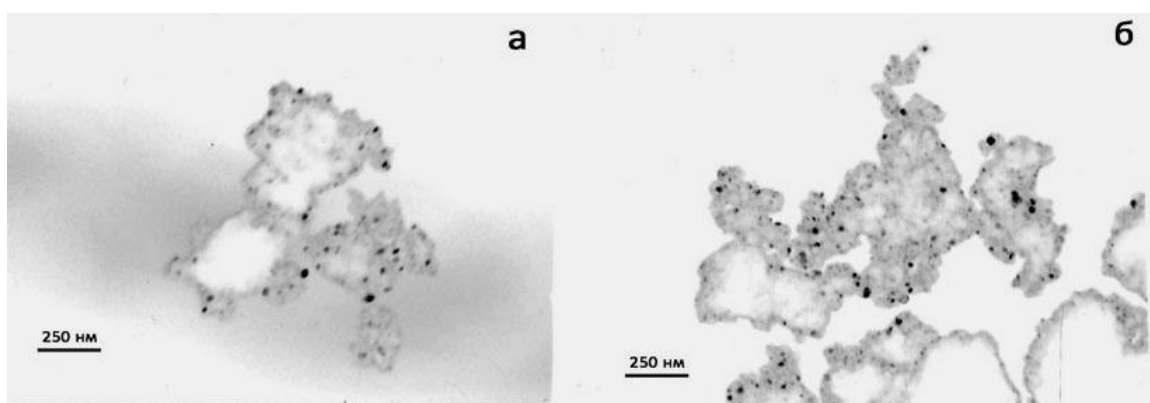


Рисунок 3 – Темнопольные изображения в рефлексе (110) α -фазы порошка стали с добавлением фуллеренов после 2,5 ч измельчении

Основываясь на экспериментальных данных, полученных при исследовании структуры образцов в процессе ВЭИ с добавлением УНТ и фуллеренов можно сказать, что протекающие процессы различны и зависят от типа вводимой углеродной добавки.

Так, основным различием является формирование разных по типу карбидов, о чем свидетельствует данные рентгеноструктурного анализа. Следует отметить, что кинетика протекающих процессов также была различной: в случае добавления фуллеренов образование карбидов начиналось позднее, чем с УНТ. Однако в обоих случаях измельченные порошки содержали как магнитоупорядоченную, так и магнитнонеупорядоченную структурные составляющие, причем формирование последней, предположительно, может быть связано с растворением в карбидах железа

хрома и/или с малым размером карбидных частиц или формированием карбидоподобных кластеров.

По данным рентгеноструктурного анализа в случае добавления 1 % фуллеренов и УНТ при измельчении в течение 4,5 часов вблизи линии 110 α -фазы также возникало слабое гало, подобно тому, как это происходило на начальном этапе измельчения при добавлении 5 % этих добавок.

На рисунке 4 показаны мессбауэровские спектры порошков стали с добавкой 1 % УНТ и фуллеренов после 4,5 ч измельчения. Видно, что на спектрах также появился дублет линий, свидетельствующий о наличии в порошках парамагнитной составляющей, но значительно меньший по интенсивности, чем ранее в порошках с 5 % добавкой фуллеренов и УНТ. Наличие этого дублета, очевидно, свидетельствует о протекании процессов взаимодействия компонентов стали с углеродосодержащими добавками.

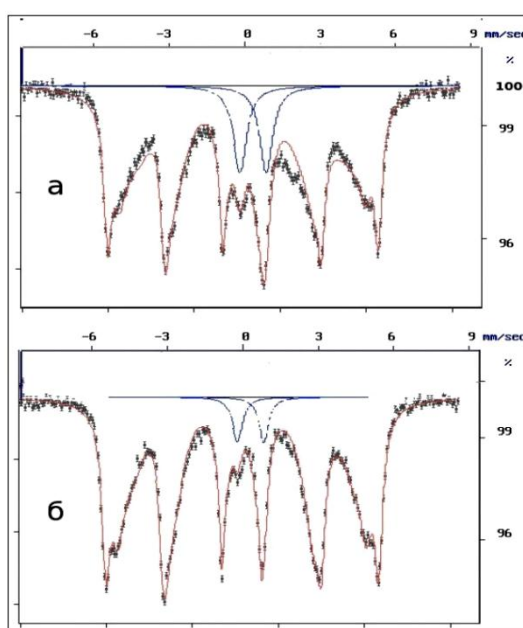


Рисунок 4 – Мессбауэровские спектры порошка стали 12Х12М1БФР с добавкой 1 % УНТ (а) и 1 % фуллеренов (б) после 4,5 ч измельчения

В случае порошка с добавкой фуллеренов, доля площади, занимаемая дублетом на мессбауэровском спектре, заметно меньше, чем при добавлении УНТ. И это свидетельствует о том, что взаимодействие компонентов стали с фуллеренами протекает менее интенсивно, чем с УНТ. Данный вывод согласуется с ранее полученными результатами исследования стали с 5 % углеродных добавок: процесс взаимодействия компонентов стали с фуллеренами протекает менее интенсивно, чем с УНТ.

На рисунке 5 приведены данные просвечивающей электронной микроскопии порошка стали с 1 % УНТ после 4,5 ч. На дифракционном изображении видны лишь кольца α -фазы. На темнопольном изображении, полученном в рефлексе 110 α -фазы, видна крупная частичка порошка размером около 1 мкм, по краям которой «высвечиваются» мелкие зерна α -фазы размером 10 – 15 нм, что хорошо согласуется с размером нанозерен, определенным по уширению рентгеновских линий.

