

УДК 620.175.2:669.15

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ Si-Mn - СТАЛЕЙ

БОЛЬШАКОВ В. И. <sup>1</sup>, *д.т.н., проф.*,

КАЛИНИН А.В. <sup>2</sup>, *к.т.н., доц.*

<sup>1</sup> кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение (ГВУЗ) «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры» (ПГАСА), ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (0562) 47-59-51, e-mail: lab120@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0002-2624-4666

<sup>2</sup> кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение (ГВУЗ) «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры» (ПГАСА), ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (066) 305-64-51, e-mail: kalinin.duep@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-3597-158X

**Аннотация.** *Цель.* Изучение влияния тугоплавких нанодисперсных частиц Ti(CN) на структурообразование модифицированных Si-Mn-сталей. *Методика.* Методом плазмохимического синтеза получены нанодисперсные порошковые композиции Ti(CN) фракцией до 100 нм. Рассчитана удельная поверхность порошковых композиций. При изучении структуры и размерных параметров наноконпозиций применены современные методы электронной микроскопии и термодинамического анализа. *Результаты.* Проведен аналитический обзор состояния проблемы получения конструкционных материалов, содержащих нанодисперсные композиции. Рассчитаны размеры порошков Ti(CN), их удельная поверхность и удельная поверхностная энергия. Определен оптимальный размер наночастиц. Проведены термодинамические расчеты изменения свободной и поверхностной энергии системы. Определено оптимальное число наночастиц Ti(CN) размером 20..40 нм, являющихся центрами кристаллизации расплава. *Научная новизна.* Предложено и теоретически обосновано применение нанодисперсных композиций Ti(CN) размером 20..40 нм в качестве модификаторов стали 16ГС. Установлены условия термодинамической устойчивости системы «наночастица-металл». *Практическая значимость.* Определено оптимальное количество нанодисперсного модификатора Ti(CN) для обработки стали 16ГС - 0,10% мас. Достигнуто измельчение зерна отливок в 2,0-3,5 раз. Разработана технологическая инструкция по модифицированию Si-Mn-сталей наноконпозициями для опытно - промышленного опробования на металлургических предприятиях.

*Ключевые слова:* Нанодисперсный модификатор, сталь, удельная поверхность, поверхностная энергия частиц, структура.

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ НАНОМОДИФІКОВАНИХ Si-Mn - СТАЛЕЙ

БОЛЬШАКОВ В. І. <sup>1</sup>, *д.т.н., проф.*,

КАЛІНІН О.В. <sup>2</sup>, *к.т.н., доц.*

<sup>1</sup> кафедра матеріалознавства і обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад (ДВНЗ) «Придніпровська державна академія будівництва і архітектури» (ПДАБА), вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (056)-745-23-72, e-mail: bolshakov@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-0790-6473

<sup>2</sup> кафедра матеріалознавства і обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад (ДВНЗ) «Придніпровська державна академія будівництва і архітектури» (ПДАБА), вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (066) 305-64-51, e-mail: kalinin.duep@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-3597-158X

**Анотація.** *Мета.* Вивчення впливу тугоплавких нанодисперсних часток Ti(CN) на структуроутворення модифікованих Si-Mn-сталей. *Методика.* Методом плазмохімічного синтезу отримані нанодисперсні порошкові композиції Ti(CN) фракцією до 100 нм. Розрахована питома поверхня порошкових композицій. При вивченні структури і параметрів наноконпозицій, застосовані сучасні методи електронної мікроскопії та термодинамічного аналізу. *Результати.* Проведено аналітичний огляд стану проблеми отримання конструкційних матеріалів, що містять нанодисперсні композиції. Розраховані розміри порошків Ti(CN), їх питома поверхня і питома поверхнева енергія. Визначено оптимальний розмір наночастинок. Проведено термодинамічні розрахунки зміни вільної і поверхневої енергії системи. Визначено оптимальне число наночастинок Ti(CN) розміром 20..40 нм, які є центрами кристалізації розплаву. *Наукова новизна.* Запропоновано і теоретично обґрунтовано застосування нанодисперсних композицій Ti(CN) розміром 20..40 нм в якості модифікаторів сталі 16ГС. Встановлено умови термодинамічної стійкості системи «наночастинка-металл». *Практична значимість.* Встановлено оптимальну кількість нанодисперсного модифікатора Ti(CN) для обробки сталі 16ГС- 0,10% мас. Досягнуто подрібнення зерна виливків в 2,0-3,5 раз. Розроблена технологічна інструкція по модифікуванню Si-Mn-сталей наноконпозиціями для дослідно-промислового опробування на металургійних підприємствах.

