

УДК 620.175.2:669.15

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ СТАЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

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 «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепр, 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 «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры» (ПГАСА), ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепр, Украина, тел. +38 (066) 305-64-51, e-mail: kalinin.duep@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-3597-158X

**Анотация. Цель.** Изучение особенностей структурообразования и повышения комплекса механических свойств конструкционных сталей, модифицированных тугоплавкими наноконпозициями карбидного и карбонитридного класса. **Методика.** Нанодисперсные порошки (Ti(C,N), TiC, TiN, SiC) фракции 50..100 нм получали на установках плазмохимического синтеза. Проведены лабораторные и опытные промышленные плавки низколегированных сталей 09Г2 и 09Г2С. Брикет модификатора размером Ø30×10 мм вводили под струю жидкого металла в количестве 0,1..0,2 % от массы расплава. **Результаты.** Приведено изменение свободной энергии системы в зависимости от радиуса зародыша аустенита. Рассчитаны критические радиусы зародышей аустенита при кристаллизации сталей. Установлен оптимальный диапазон размера зародышей аустенита при переохлаждении от 10 до 40°С. Рентгеноспектральным анализом доказано существование включений Ti(C,N). В модифицированных заготовках достигнуто повышение прочностных свойств на 19...33%, пластических свойств – на 11...17%, ударной вязкости на 31...39%. **Научная новизна.** Установлены термодинамические условия кристаллизации стального расплава, содержащего наночастицы модификаторов. Произведен расчет размера критических зародышей аустенита, составляющие от 45 до 12 нм. **Практическая значимость.** Полученные результаты использованы для повышения механических и эксплуатационных свойств строительных конструкций.

*Ключевые слова:* наномодификатор, сталь, структура, кристаллизация, аустенит, механические свойства.

## СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НИЗКОЛЕГОВАНИХ БУДІВЕЛЬНИХ СТАЛЕЙ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОДИСПЕРСНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ

БОЛЬШАКОВ В. И.<sup>1</sup> д.т.н., проф.,  
КАЛИНИН О. В.<sup>2</sup>, к.т.н., доц.

<sup>1</sup> кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-59-51, e-mail: lab120@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0002-2624-4666

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

**Анотація. Мета.** Вивчення особливостей структуроутворення і підвищення комплексу механічних властивостей конструкційних сталей з добавками тугоплавких наноконпозицій карбідного і карбонітридного класу. **Методика.** Нанодисперсні порошки (Ti (C, N), TiC, TiN, SiC) фракції 50..100 нм отримували на установках плазмохімічного синтезу. Проведено лабораторні та досвідчені промислові плавки низьколегованих сталей 09Г2 і 09Г2С. Брикет модификатора розміром Ø30 × 10 мм вводили під струмінь рідкого металу в кількості 0,1..0,2% від маси розплаву. **Результати.** Наведена зміна вільної енергії системи в залежності від радіуса зародка аустеніту. Розраховані критичні радіуси зародків аустеніту при кристалізації Si-Mn-сталей. Встановлено оптимальний діапазон розміру зародків аустеніту при переохолодженні від 10 до 40°С. Рентгеноспектральним аналізом доведено існування включень Ti (C, N). В модифікованих заготовках досягнуто підвищення міцності властивостей на 19...33%, пластичних властивостей на 11...17%, ударної в'язкості на 31...39%. **Наукова новизна.** Встановлено термодинамічні умови кристалізації сталевого розплаву, який містить наночастки модифікаторів. Зроблено розрахунок розміру критичних зародків аустеніту від 45 до 12 нм. **Практична значимість.** Отримані результати використані для підвищення механічних і експлуатаційних властивостей будівельних конструкцій.

*Ключові слова:* наномодифікатори, сталь, структура, кристалізація, аустеніт, механічні властивості.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF LOW-ALLOY CONSTRUCTION STEELS MODIFIED BY NANODISPERSED COMPOSITIONS

