

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 620.175.2:669.715

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2021.94.0.7

СПОСОБИ ОТРИМАННЯ ДИСПЕРСНОЇ СТРУКТУРИ ТА ПІДВИЩЕННЯ МІЦНОСТІ КРЕМНІЙ-МАРГАНЦЕВИСТИХ СТАЛЕЙ

Большаков В. І.¹, Калінін О. В.¹, Глушкова Д. Б.²,
Тохтарь Г.І.², Багров В.А.², Гнатюк А.А.²

¹Придніпровський ДВНЗ ПДАБА

²Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. Досліджено вплив тугоплавких нанодисперсних часток $Ti(CN)$ на структуроутворення модифікованих $Si-Mn$ сталей. Визначено, що для конструкційних сталей проблема трансформації структури зерна та підвищення механічних властивостей вирішується застосуванням високоефективних технологій – модифікування, термозміцнювальне оброблення та інтенсивна пластична деформація.

Ключові слова: сталь, модифікування, структура, пластична деформація, термозміцнювальне оброблення.

Вступ

Важливу функцію в забезпеченні надійної та довговічної роботи деталей машин і агрегатів здійснює конструкційна міцність матеріалів. Виготовлення нових зразків техніки в машинобудуванні й будівництві вимагає більш жорстких вимог до працездатності конструкції. Це зумовлює необхідність застосування матеріалів з високим комплексом фізико-механічних і технологічних властивостей.

Аналіз публікацій

Для металевих матеріалів проблема зміцнення пов'язана з впровадженням нових екологічних, а також удосконалення наявних технологій виробництва металопрокату для промислового та цивільного будівництва [1, 2]. У цьому випадку однією з найважливіших вимог, що висувуються до сталі для відповідальних металоконструкцій, є рівень міцності, зокрема висока межа текучості $\sigma_{0.2}$. Цей показник визначається такими структурними показниками:

- розміром зерна та структурних складових;
- наявністю зміцнювальних фаз, їх розподілом;
- видом міжфазних кордонів.

Для високоміцних конструкційних сталей проблема подрібнення зерна й підвищення міцності вирішується застосуванням високоефективних технологій, розробленням нових

складів сталей і розробленням раціонального термомеханічного оброблення.

Тому робота, в якій аналізуються процеси подрібнення зерна низьколегованих конструкційних сталей і підвищення міцнісних властивостей, є актуальною та має науковий і практичний інтерес.

Кремній-марганцеві ($Si-Mn$) сталі застосовують для відповідних зварних конструкцій, зокрема важко навантажених (опор багатопролітних залізничних мостів, резервуарів для нафтопродуктів та нафтових і газопровідних труб [2]. Крім статичного, на них діють і динамічні навантаження.

Основними легувальними елементами в низьколегованих сталях з вмістом до 0,2 % C є марганець (Mn) (до 1,8 %) і кремній (Si) (до 1,2 %). Сталі типу 09Г2 і 09Г2С належать до сталей підвищеної міцності та відповідають класу міцності С345 за товщини прокату від 10 до 20 мм [3].

Більш високому рівню міцності С355 і С375 відповідають складнолеговані сталі з вмістом ванадію або ніобію. Однак межа між марками сталей різноманітних рівнів міцності розмита, що впливає з вітчизняних (ГОСТ 27772-88) і закордонних стандартів (DIN 17102, ASTM370, ISO19011), а також автоматизованого банку даних АБД «Winsteel».

Сталі цього класу застосовують для газопровідних труб в умовах низьких температур. Перевагою $Si-Mn$ сталей є підвищена ударна в'язкість [4]. Зазначається також тенденція до зниження вуглецевого еквівалента

для поліпшення процесу зварюваності труб. Однак використання сталей зі структурою фериту-перліту є досить складним процесом через необхідність отримання високої міцності (вище класу X70), а з також низького вуглецевого еквівалента. Тому розроблення такого високоефективного типу впливу на сталеві розплави, як наномодифікування, є одним зі способів вирішення проблеми підвищення якості та міцності низьколегованих сталей. У вітчизняній і закордонній літературі є відомості про модифікування сталей або легкоплавкими солями, або дефіцитними рідкоземельними лігатурами [4, 5]. Роботи з модифікації Si-Mn сталей нанодисперсними домішками в промислових масштабах відсутні.

Низьколеговані сталі 09Г2, 09Г2С належать до двофазних феритно-перлітних сталей, структура яких складається з дрібнозернистої матриці з 15–20 % перліту. У структурі загартованих сталей також присутня невелика кількість залишкового аустеніту, бейніту й дисперсних карбідів. Для отримання феритно-мартенситної структури здійснюють процес неповного загартування. Структура складається з 20 % мартенситу і 80 % фериту.