*Ключові слова:* Нанодисперсний модифікатор, сталь, питома поверхня, поверхнева енергія частинок, структура.

## STRUCTURAL FEATURES OF NANOMODIFIED Si-Mn - STEELS

BOLSHAKOV V.I. <sup>1</sup>, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,  
KALININ A.V. <sup>2</sup>, *Ph. D., Assos.prof.*,

<sup>1</sup> The department of materials science and materials processing, SINE «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», St. Chernyshevsky, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, tel. +38 (056)-745-23-72, e-mail: bolshakov@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0003-0790-6473

<sup>2</sup> The department of materials science and materials processing, SINE «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», St. Chernyshevsky, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, tel. +38 (066) 305-64-51, e-mail: kalinin.duep@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-3597-158X

**Annotation. Purpose.** Studying the behavior of the impact of nano-dispersed refractory particles Ti(CN) on the structure of the modified Si-Mn - steels. **Methodology.** Plasma-chemical synthesis method was nanoparticulate powder composites Ti(CN) fraction under 100 nm. Calculated specific surface area of the powder compositions in the study of the structure and size parameters of nanocomposites, applied modern methods of electron microscopy, thermodynamic analysis. **Results.** An analytical review of the problem of receiving construction materials containing nanosized composites. Calculate the size of Ti(CN) powders, their specific surface area and specific surface energy. Definitely the optimal size on the nanoparticles. Thermodynamic calculations of change in the free energy of the system and the surface. The optimal number of nanoparticle Ti(CN) size 20.40 nm are centers of melt by crystallization. **Originality.** Proposed and theoretically justified the use of nanodispersed composition Ti(CN) 20.40 nm size as modifiers steel 16ГC. The conditions of thermodynamic stability of the system «nanoparticle metal». **Practical value.** The optimal amount of nanosized modified Ti(CN) for the treatment of steel 16ГC - 0,10% by weight. Grinding grain castings reaches 2-3,5 times. The technological instructions for modifying Si-Mn-steels nanocomposite for experimental-industrial testing at metallurgical plants.

*Keywords:* Nano-dispersed modifier, steel, specific surface area, surface energy of particles, structure.

### Введение

Область изучения нанодисперсных материалов является наиболее быстроразвивающейся в современном материаловедении, поскольку получение тонкодисперсных структур способствует улучшению свойств конструкционных сталей.

В настоящее время развитие нанотехнологий основано на использовании физико-химических и поверхностных свойств порошковых материалов [1]. К числу основных причин появления особых поверхностных свойств наноматериалов и наносистем относятся высокая удельная поверхность [2, 3] и связанная с ней высокая энергетическая активность наночастиц [4], а также значительная роль размерных эффектов, проявляющаяся как в индивидуальных наночастицах, так и в наносистемах. Все это находит отражение в механизмах упорядочения наноматериалов, связанных с закономерностями изменения их структуры и физико-механических свойств материалов [5].

Получение новых наноматериалов неразрывно связано с развитием нанотехнологий, которые обеспечивают решение следующих задач: получение материалов с заданной структурой и свойствами, исследование особенностей поверхностных свойств и структуры нанодисперсных композиций, способствующих упрочнению конструкционных материалов [4-6].