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

**Annotation. Purpose.** The study of structure formation and improvement of the complex mechanical properties of structural steels, modified nanocomposite refractory carbide and carbonitride class. **Methodology.** Nanoparticle powders (Ti (C, N), TiC, TiN, SiC) fraction obtained 50..100 nm plasmochemical synthesis in plants. Laboratory and experimental industrial smelting low alloy steels 09G2 and 09G2S. Briquettes modifier size  $\varnothing 30 \times 10$  mm were introduced under a stream of liquid metal in an amount 0,1..0,2% of melt weight. **Results.** It shows the change in free energy of the system depending on the radius of the embryo austenite. The critical radius of a nucleus in the crystallization of austenite steels. The optimal size range embryos at overcooling austenite from 10 to 40 ° C. X-ray analysis proved the existence of inclusions Ti (C, N). The modified performs increase strength properties to 19 ... 33%, plastic properties to 11 ... 17%, impact strength to 31 ... 39%. **Originality.** Crystallization set thermodynamic conditions of the steel melt containing nanoparticles modifiers. The calculation of the size of the austenite critical nuclei of between 45 to 12 nm. **Practical value.** The results are used to improve the mechanical properties and performance of building structures.

*Keywords:* nanomodifier, steel, structure, crystallization, austenite, mechanical properties

### Введение

Низколегированные стали используются в строительных сооружениях, магистральных трубопроводах, подъемных кранах, высотных конструкциях, которые длительное время при эксплуатации должны выдерживать статические, динамические и переменные нагрузки, обладать высокой прочностью, сопротивлением хрупкому разрушению, трещиностойкостью, а также долговечностью и надежностью [1, 2]. Эффективным путем создания тонкодисперсной структуры и получения высоких показателей механических свойств сталей является модифицирование расплавов тугоплавкими нанодисперсными композициями на основе Ti, Si, Mo, W и других металлов [3-5].

Получение и применение нанодисперсных материалов при производстве сталей неразрывно связано с развитием нанотехнологий, которые обеспечивают решение следующих задач [6-8]:

- получение наноматериалов с заданной структурой и свойствами;
- изучение особенностей агрегатного состояния и кристаллографических параметров нанодисперсных композиций, способствующие упрочнению сталей.

### Цель

Изучение особенностей структурообразования и повышение комплекса механических свойств конструкционных сталей, модифицированных тугоплавкими наноконпозициями карбидного и карбонитридного класса.

### Материал

Для оптимизации состава комплексных наномодификаторов проведены лабораторные и опытные промышленные плавки низколегированных сталей 09Г2 и 09Г2С.

Нанодисперсные порошки (Ti(C,N), TiC, TiN, SiC, Mo<sub>2</sub>C, WC) фракции 20..100 нм получали на высокочастотных установках плазмохимического синтеза с варьированием температурно-временных режимов и составов газоплазменного потока [9,12,13]. Выбор скорости конденсации позволял получать нанопорошки заданного состава, формы и размеров.

Брикеты модификатора готовили путем смешивания компонентов в шнековом смесителе и прессования усилием 7 МПа. Брикеты размером  $\varnothing 30 \times 10$  мм вводили под струю жидкого металла в количестве 0,1..0,2 % от массы расплава. Механические свойства и размер зерна сталей определяли на образцах в литом и деформированном состоянии.

### Методика и результаты

Получение нанодисперсных соединений (Ti(C,N), TiC, TiN, SiC, Mo<sub>2</sub>C, WC) методом плазмохимического синтеза обусловлено высокими скоростями объемной конденсации газоплазменного потока, что уже на стадии формирования приводит к нестабильному состоянию нанодисперсных частиц [10].

В работе исследовали процессы структурообразования низколегированных сталей, модифицированных нанодисперсными тугоплавкими композициями на основе карбонитрида титана Ti(C,N) с размером частиц менее 50 нм. Рассмотрены термодинамические условия кристаллизации расплава, содержащего наномодификаторы.

В области нанодисперсного диапазона удельная поверхностная энергия частицы максимальна, частицы обладают высокой адсорбционной способностью, и зарождение кристаллизирующейся фазы на их поверхности наиболее вероятно. Образование «частица–кристаллизирующаяся фаза»

расплав» будет устойчивым только в том случае, если свободная энергия системы  $\Delta F$  уменьшается.

Зарождение первичной фазы на наночастицах облегчено и идет с уменьшением суммарной свободной энергии за счет изменения соотношения объемной и поверхностной составляющих свободной энергии, в то время как образование зародыша в немодифицированном расплаве требует затрат энергии, и только после достижения критического размера рост кристаллизующейся фазы становится энергетически выгодным. Наличие большой удельной поверхности наночастицы делает процесс зарождения кристаллизующейся фазы термодинамически выгодным. Процесс идет с выделением энергии скрытой теплоты кристаллизации. Твердая фаза, образовавшаяся в расплаве на поверхности частицы, находится в энергетически выгодном состоянии, и условия к распаду у таких образований (микрооболочек) отсутствуют. Такие участки закристаллизовавшейся фазы при дальнейшем охлаждении выигрывают в конкурентной борьбе у спонтанно возникших зародышей. Эти образования достаточно крупные, чтобы поглощать друг друга, поэтому размер зерна из модифицированных сталей определяется количеством введенных частиц: чем их больше, тем мельче зерно первичного аустенита.