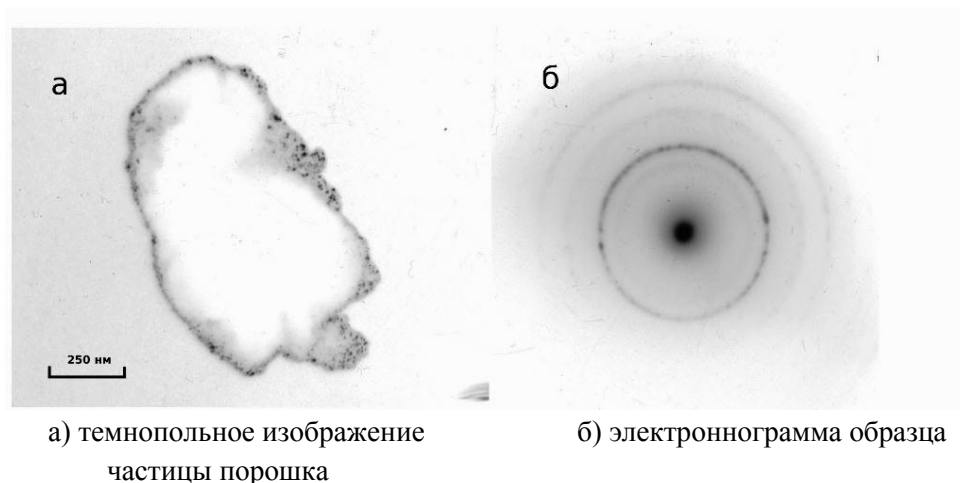


Рисунок 5 – Данные исследования просвечивающей электронной микроскопии порошка стали с 1 % УНТ после 4,5 ч измельчения

Таким образом, в случае добавления 1 % и 5 % фуллеренов и УНТ структурные изменения, протекающие при высокоэнергетическом измельчении схожи. Но в случае добавления 1 % фуллеренов и УНТ эти изменения можно интерпретировать лишь как начальную стадию взаимодействия компонентов стали с углеродосодержащими добавками. В то же время, как отмечено выше, особенности структурного состояния измельченного порошка зависят от типа углеродного модификатора (фуллеренов или УНТ).

• *Исследование структуры карбонильного железа при высокоэнергетическом измельчении с добавками фуллеренов и УНТ*

Отметим, что по данным рентгеноструктурного анализа измельчение карбонильного железа с УНТ в течение времени до 5 часов не приводило к формированию каких-либо новых фаз. На дифрактограмме (рисунок 6) видны только линии α -фазы с периодом $0,2866 \pm 0,0001$ нм и не проявляется каких-либо признаков структурных изменений.

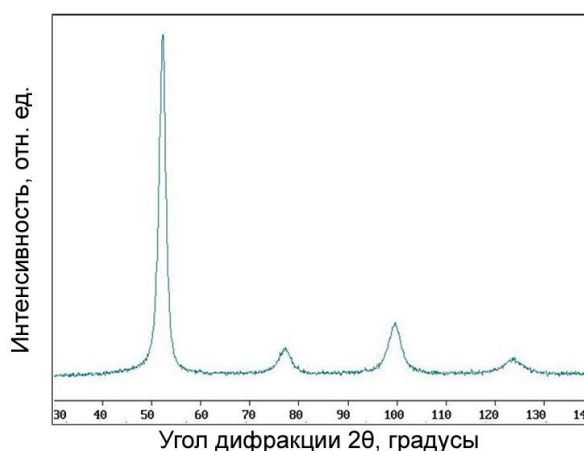


Рисунок 6 – Дифрактограмма порошка чистого железа с массовой долей добавки УНТ 1 %, подвергнутого высокоэнергетическому измельчению в течение 5 ч

Данное положение подтверждается и результатами мессбауэровской спектроскопии (рисунок 7). На спектре порошка железа с добавкой 1 % УНТ, подвергнутого ВЭИ в течение 5 ч., присутствует лишь один секстет линий. Его сверхтонкие параметры (магнитное поле на ядрах Fe и изомерный сдвиг) практически совпадают с величинами, характерными для чистого α -Fe (лишь ширина линий секстета немного увеличена). Это свидетельствует о том, что при измельчении железа с добавкой углеродных нанотрубок не наблюдается химического взаимодействия компонентов, в т.ч. не происходит изменения фазового состава образца. Аналогичные результаты были получены и при исследовании порошка железа, подвергнутого измельчению с добавками 1 % фуллеренов.

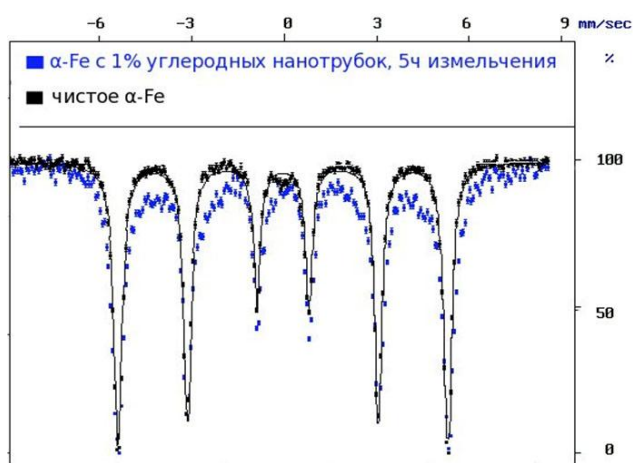


Рисунок 7 – Мессбауэровский спектр порошка карбонильного железа с добавкой 1 % углеродных нанотрубок, подвергнутого ВЭИ в течение 5 ч

Таким образом, в отличие от измельчения стали 12Х12М1БФР при длительном ВЭИ (до 5 ч.) порошка карбонильного железа с добавкой 1 % фуллеренов и углеродных нанотрубок не происходит химического взаимодействия компонентов и фазовых превращений не наблюдается. Это позволяет заключить, что взаимодействие компонентов стали 12Х12М1БФР с углеродсодержащими добавками в процессе высокоэнергетического измельчения, ведущее к формированию карбидов, обусловлено присутствием в ней легирующих элементов, прежде всего значительного количества хрома - сильного карбидообразующего элемента.