### Цель

Изучение влияния тугоплавких нанодисперсных композиций на процессы структурообразования кристаллизацию модифицированных Si-Mn – сталей.

### Методика

Методом плазмохимического синтеза получены нанодисперсные порошковые композиции Ti(CN) фракцией до 100 нм. Рассчитана удельная поверхность порошковых композиций. При изучении структуры и размерных параметров наноконпозиций применены современные методы световой и электронной микроскопии, термодинамического анализа.

### Результаты и их обсуждение

Получение нанодисперсных соединений (Ti(CN), TiC, SiC, Mo<sub>2</sub>C, WC и др.) методом плазмохимического синтеза обусловлено высокими скоростями объемной конденсации газоплазменного потока, что уже на стадии формирования приводит к нестабильному состоянию нанодисперсных частиц [7]:

- в частицах нанодисперсных порошков меньше параметры кристаллической решетки по сравнению с массивными образованиями того же состава;
- имеют место различные виды аморфных образований;
- наблюдается уменьшение параметров решетки от центра к поверхности вследствие максимального сжатия поверхностного слоя, что вызывает неоднородное распределение компонентов и фаз по радиусу частицы.

Дисперсность наночастиц в значительной степени определяет свойства нанодисперсной системы и количественно характеризуется линейными размерами и удельной поверхностью частиц. Удельная поверхность  $S_{уд}$  выражается уравнением:

$$S_{y0} = S_{1-2} / \gamma W, \quad (1)$$

где  $S_{1-2}$  – межфазная поверхность между частицами 1 и средой 2;

$\gamma$  – плотность нанодисперсного соединения;

$V$  – объем нанодисперсной системы.

На рис.1 (кривые 1–3) показано изменение удельной поверхности при уменьшении размера частиц от грубодисперсных систем (более  $10^5$  нм) до систем молекулярной степени дисперсности (менее 10 нм). Кривые 1–3 имеют вид гипербол. В области грубодисперсных систем, кривые асимптотически приближаются к оси абсцисс. В области нанодисперсной системы (НДС) кривые резко поднимаются. Благодаря большой удельной поверхности нанодисперсных систем для них огромное значение имеют адсорбция и вообще поверхностные явления, в то время как поведение грубодисперсных и молекулярных систем определяется в основном объемными свойствами [7-9].

Кривая 4 (рис.1) характеризует зависимость величины поверхностной энергии (ПЭ) от дисперсности частиц. Видно, что с увеличением дисперсности ПЭ в области нанодисперсной системы возрастает. Резкое увеличение удельной поверхностной энергии при переходе частиц в нанодисперсное состояние и изменение термодинамических условий фазовых равновесий приводит к появлению в нанодисперсных системах таких явлений, как высокотемпературная сверхпроводимость, суперпарамагнитное состояние,

происходит смещение температур фазовых превращений [9].

Однако данные о величине ПЭ в нанодисперсных системах противоречивы [10–12], особенно при размере частиц менее 20–50 нм. Учитывая, что поверхностные явления имеют большое значение при формировании центров кристаллизации в Fe-C расплавах, модифицированных тугоплавкими наносоединениями, был произведен расчет удельной поверхностной энергии для нанодисперсных систем с частицами размером менее 50 нм.

Установлено, что интенсивное снижение ПЭ начинается при уменьшении размера частиц менее 20 нм, поэтому в основной области нанодисперсного диапазона (20-100 нм) удельная ПЭ имеет максимальное значение и частицы обладают высокой адсорбционной способностью к формированию центров кристаллизации в Fe-C расплавах.

В работе исследовали процесс структурообразования Si-Mn-стали 16ГС, модифицированной нанодисперсными тугоплавкими композициями на основе карбонитрида титана Ti(CN).