Расчет количественных параметров кристаллизации проводили для стали 09Г2С. Критические радиусы зародышей аустенита при кристаллизации стали рассчитывали по формуле [11-12]:

$$r_{кр} = 2\sigma_{р-к} \times T / \rho \times L_m \times \Delta T, \quad (1)$$

где  $\sigma_{р-к}$  – удельная поверхностная энергия на границе расплав-кристалл, Дж/м<sup>2</sup>

$T$  – температура кристаллизации, °С;

$\rho$  – плотность фазы, кг/м<sup>3</sup>;

$L_m$  – теплота кристаллизации, Дж/моль;

$\Delta T$  – величина переохлаждения, °С.

Результаты расчетов размеров зародышей аустенита при переохлаждении расплава от 5 до 100 °С приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Изменение критических размеров зародышей аустенита в зависимости от степени переохлаждения расплава / The change in the critical dimensions of austenite embryos as a function of the degree of supercooling of the melt**

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$r_{кр}, \text{нм}$	83	45	28	22	15	12	7,3	5,8	4,5	4,2	3,5	3,2

Из таблицы следует, что размеры зародышей аустенита при переохлаждении от 10 до 40 °С, наиболее используемых при кристаллизации стальных отливок составляют от 45 до 12 нм.

Роль нанодисперсных добавок сводится к созданию в расплаве дополнительных искусственных

центров кристаллизации при условии соразмерности их с критическими зародышами и обеспечения достаточного их количества при массовом вводе для получения в отливке мелкодисперсной структуры. Эксперименты подтвердили, что для измельчения зерна аустенита в отливках размер вводимых наночастиц должен быть менее 40...50 нм.

Необходимым фактором при модифицировании является кристаллографическое соответствие параметров частиц с кристаллизующейся модифицируемой фазой.

Электронномикроскопические исследования показали, что нанодисперсные частицы Ti(C,N) имеют кубическую решетку с параметром  $a=0,425$  нм и формируются в виде куба или тетрагона [7]. При наличии в расплаве тугоплавкой наночастицы образование твердой оболочки первичной фазы на её поверхности будет таким же, как и при образовании центра новой фазы. [13-14]/ Изменение общей свободной энергии  $\Delta F$  определяется суммой изменений объемной и поверхностной свободной энергий:

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

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

Таким образом, роль нанодисперсных частиц сводится к созданию в расплаве искусственных центров кристаллизации, которые должны быть соразмерны с критическими зародышами в кристаллизующихся отливках.

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что для достижения в отливке тонкодисперсной структуры необходимо, чтобы в расплаве было не менее  $10^5...10^8$  шт/см<sup>3</sup> центров кристаллизации размером до 40...50 нм, что соответствует 0,1...0,2% мас. введенного модификатора на основе Ti(C,N). Модифицированная сталь после нормализации характеризуется однородной феррито-перлитной структурой и мелким аустенитным зерном.

Микрорентгеноспектральным анализом доказано, что присутствующие включения в модифицированной стали являются карбонитридом титана Ti(C,N). Вокруг включений Ti(C,N) установлено образование переходного слоя толщиной 0,2...10 мкм, что придает высокую стабильность частицам и эффективность упрочнения стали. Переходной слой обеспечивает гомогенную связь упрочняющих частиц с матрицей стали (рис. 1).

Определение механических свойств образцов, вырезанных из прутков опытно-промышленных партий сталей 09Г2 и 09Г2С, показало, что обработка модификатором на основе нанодисперсного Ti(C,N) повышает прочностные и пластические свойства низколегированных сталей:  $\sigma_b$  повышается на 26...33%;  $\sigma_{0,2}$  повышается на 19...25%;  $\delta$  – на 13...17%;  $\psi$  увеличивается на 11%. При этом наиболее значительно повышение ударной вязкости – на 31...39 %.