- *Исследование структуры и свойств стали, полученной высокоэнергетическим измельчением, при последующих операциях горячего прессования, прокатки и термообработки*

После высокоэнергетического измельчения в течение 4,5 ч. стали с добавками 1 % фуллеренов и УНТ, а также без добавок, полученный порошок подвергался горячему прессованию при температуре 1150 °С и давлении 1 ГПа. В результате были получены образцы цилиндрической формы диаметром 25 мм и высотой около 15 мм.

Рентгеноструктурные исследования показали, что образец без добавок содержал α -фазу и «следы» (менее 1 %) карбидов типа MeC. В случае добавок фуллеренов и УНТ

образцы, наряду с α -фазой и карбидами MeC , также содержали γ -фазу и карбиды двух типов Me_{23}C_6 и Me_7C_3 . Результаты рентгеноструктурного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов после компактирования

Модификатор	Фаза	Объемная доля, %	Период решетки, нм	$\langle D \rangle$, нм	$\langle e \rangle$, %
Фуллерены	α -Fe	77 \pm 5	0,2886 \pm 0,0002	50 \pm 10	0,55 \pm 0,10
	γ -Fe	13 \pm 3	0,3597 \pm 0,0004	19 \pm 7	0,16 \pm 0,08
	Me_{23}C_6	5 \pm 2	1,060 \pm 0,001	-	-
	Me_7C_3	4 \pm 2	-	-	-
	MeC	0,6 \pm 0,3	-	-	-
УНТ	Fe	71 \pm 5	0,2882 \pm 0,0002	49 \pm 10	0,58 \pm 0,10
	γ -Fe	19 \pm 3	0,3598 \pm 0,0003	19 \pm 7	0,14 \pm 0,08
	Me_{23}C_6	5 \pm 2	1,060 \pm 0,001	-	-
	Me_7C_3	4 \pm 2	-	-	-
	MeC	0,5 \pm 0,3	-	-	-
Без модификатора	α -Fe	99,5 \pm 0,5	0,2877 \pm 0,0002	84 \pm 10	0,34 \pm 0,1
	MeC	0,5 \pm 0,3	-	-	-

Детальный анализ профиля линий (200) α -фазы образцов с добавками фуллеренов и УНТ выявил наличие асимметрии, проявляющейся в большем уширении со стороны меньших углов, что можно объяснить формированием твердого раствора с тетрагональной структурой. Данный факт был подтвержден с помощью атомно-силовой микроскопии (рисунок 8). На рисунке 8 представлена фотография поверхности образца, модифицированного фуллеренами, т.е. полученного компактированием измельченного порошка стали 12Х12М1БФР с добавками фуллеренов, на которой отчетливо видна типичная для мартенсита микроструктура: отдельные иглы с поперечным размером около 50 нм.

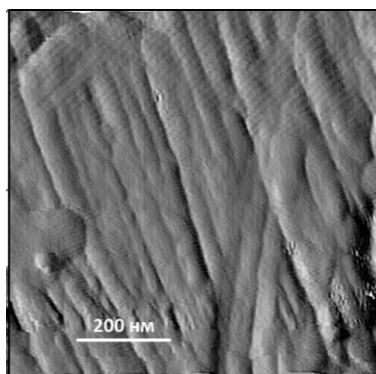


Рисунок 8 – Изображение поверхности образца, модифицированного фуллеренами, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии

Методом растровой электронной микроскопии были проведены исследования травленных шлифов образцов после компактирования (рисунок 9). Микроструктура спрессованных образцов, модифицированных фуллеренами, представляет собой зерна размером 10 – 20 мкм и карбидов размером 1 – 3 мкм. Карбиды имеют форму близкую к равноосной и располагаются, в основном, по границам зерен.

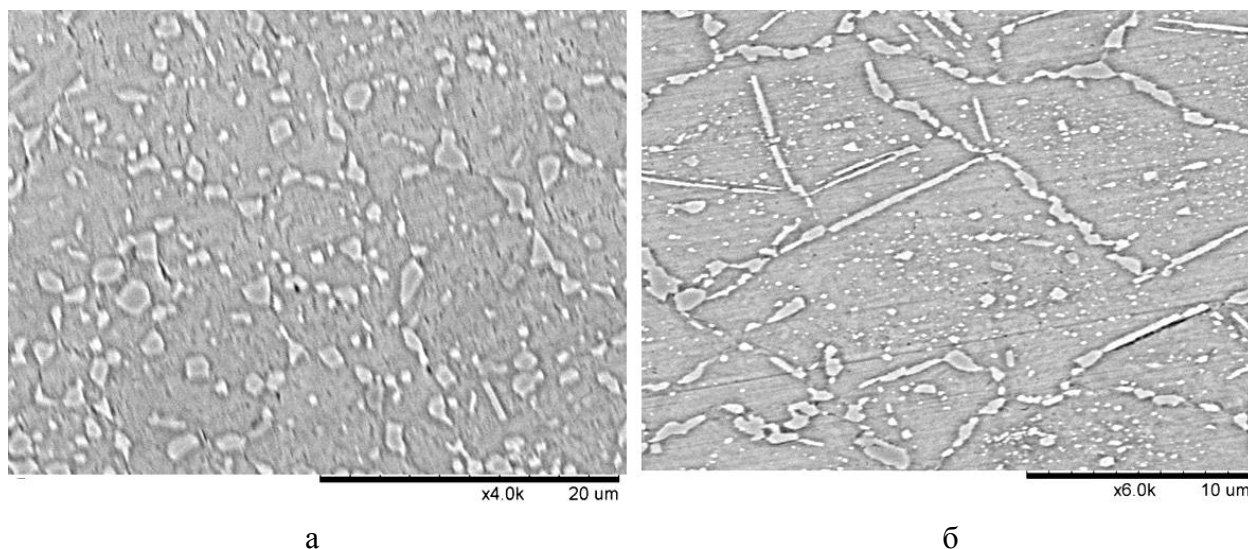


Рисунок 9 – Фотографии микроструктуры образцов, модифицированных фуллеренами (а) и УНТ (б) после горячего прессования