Наночастицы, соразмерные с центрами кристаллизации, обладают высокой адсорбционной способностью и поэтому зарождение при кристаллизации первичной фазы (в данном случае оболочки) на их поверхности имеют высокую вероятность. Образование (частица–оболочка–расплав) будет устойчиво, так как свободная энергия  $\Delta F$  этой системы уменьшается.

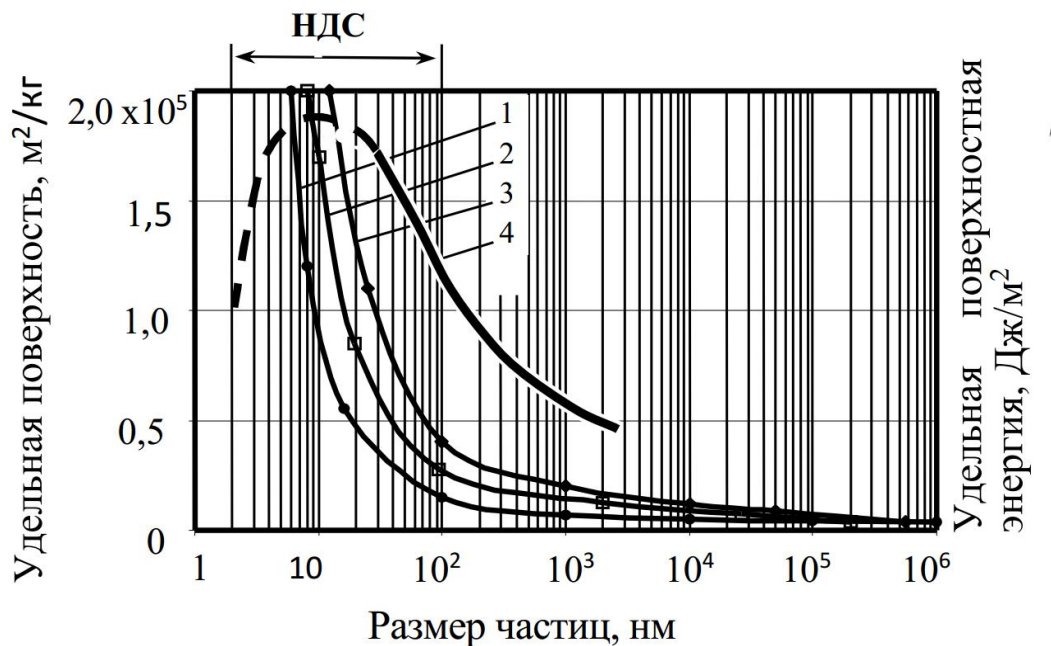


Рис. 1. Влияние размера частиц на величину удельной поверхности (1 – WC; 2 – TiCN; 3 – SiC) и удельную поверхностную энергию (4) / Effect of particle size on the specific surface area (1 - WC; 2 - TiCN; 3 - SiC), and a specific surface energy

При наличии в расплаве тугоплавкой наночастицы образование твердой оболочки первичной фазы на её поверхности будет таким же, как и при образовании центра новой фазы. Изменение общей свободной энергии  $\Delta F$  зависит от суммы изменений объемной и поверхностной свободных энергий:

$$\Delta F = \Sigma \Delta F_v + \Sigma \Delta F_s, \quad (2)$$

где  $\Delta F_v$  и  $\Delta F_s$  – изменение объемной и поверхностной свободной энергии системы.