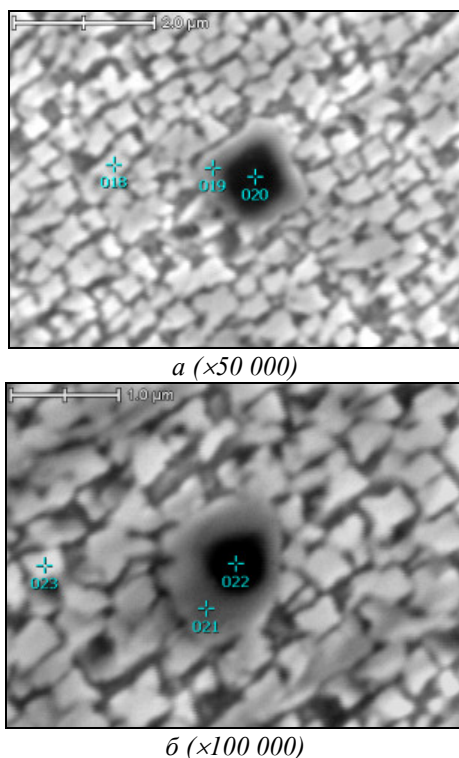


Рис. 1. Включения  $Ti(C,N)$  в модифицированной стали 09Г2С / Inclusions of  $Ti(C, N)$  in modified steel 09G2S

#### Научная новизна

Установлены термодинамические условия кристаллизации стального расплава, содержащего наночастицы модификатора. Произведен расчет размера критических зародышей аустенита при переохлаждении на 10... 40°C, что составляет от 45 до 12 нм соответственно.

Показана роль нанодисперсных  $Ti(C,N)$  в создании искусственных центров кристаллизации при условии соразмерности наночастиц с критическими зародышами аустенита при их массовом вводе для получения мелкодисперсной структуры отливок. Микрорентгеноспектральным анализом доказано существование в

модифицированных сталях включений  $Ti(C,N)$  с переходным слоем, обеспечивающим гомогенную связь частиц с матрицей и эффективность упрочнения стали.

#### Практическая ценность

Модифицирование комплексным модификатором на основе нанодисперсного  $Ti(C,N)$  повышает прочностные и пластические свойства Si-Mn-сталей:  $\sigma_b$  повышается на 26...33%;  $\sigma_{0,2}$  повышается на 19...25%;  $\delta$  – на 13...17%;  $\psi$  увеличивается на 11%. При этом наиболее значительно повышение ударной вязкости – на 31...39 %. Полученные результаты исследования могут быть использованы для повышения комплекса механических и эксплуатационных свойств строительных конструкций.

#### Выводы

1. Изучены особенности формирования структуры низколегированных сталей, модифицированных нанодисперсными композициями карбонитридного класса.
2. Рассчитаны размеры критического зародыша аустенита при переохлаждении от 10 до 40°C, которые составляют 45...12 нм, что соизмеримо с размерами наночастиц карбонитрида титана.
3. Установлены термодинамические условия кристаллизации наномодифицированных сталей. Показано, что процесс зарождения твердой фазы на наночастицах  $Ti(C,N)$  облегчен по сравнению с немодифицированным состоянием.
4. Установлено наличие переходного слоя толщиной 0,2..1,0 мкм, обеспечивающего высокую стабильность частиц и эффективность упрочнения стали.
5. В результате модифицирования сталей 09Г2 и 09Г2С достигнуто повышение прочностных свойств на 19...33%, пластических свойств – на 11...17%, ударная вязкость повышена на 31...39%.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Жербин М.М. Высокопрочные строительные стали(характеристики, область применения, расчет и проектирование)/Жербин М.М.–К.: Будівельник, 1974-170с.
2. Большаков В.И. Повышение долговечности ответственных деталей строительных машин: моногр./Д.Б. Глушкова, В.И. Большаков.–Харьков: Цифропринт, 2015.-236с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии/ А.И. Гусев.–М.: Физматлит. 2005.–426 с.
4. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов/Сабуров В.П., Черпанов А.Н. и др. – Новосибирск: изд. Наука, 1995–344с.
5. Григоренко Г.М. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных низколегированных сталей/ Григоренко Г.М., Костин В.А., Головкин В.В., Жуков В.В., Зубер Т.А.// Современная электрометаллургия.–2015.–№2 –С.32-41.
6. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами/ Сабуров В.П., Еремин Е.Н., Черпанов А.Н. Миннеханов Г.Н.– Омск.: изд. ОмГТУ, 2002.- 257с.
7. Большаков В.И., Калинин А.В. Особенности структурообразования модифицированных Si- Mn-сталей // Строительство, материаловедение, машиностроение. 2016.–Вып.89.–С.24-29.
8. Большаков В.И. Углеродные наноструктуры в композитах( структурообразование, применение): монография/ В.И. Большаков, В.Е. Ваганов.–Днепр: Litograf, 2015.- 340с.

9. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию./ Ю.И. Головин. М.: Машиностроение,2003.–112с.
10. Калинина Н.Е. Наноматериалы и нанотехнология: получение, строение, применение: Монография Н.Е. Калинина, В.Т. Калинин, З.В. Вилищук, А.В. Калинин, О.А. Кавац: Днепр: изд. Маковецкий Ю.В. 2012.-190с.
11. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация сплавов.– Владимир: Владимир. гос. ун-т. 2000.– 260с.
12. Golshtein I. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis/ I. Golshtein, D. Newbury, D.S. Ioy.- Dordrecht: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2003.-586 p.
13. Soh H.T. Scanning Probe hitrografy/ H.T. Soh, K.W. Guarini, C.F. Quate.- Dordrecht: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2001.-224 p.

#### REFERENCES

1. Zherbin M.M. *Vysokoprochnye stroitel'nye stali (harakteristiki, oblast' primenenija, raschet i proektirovanie)* [High-strength building steels (characteristics, application, calculation and design)]. Kiev, Budivel'nik, pp. 1974-170. (in Russian).
2. Bol'shakov V.I. *Povyshenie dolgovechnosti otvetstvennyh detalej stroitel'nyh mashin* [Increasing the longevity of critical parts of construction machinery]. Har'kov: Cifroprint, 2015. – 236 p. (in Russian).
3. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotehnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moskva: Fizmatlit. 2005.–426 p. (in Russian).
4. Saburov V.P., Cherepanov A.N. *Plazmohimicheskij sintez ul'tradispersnyh poroshkov i ih primenenie dlja modifitsirovanija metallov i spлавov*. [Plasma-chemical synthesis of ultradisperse powders and their application for the modification of metals and alloys]. Новосибирск: Наука, 1995. – 344 p. (in Russian).
5. Grigorenko G.M. *Vlijanie nanoporoshkovykh inokuljatorov na strukturu i svojstva litogo metalla vysokoprochnykh nizkolegированных staley* [Effect of nanopowder inoculators on the structure and properties of cast metal of high-strength low-alloy steels] *Sovremennaja jelektrometallurgija*, –2015.–№2 – pp. 32-41. (in Russian).
6. Saburov V.P., Eremin E.N. *Modifitsirovanie staley i spлавov dispersnymi inokuljatorami* [Modification of steels and alloys by dispersed inoculators]. Omsk.: OmGTU, 2002.- 257p. (in Russian).
7. Bol'shakov V.I., Kalinin A.V. *Osobennosti strukturoobrazovanija modifitsirovannykh Si- Mn–staley* [Features of the structure formation of modified Si- Mn-steels]. *Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinostroenie*. 2016.–#89.–p.24-29. (in Russian).
8. Bol'shakov V.I. *Uglerodnye nanostruktury v kompozitah (strukturoobrazovanie, primenenie)* [Carbon nanostructures in composites (structuring, application)]. Dnepr: Litograf, 2015.- 340p. (in Russian).
9. Golovin Ju.I. *Vvedenie v nanotehnologiju* [Introduction to Nanotechnology]. М.: Mashinostroenie,2003.–112p. (in Russian).
10. Kalinina N.E. *Nanomaterialy i nanotehnologija: poluchenie, stroenie, primenenie* [Nanomaterials and nanotechnology: obtaining, building, application]: Dnepr: izd. Makoveckij. 2012. – 190p. (in Russian).
11. Gavrilin I.V. *Plavlenie i kristallizacija spлавov* [Melting and crystallization of alloys]. – Vladimir, State University. – 2000.– 260p. (in Russian).
12. Golshtein I. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis/ I. Golshtein, D. Newbury, D.S. Ioy.- Dordrecht: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2003.-586 p. (in English).*
13. Soh H.T. *Scanning probe hitrografy/ H.T. Soh, K.W. Guarini, C.F. Quate.- Dordrecht: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2001.-224 p. (in English).*

Стаття рекомендована до публікації д-ром. техн. наук, проф. Е.А. Джуром (Україна), д-ром. техн. наук, проф. В.С. Вахрушевою (Україна)