В случае образцов с добавками УНТ, микроструктура представляет собой зерна матрицы размером 20 – 30 мкм и карбиды. В отличие от образцов, модифицированных фуллеренами, в образцах с УНТ карбиды имеют выраженную вытянутую форму (длиной 5 – 15 мкм и шириной 1 – 3 мкм). Внутри зерен также наблюдаются мелкие карбиды с размером менее 0,5 мкм. Объемная доля карбидов в образцах, модифицированных фуллеренами и УНТ, по данным анализа изображения составила $12 \pm 2 \%$ и $11 \pm 2 \%$, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

С помощью РФЭС были получены спектры 1s линий углерода. При анализе формы и положения линии углерода на фотоэлектронных спектрах модифицированных образцов. выявлено присутствие углерода в карбидах различного состава, а также в твердом растворе и свободном состоянии. В случае добавления фуллеренов и УНТ отчетливо проявляются компоненты, смещенные в сторону больших энергий связи относительно стандартного положения линии C1s. Можно предположить, что в рассматриваемом случае небольшое количество углерода (по оценке, основанной на анализе интенсивностей компонент спектра, порядка 1 %) находится в нанодисперсных частицах, что согласуется с литературными данными. Конечно, данный эффект не является обычным и требует дальнейшего изучения.

Измерения плотности образцов, проведенные с помощью гидростатического взвешивания (таблица 2), показали, что компакты имеют высокую плотность, на уровне 94 – 95 % от монолита.

Таблица 2 – Плотность и микротвердость образцов после горячего прессования

Модификатор	$\langle \rho \rangle$, г/см ³	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	η	Микротвердость HV, МПа
Фуллерены	$7,26 \pm 0,07$	7,75	$93,6 \pm 0,9\%$	9310 ± 500
УНТ	$7,38 \pm 0,05$	7,75	$95,2 \pm 0,7\%$	9020 ± 600
Без модификаторов	$7,33 \pm 0,05$	7,80	$94,0 \pm 0,7\%$	7400 ± 800

После компактирования микротвердость образцов (таблица 2) высока и близка к твердости закаленной стали, что в совокупности с данными рентгеноструктурного анализа и атомно-силовой микроскопии еще раз подтверждает наличие в образцах мартенсита. Повышенная твердость образцов стали с добавками модификаторов, по видимому, обусловлена бóльшим содержанием углерода в мартенсите и наличием карбидов Me_{23}C_6 и Me_7C_3 .

Данные рентгеноструктурного анализа образцов после горячей прокатки показали, что образец без добавления углеродных модификаторов после прокатки, также как и до прокатки, состоял из α -фазы и небольшого количества специальных карбидов (MeX). В образцах, модифицированных фуллеренами и УНТ, после прокатки наблюдалось исчезновение карбида Me_7C_3 и образование карбида Me_{23}C_6 , при увеличении общей объемной доли карбида Me_{23}C_6 (таблица 3).

Таблица 3 – Результаты рентгеноструктурного анализа образцов после горячей прокатки

Модификатор	Фаза	Объемная доля, %	Период решетки, нм	$\langle D \rangle$, нм	$\langle e \rangle$, %
Фуллерены	α -Fe	79 \pm 5	0,2880 \pm 0,0002	79 \pm 3	0,4 \pm 0,1
	γ -Fe	10 \pm 2	0,3607 \pm 0,0005	21 \pm 3	0,12 \pm 0,10
	Me_{23}C_6	12 \pm 2	1,060 \pm 0,001	-	-
	MeC	0,6 \pm 0,4	-	-	-
УНТ	α -Fe	79 \pm 5	0,2881 \pm 0,0002	80 \pm 3	0,45 \pm 0,1
	γ -Fe	8 \pm 2	0,3598 \pm 0,0005	23 \pm 3	0,15 \pm 0,10
	Me_{23}C_6	12 \pm 2	1,061 \pm 0,001	-	-
	MeC	0,5 \pm 0,4	-	-	-
Без модификаторов	α -Fe	99,5 \pm 5	0,2877 \pm 0,0002	94 \pm 3	0,4 \pm 0,1
	MeC	0,5 \pm 0,4	-	-	-

Также наблюдается уменьшение ширины линий α -фазы, по сравнению с образцами после прессования, что связано с меньшим содержанием углерода в аустените, благодаря низкой температуре нагрева под прокатку, это проявилось в результате измерения микротвердости (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты определения плотности и микротвердости образцов после горячей прокатки

Модификатор	$\langle \rho \rangle$, г/см ³	$\rho_{\text{теор}}$, г/см ³	η , %	HV, МПа
Фуллерены	7,53 \pm 0,03	7,75	97,1 \pm 0,5	6860 \pm 240
УНТ	7,62 \pm 0,03	7,75	98,2 \pm 0,5	7370 \pm 150
Без модификаторов	7,55 \pm 0,03	7,8	96,8 \pm 0,4	5090 \pm 110

На СЭМ изображениях образцов без углеродных модификаторов микроструктура представляла собой зерна α -фазы размером около 5-10 мкм и специальные карбиды MeX , размером 100 – 300 нм. В образцах с добавками УНТ прокатка привела к «дроблению» пластинчатых выделений и формированию более равноосных карбидов (рисунок 10). На СЭМ изображениях видны зерна α - фазы и карбиды. В случае образцов с углеродными добавками размер зерен α -фазы составил 5 - 10 мкм. Также в случае образцов с добавками УНТ карбиды располагаются как по границам зерен, так и внутри зерен, при этом их размер составлял величину менее 1 мкм. А в случае образцов с добавками фуллеренов карбиды с размером порядка 1 мкм располагались, в основном, по границам зерен.