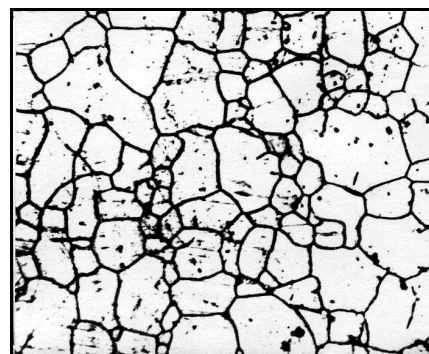
Однако зарождение первичной фазы на имеющихся в расплаве наночастицах облегчено и идет с уменьшением суммарной свободной энергии (скрытой теплоты кристаллизации) за счет изменения соотношения объемной и поверхностной свободных энергий, в то время как образование зародыша в немодифицированном расплаве требует затрат энергии и становится термодинамически невыгодным (идет с поглощением свободной энергии). Наличие большой удельной поверхности наночастицы делает процесс зарождения твердой фазы на их поверхности термодинамически выгодным при отсутствии у таких образований тенденции к распаду. Такие участки твердой фазы при охлаждении расплава до температуры кристаллизации выигрывают в конкурентной борьбе у спонтанно или гетерогенно возникших зародышей. Размеры дендритов в отливке из модифицированной стали определяются количеством наночастиц: чем их больше, тем дендриты дисперснее.

Таким образом, роль нанодисперсных частиц сводится к созданию в расплаве дополнительно искусственных центров кристаллизации. Для этого они должны быть соразмерны с критическими зародышами и их должно быть достаточное количество при массовом вводе для получения в отливке мелкодисперсной структуры.

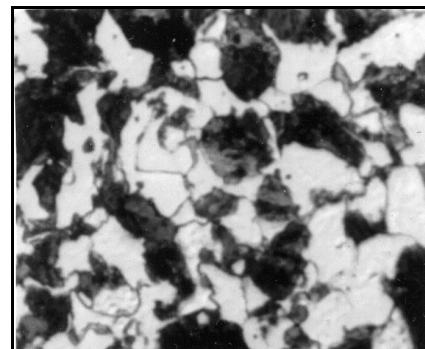
Теоретические и экспериментальные исследования показали, что для достижения в отливке тонкодисперсной структуры необходимо, чтобы в расплаве было не менее  $10^5 \dots 10^8$  шт/см<sup>3</sup> центров кристаллизации размером 20...40 нм, что соответствует 0,08... 0,15% введенного нанодисперсного таблетированного модификатора на основе Ti(CN). На рис.2 приведена микроструктура исходной и наномодифицированной стали 16ГС.

Видно, что наномодифицированная сталь 16ГС после нормализации характеризуются более мелким (в 2,0...3,5 раза) аустенитным зерном и более дисперсной однородной феррито-перлитной структурой.

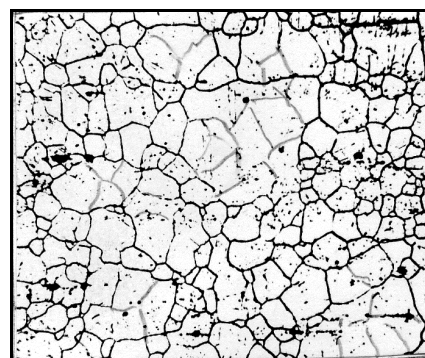
Полученные результаты использованы при разработке технологических рекомендаций и инструкции по наномодифицированию кремниймарганцовистых сталей тугоплавкими наноконпозициями на основе карбонитрида титана.



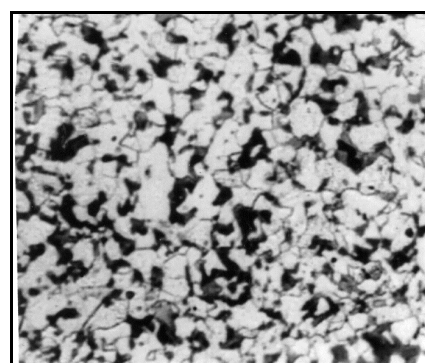
а)



б)



в)



г)

Рис. 2. Структура аустенитных зерен и перлитных колоний в исходной (а, б) и наномодифицированной (в, г) кремнемарганцовистой стали 16ГС после нормализации,  $\times 100$  / Fig. 2. The structure of austenite grains and pearlite colonies in the original (a and b) nano-modified, and (c, d) kremenmargantsovistoy steel 16GS after normalization,  $\times 100$

### Научная новизна

Предложено и теоретически обосновано применение нанодispersных композиций Ti(CN) размером 20...40 нм в качестве модификаторов стали 16ГС.