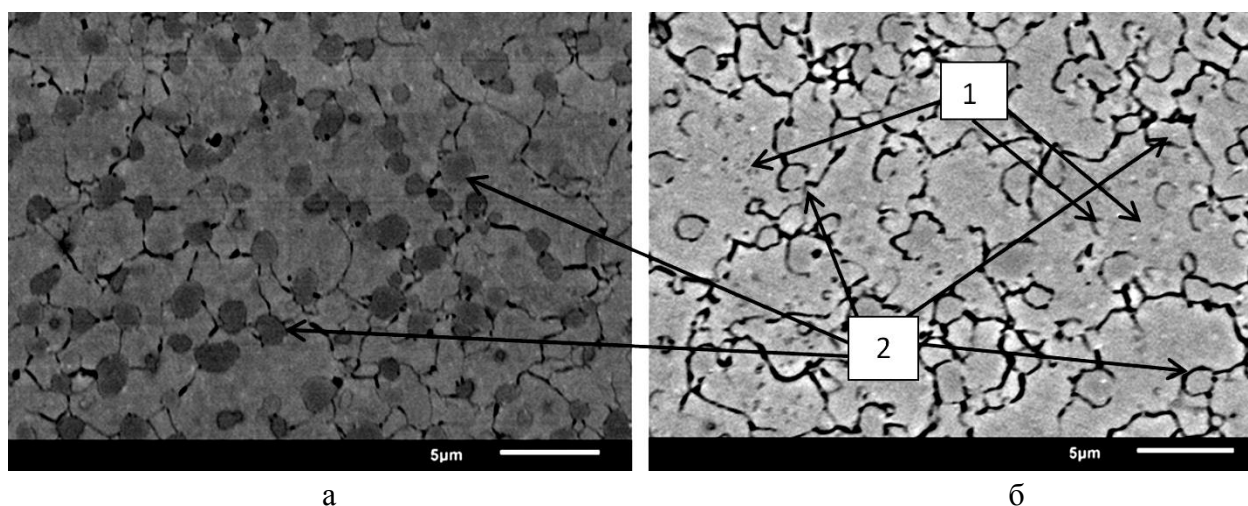


Рисунок 10 – СЭМ изображения образцов с модификаторами после прокатки:
а- с фуллеренами; б- с УНТ; 1- мелкие карбиды внутри зерен; 2- крупные карбиды по границам зерен

Горячая прокатка привела к повышению плотности компактов, что следует из данных таблицы 4. По сравнению с образцами после компактирования увеличение плотности составило в среднем 3-4 % и достигло значений на уровне 97-98 % от монолита. Очевидно, повышение плотности образцов связано с «схлопыванием» пор при прокатке.

Измерения микротвердости показали, что в результате прокатки, по сравнению с образцами после компактирования, микротвердость ниже в среднем на 2000-2500 МПа. Очевидно, это связано с распадом мартенсита, несмотря на то, что доля карбидов после прокатки немного увеличилась.

Ближайшим аналогом по химическому составу к полученной в данной работе модифицированной стали 12Х12М1БФР является Японская инструментальная сталь SKD-11, состав которой приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав стали SKD-11

Химический состав стали SKD-11, масс. %							
C	Si	Mn	Ni	V	Cr	Mo	Fe
1,4-1,6	< 0,6	< 0,4	< 0,1	0,2-0,5	11-15	0,8-1,2	основа

Для стали SKD-11 стандартная термическая обработка (ТО) заключается в закалке с температуры 1020 – 1050 °С и низкого отпуска в интервале температур 320 – 350 °С. Поскольку по химическому составу полученная сталь и сталь SKD-11 близки, то ТО для модифицированной стали 12Х12М1БФР была выбрана на основе ТО, заключающейся в закалке от 1050⁰ С и последующего отпуска.

Для выбора температуры отпуска образцы подвергались закалке и выдержке при температурах от 100 до 700 °С с шагом в 100 °С. При этом были построены зависимости микротвердости образцов от температуры отпуска, которые представлены на рисунке 11. Видно, что микротвердость образцов непрерывно падает при повышении температуры отпуска. В случае образцов без углеродных модификаторов основное падение микротвердости наблюдается в интервале температур 500 – 700 °С. Микротвердость

образцов с добавками фуллеренов и УНТ при всех исследованных температурах отпуска достаточно высокая, но она начинает заметно падать уже при температуре > 300 °С. Однако, при температурах < 400 °С их твердость остается на уровне > 8000 МПа. Падение твердости, очевидно, связано с процессами распада мартенсита. Твердость на уровне 8000 МПа в стали SKD-11 достигается при отпуске на 80-100 градусов ниже. Поэтому есть основания считать, что по сравнению со сталью SKD-11, полученной по традиционной технологии, сталь, модифицированная добавками фуллеренов и УНТ, имеет более высокую теплостойкость.

Поскольку основное падение твердости образцов модифицированной стали начинается при температурах > 400 °С, и при 400 °С ее величина остается достаточно высокой, то для проведения отпуска была выбрана именно температура 400 °С.

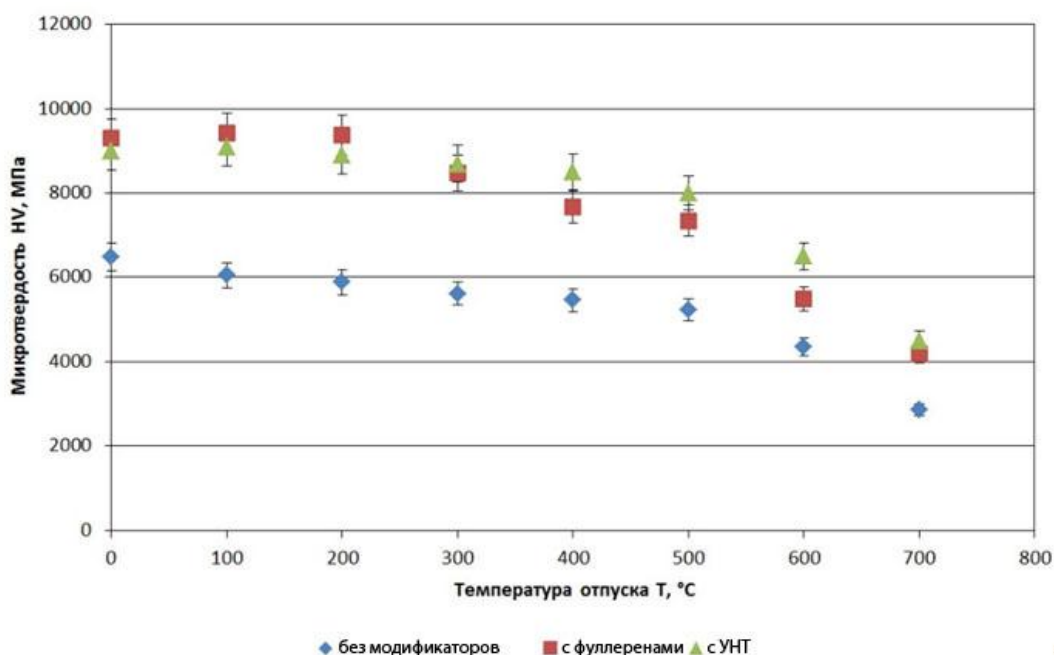


Рисунок 11 – Значения микротвердости образцов в зависимости от температуры отпуска

Образцы, обработанные по выбранному режиму, были исследованы с помощью СЭМ (рисунок 12). На СЭМ изображениях микроструктуры образцов, модифицированных фуллеренами, видны зерна α -фазы, на границах которых располагаются карбиды Me_{23}C_6 размером 0,5-2 мкм. В микроструктуре образцов, модифицированных добавками УНТ, также присутствуют карбиды Me_{23}C_6 размером 1-2 мкм на границах зерен, но одновременно видны дисперсные карбидные частицы размером 100 – 300 нм внутри зерен. Такие дисперсные карбиды практически не обнаруживаются в образцах, модифицированных добавками фуллеренов. Таким образом, отпуск приводит к распаду мартенсита и формированию карбидов различной морфологии. Отметим, что в образцах без добавок углеродных модификаторов микротвердость после отпуска снижается из-за распада мартенсита, но она остается на достаточно высоком уровне, вероятно, за счет наличия специальных карбидов типа MeX .

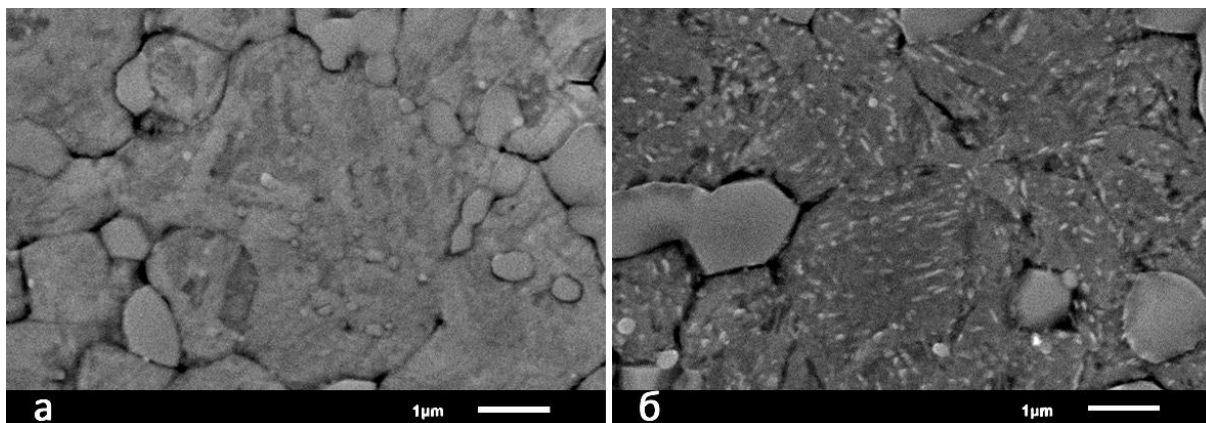


Рисунок 12 – Микроструктура образцов после термической обработки:
а – с фуллеренами, б – с УНТ

- *Исследование механических свойств образцов.*

Для определения механических свойств полученных образцов после ТО были проведены испытания на растяжение и изгиб. На рисунке 13 представлены типичные диаграммы растяжения образцов, модифицированных добавками фуллеренов и УНТ, а также без добавок, а в таблице 6 - результаты обработки диаграмм растяжения и для сравнения свойства стали SKD-11 после стандартной термической обработки.

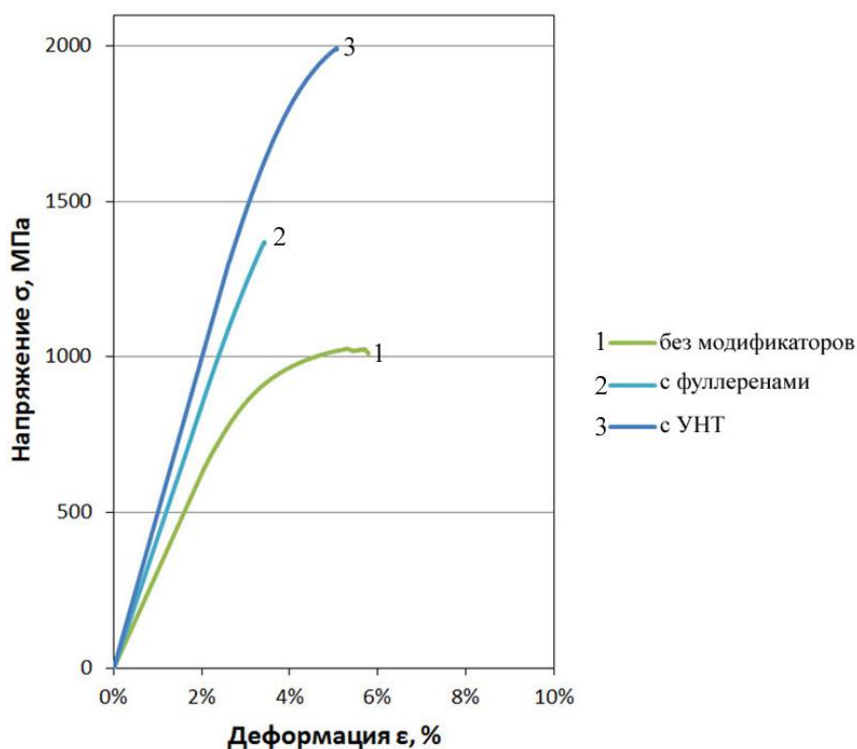


Рисунок 13 – Типичные диаграммы растяжения образцов с добавками фуллеренов, УНТ и без добавок