Установлены условия термодинамической устойчивости системы «наночастица – металл», при которых наночастицы являются центрами кристаллизации.

### Практическая значимость

Определено оптимальное количество нанодispersного модификатора Ti(CN) для обработки стали 16ГС в количестве 0,10% мас. Достигнуто измельчение зерна в стали в результате модифицирования в 2,0...3,5 раза. Разработана технологическая инструкция по модифицированию Si-Mn- стадей нанокomпозициями для опытно-промышленного опробования на металлургических предприятиях.

### Выводы

1. Проведен аналитический обзор состояния проблемы получения конструкционных сталей, содержащих нанодispersные композиции. Рассчитаны размеры порошков Ti(CN), их удельная поверхность и удельная поверхностная энергия. Установлены условия термодинамической устойчивости системы, при которых наночастицы являются центрами кристаллизации.

2. Определено оптимальное количество нанодispersного модификатора Ti(CN) для обработки стали 16ГС в количестве 0,1% мас. Достигнуто измельчение зерна в стали 16ГС в результате наномодифицирования в 2,0...3,5 раза.

3. Разработана технологическая инструкция по модифицированию Si-Mn стадей нанокomпозициями для опытно-промышленного опробования на металлургических предприятиях.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Борисенко В.Е. Наноматериалы и нанотехнологии / В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко – Минск: изд. центр БРУ, 2008. – 375 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев – М.: Физматлит, 2005. – 426 с.
3. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
4. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию / Ю.И. Головин. М.: Машиностроение, 2003. – 112 с.
5. Большаков В.И. Структурная теория упрочнения конструкционных сталей и других материалов / В.И. Большаков, Л.И. Тушинский – Днепропетровск: изд. Свидлер, 2010 – 471 с.
6. Большаков В.И. Углеродсодержащие наноструктурированные композиционные электрохимические покрытия конструкционного и функционального назначения / В.И. Большаков, В.Е. Ваганов // Вестник ПГАСА-2014.- №10(199) – С.36 -44.
7. Петров Ю.И. О некоторых особенностях приготовления наномалых частиц неорганических соединений методом газового испарения / Ю.И. Петров, Э.А. Шафановский // Изв. РАН. Сер. физич. 2000. Т. 64. №8. С. 1548–1557.
8. Сутугин А.Г. Кинетика образования малых частиц при объемной конденсации / А.Г. Сутугин // Физикохимия дисперсных систем: Сб. трудов Ин-та металлургии им. А.А. Байкова. – М.: Наука, 1987. – С.15–21.
9. Григорьева Л.К. Малые металлические частицы в физике и химии / Л.К. Григорьева, Э.Л. Начев, С.П. Чижик // Природа. – 1988. - №6. – С.5–11.
10. Goldstein J. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Third edition. / J. Goldstein, D.F. Newbury, D.C. Joy et al- Dordrecht: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. – 586 p.
11. Калинин В.Т. Теплофизические процессы в нанодispersных системах, синтезированных плазмохимическим методом / В.Т. Калинин // Зб. наукових праць “Системні технології. – Днепропетровск: ДНВП “Системні технології” НметАУ. – 2001. - №3. – С.11–23.
12. Гладких Н.Т. Определение поверхностной энергии твердых тел по температуре плавления дисперсных частиц / Н.Т. Гладких, В.И. Хотякова // Украинский физический журнал. – 1971. - №9. – т.16. – 1429–1436.
13. Prato M. Fullerene chemistry for materials science applications / M. Prato // J. Mater. Chem., 1997, 7 (7). P. 1097–1109.
14. Shirinyan A.S., Gusak A.M., Desre P.I. // Metastable and Nanocrystalline Mater. – 2000. – N7. – p.17–25.