Таблица 6 – Результаты испытаний на растяжение и свойства стали SKD-11

Модификатор	Условный предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Удлинение после разрушения, %
Фуллерены	1 080-1 110	1 210-1 370	0,2-0,5
УНТ	1 600-1 650	1 910-1 990	0,9-1,1
Без модификаторов	790-850	970-1 030	2,4-2,7
SKD-11	1 900-2 000	2 200-2 300	-

Из данных таблицы 6 следует, что образцы без углеродных модификаторов по сравнению с модифицированными образцами обладали пониженными прочностными характеристиками, но повышенными пластическими. Причем заметно лучшими свойствами (и прочностными, и пластическими) среди модифицированных обладали образцы с добавками УНТ.

На рисунке 14 представлены типичные диаграммы деформации образцов с модифицирующими добавками и без них, а в таблице 7 представлены результаты обработки диаграмм.

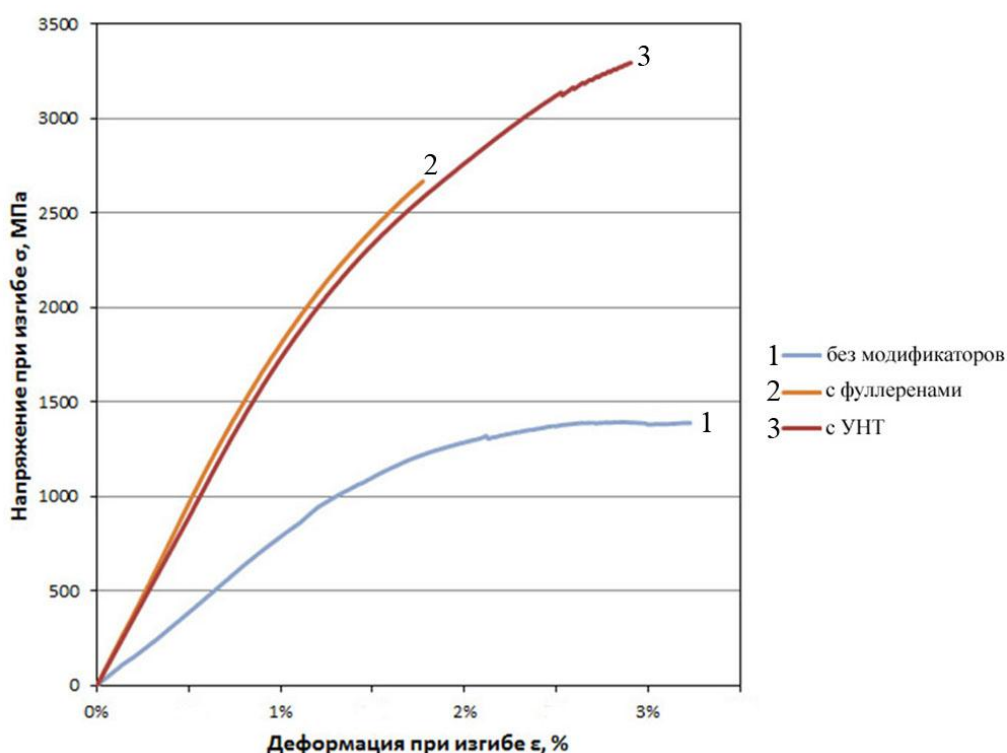


Рисунок 14 – Типичные диаграммы деформации образцов с добавками и без них

Таблица 7 - Результаты испытаний на изгиб

Модификатор	Условный предел текучести (0,05 %) МПа	Максимальное напряжение при изгибе, МПа
Фуллерены	1 640-1 760	2 420-2 670
УНТ	1 750-1 880	2 960-3 140
Без модификаторов	1 250-1 280	1 390-1 440

Сравнивая данные испытаний на растяжение и на изгиб, можно сделать вывод, что они коррелируют между собой. Образцы с добавками фуллеренов и УНТ, обладали повышенными прочностными свойствами, но более низкой пластичностью. Причем образцы, модифицированные добавками УНТ по сравнению с образцами, модифицированными фуллеренами, обладали как более высокими пластическими, так и прочностными свойствами.

Разницу механических свойств можно объяснить различным структурным состоянием образцов. Образцы с добавками фуллеренов и УНТ, содержали значительно большее количество карбидов. Причем различие структурного состояния образцов, с добавками фуллеренов и УНТ, заключалось, в первую очередь, в различной морфологии карбидов, образовавшихся в процессе распада мартенсита.

Выводы

В результате комплексного исследования структурных изменений и свойств высоколегированной стали, полученной в результате высокоэнергетического измельчения стали 12Х12М1БФР с добавками фуллеренов и УНТ и последующего компактирования, а также прокатки и термообработки установлено, что:

1. В результате достаточно длительного высокоэнергетического измельчения (в течение 2,5 ч.) порошка стали 12Х12М1БФР с добавкой 5 % фуллеренов или углеродных нанотрубок, формируются частицы порошка размером порядка 0,1-1 мкм, содержащие α -фазу и карбиды типа Me_7C_3 и Me_3C (при добавлении фуллеренов) и Me_3C (при добавлении углеродных нанотрубок). Размер карбидных частиц и частиц α -фазы - около 10 нм. Установлено, что кинетика процессов формирования карбидов в случае измельчения стали с добавлением фуллеренов и углеродных нанотрубок различна.

2. В результате высокоэнергетического измельчения порошка стали 12Х12М1БФР с добавкой 1 % фуллеренов и углеродных нанотрубок (в течение 4,5 час) структурные изменения в порошке проявляются лишь в появлении на рентгенограммах слабого и широкого гало вблизи линии (110) α -фазы, а также в формировании парамагнитного дублета на мессбауэровском спектре. Наблюдаемые явления можно интерпретировать как начальную стадию взаимодействия компонентов стали с углеродсодержащими добавками.

3. В случае длительного (до 5 ч.) измельчения порошка карбонильного железа с добавкой 1 % фуллеренов и углеродных нанотрубок химического взаимодействия компонентов и фазовых превращений не наблюдается. Это позволяет заключить, что взаимодействие компонентов стали 12Х12М1БФР с углеродсодержащими добавками (фуллеренами или углеродными нанотрубками) в процессе высокоэнергетического измельчения, ведущее к формированию карбидов, обусловлено присутствием в ней легирующих элементов, прежде всего, значительного количества хрома - сильного карбидообразующего элемента.

4. В процессе горячего компактирования порошков, полученных измельчением стали 12Х12М1БФР с добавками фуллеренов и УНТ, а также без добавок, в ней протекает $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращение. Добавка в порошки фуллеренов и УНТ приводит к изменению характера данного превращения. Компакты из порошков, модифицированных добавками фуллеренов и УНТ, содержат мартенсит, аустенит и карбиды Me_{23}C_6 и Me_7C_3 . В компакте из порошка стали без углеродных добавок аустенит не обнаружен. Причем добавление

фуллеренов и углеродных нанотрубок приводит к формированию в модифицированных образцах ламелей мартенсита с поперечным размером 40 – 60 нм, карбидов Me_{23}C_6 и Me_7C_3 . Морфология карбидных частиц зависит от типа модифицирующей углеродной добавки.

5. Горячая прокатка позволяет получить образцы с плотностью на уровне 97-98 % от теоретической, а также в случае образцов, модифицированных углеродными добавками, приводит к распаду аустенита и растворению карбидов Me_7C_3 . Микроструктура модифицированных образцов после прокатки зависит от типа углеродной добавки.

6. Нагрев под закалку образцов приводит к частичному растворению карбидов и формированию более высокоуглеродистого мартенсита, что ведет к росту микротвердости образцов. При этом микротвердость закаленных образцов, модифицированных добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок, в среднем выше на 2 000 МПа, чем для образцов без добавок. Последующий отпуск приводит к распаду мартенсита и формированию сорбита отпуска. Причем карбиды имеют размер около 1 мкм и располагаются по границам зерен при модифицировании стали добавками фуллеренов, а в случае стали, модифицированной добавками УНТ, наряду с карбидными частицами на границах зерен обнаруживаются и более дисперсные карбиды размером 100 – 300 нм внутри зерен.

7. Испытания на растяжения и трехточечный изгиб показали, что образцы, модифицированные фуллеренами и углеродными нанотрубками, имеют более высокие прочностные свойства (более чем на 20 %), но меньшую пластичность (в 2 – 4 раза), чем образцы без модификаторов. Прочность и пластичность образцов, модифицированных углеродными нанотрубками, заметно выше, чем у образцов, модифицированных фуллеренами, что связано с особенностями их структуры.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Исследование структурных превращений в стали 12Х12М1БФР при высокоэнергетическом измельчении с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок / Глебов В.А., Попова О.И., Бакулина А.С., Чуканов А.П., Ягодкин Ю.Д., Щетинин И.В. // Металловедение и термическая обработка металлов, 2009, № 12, с.3-6

2. Глебов В.А., Бакулина А.С., Ефремов И.В., Щетинин И.В. и др. Исследование структуры стали 12Х12М1БФР, модифицированной добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок // Металловедение и термическая обработка металлов, 2010, № 7, с.30-34

3. Ягодкин Ю.Д., Щетинин, Булатов Т.А. Исследование структурных превращений, протекающих в процессы высокоэнергетического измельчения и компактирования стали 12Х12М1БФР с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок //Тез. докладов VII Российской ежегодной конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, 8-11 ноября 2010 г., ИМЕТ РАН, 2010, с. 359

4. Исследование структурных превращений, протекающих в процессе высокоэнергетического измельчения и компактирования порошка стали 12Х12М1БФР с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок /Глебов В.А., Бакулина А.С., Ягодкин Ю.Д., Щетинин И.В. // Сборник тезисов III Международной конференция с элементами

научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 4-8 октября, 2010, с. 468

5. Абрамов Н.Н., Бакулина А.С., Щетинин И.В. Исследование структурных превращений, протекающих в процессе высокоэнергетического измельчения и компактирования порошка стали 12Х12М1БФР с добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок //Тез. докладов 64-х Дней науки студентов МИСиС, Москва 14-23 апреля 2009, МИСиС, 2009 с 432.

6. Абрамов Н.Н., Щетинин И.В., Ягодкин Ю.Д. Изучение структуры и свойств стали 12Х12М1БФР, модифицированной добавками фуллеренов и углеродных нанотрубок // Тез. докладов 65-х Дней науки студентов МИСиС, Москва 14-24 апреля 2008, МИСиС, 2010 с. 260-261.

7. V.A. Glebov, I.V. Shchetinin, Yu.D. Yagodkin. Research of structural transformation in chromium-molybdenum steel modified of additives of fullerenes and carbon nanotubes during high-energy milling and hot pressing// XVIII International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Book of abstracts, Gijon, 2011, p 185.

8. Structure and Mechanical Properties of Chrome Molybdenum Steel Modified by Fullerenes and Carbon Nanotubes Additives / Shchetinin I.V., Yagodkin Yu.D., Glebov V.A., Glebov A.V // 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM 2012), Moscow, Russia, 18-22 June 2012. Book of Abstracts-2012, p.295

9. Structure and Properties of Chrome Molybdenum Steel Modified by Fullerenes and Carbon Nanotubes Additives / Shchetinin I.V., Yagodkin Yu.D., Glebov V.A., Glebov A.V // 11 International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2012), Rhodes, Greece, 26-31 august 2012, Book of abstracts 2012