### REFERENCES

1. Borisenko V.E. *Nanomaterialy i nanotehnologii* [Nanomaterials and Nanotechnology] / V.E. Borisenko, N.K. Tolochko – Minsk center BRU, 2008. – 375 p.
2. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology] / A.I. Gusev -M.: FIZMATLIT 2005. – 426 p.
3. Gusev A.I. *Nanokristallicheskie materialy: metody poluchenija i svojstva* [Nanocrystalline materials: methods and properties] / A.I. Gusev - Ekaterinburg, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, 1998. - 200 p.

4. Golovin Y.I. *Vvedenie v nanotekhnologiju* [Introduction to Nanotechnology] / Y.I. Golovin. M.: Engineering, 2003. - 112 p.
5. Bolshakov V.I. *Strukturnaja teorija uprochnenija konstrukcionnyh stalej i drugih materialov* [Structural theory of hardening of structural steels and other materials] / V.I. Bolshakov, L.I. Tushinsky - Dnepropetrovsk: Vol. Svidler, 2010 - 471 p.
6. Bolshakov V.I. *Uglerodsoderzhashhie nanostrukturirovannye kompozicionnye jelektrohimicheskie pokrytija konstrukcionnogo i funkcional'nogo naznachenija* [Carbonaceous nanostructured composite electrochemical coating structural and function] / V.I. Bolshakov, V.E. Vaganov // Herald PGASA-2014.- №10 (199) - P.36 -44.
7. Petrov Yu.I. O nekotoryh osobennostjah prigotovlenija nanomalyh chastic neorganicheskih soedinenij metodom gazovogo isparenija [Some features of the preparation of nano-fine particles of inorganic compounds by gas evaporation] / Y.I. Petrov, E.A. Shafanovsky // Math. Russian Academy of Sciences. Ser. Fiz. 2000. T. 64. №8. Pp 1548-1557.
8. Sutugin A.G. *Kinetika obrazovanija malyh chastic pri obemnoj kondensacii* [Kinetics of small particles at a volume of condensation] / A.G. Sutugin // Physical chemistry of disperse systems: Coll. works of the Institute of Metallurgy. A.A. Baykova. - M.: Nauka, 1987. - S.15-21.
9. Grigoriev L.K. *Malye metallicheskie chasticy v fizike i himii* [Small metal particles in physics and chemistry] / L.K. Grigorieva, E.L. Nachev, S.P. Chigik // Nature. - 1988. - №6. - S.5-11.
10. Goldstein J. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Third edition. / J. Goldstein, D.F. Newbury, D.C. Joy et al- Dordrecht: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. – 586 p.
11. Kalinin V.T. *Teplofizicheskie processy v nanodispersnyh sistemah, sintezirovannyh plazmohimicheskim metodom* [Thermal processes in disperse systems, plasma-chemical synthesis method] / V.T. Kalinin // ST. Naukova Prace "Sistemni tehnologii". - Dnepropetrovsk: DNVP "Sistemni tehnologii" NMetAU. - 2001. - №3. - S.11-23.
12. Smooth N.T. *Opredelenie poverhnostnoj jenergii tverdyh tel po temperature plavljenija dispersnyh chastic* [Determination of surface energy of solids at the melting temperature of the dispersed particles] / N.T. Smooth, V.I. Hotyakova // Ukrainian Journal of Physics. - 1971. - №9. - T.16. - 1429-1436.
13. Prato M. *Himija fullarena dlja materialov nauchnyh prilozhenij* [Fullerene chemistry for materials science applications] / M. Prato // J. Mater. Chem., 1997, 7 (7). P. 1097–1109.
14. Shirinyan A.S., Gusak A.M., Desre P.I. // *Metastabil'nye i nanokristallicheskie materialy* [Metastable and Nanocrystalline Mater]. – 2000. – N7. – p.17–25.

*Стаття рекомендована до публікації д-ром. техн. наук, проф. Е. А. Джуром (Україна), д-ром. техн. наук, проф. Д. В. Лаухіним (Україна)*