Феритно-перлітні сталі незначною мірою зміцнюються термічним обробленням. Підвищення характеристик міцності термічно незміцнених сталей можна досягнути через

зменшення розміру зерен, зміцнення їхніх кордонів і формування мікроструктурної або наноструктури. Одночасно можна отримати такі структурні стани, за яких ці чинники можуть підвищити міцність, наприклад у процесі використання модифікування сплавів дисперсними композиціями.

Мета і постановка завдання

Метою роботи є трансформація структури, вивчення способів подрібнення зерна й підвищення міцносних властивостей конструкційних сталей 09Г2, 09Г2С у процесі модифікування нанодисперсними композиціями, термозміцнювального оброблення та інтенсивної пластичної деформації.

Завданнями роботи є:

- вивчення структури та властивостей низьколегованих сталей у початковому стані;
- обґрунтування вибору типу складу нанодисперсного модифікатора;
- вибір способу отримання нанопорошків із заданими кристалографічними параметрами;
- здійснення процесів інтенсивної пластичної деформації заготовки й термозміцнювального термооброблення.

Матеріалом дослідження є конструкційні низьковуглецеві сталі 09Г2, 09Г2С, хімічний склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад низьковуглецевих сталей до і після процесу модифікування

Марка сталі	Склад хімічних елементів, % мас.									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P	Ti	N
09Г2 вихідна	0,12	0,40	0,90	0,30	0,30	0,30	<0,040	<0,035	-	<0,004
09Г2 модифікована	0,14	0,44	0,95	0,25	0,25	0,15	0,028	0,030	0,035	0,008
09Г2С вихідна	0,12	0,42	1,02	0,30	0,30	0,30	<0,040	<0,035	-	<0,004
09Г2С модифікована	0,15	0,42	1,05	0,30	0,30	0,30	0,039	0,032	0,040	0,009

Існує декілька способів отримання нанопорошків:

- газофазний синтез;
- плазмохімічний синтез;
- термічне розкладання;
- механічна дія [7].

Підвищення міцності кремній-марганцевистих сталей

Модифіковані сталі містять вуглець, титан та азот, що підтверджує ефект оброблення нанопорошків. Порошок модифікатора – карбонітрид титану Ti (CN), розміром

часток 50...100 нм, – отримували методом плазмохімічного синтезу з використанням плазми високочастотного розряду [6]. Як сировину використовували порошки титану, розміром ~ 200 мкм, промислового виробництва. Процес здійснювали в азотній плазмі. Джерелом вуглецю був природний газ. За температури вище ніж 1000 К відбувається перехід вихідних речовин у газоподібний стан, їхня взаємодія та конденсація продуктів у вигляді нанопорошків із заданим складом та кристалографічними параметрами. Наночастинки карбонітриду титану мали кубічну ГЦК-решітку (6).

Процес модифікування сталевих параметрів геометричної форми розплавів здійснювали в процесі виплавлення сталей 09Г2 і 09Г2С в індукційній печі. Модифікатор, що складається з нанопорошків $Ti(CN)$ і сталевого порошку, пресували як таблетки, діаметром 25 мм, які занурювали на дно розливної ковша в процесі перемішування розплаву. Кількість модифікатора становила 0,1 ... 0,2 % від ваги розплаву. Після короткотривалої витримки (5 ... 10 хв) модифікований розплав розливали в металеві форми для виготовлення зразків. Модифіковані заготовки піддавали інтенсивній пластичній деформації та термозміцнювальному обробленню з таким режимом: температура нагрівання – 1050 °С, витримка – 5 хв; охолоджене середовищем є вода двадцятивідсотковий розчин NaCl у воді. Потім здійснювали занурення за температур 500 °С і 600 °С, час витримки становив 30 хв.

Здійснювали металографічні дослідження структури сталей до і після модифікування, а також механічні випробування стандартних зразків на універсальній машині TIRAtest 2300.

У нашій роботі для отримання тугоплавких композицій карбонітриду титану було використано плазмохімічне синтезування. Тільки у такий спосіб можна отримувати нанопорошки такої самої форми й кристалографічних параметрів.

Дисперсність наночастинок визначає властивості нанодисперсної системи. Спосіб плазмохімічного синтезування заснований на високих швидкостях об'ємної конденсації газополум'яного потоку, що призводить до утворення нанодисперсних частинок карбонітриду титану фракції 50 ... 100 нм [6]. Отримані нанодисперсні порошки відрізняються від масивних порошків малими параметрами кристалічної решітки, високою й питомою поверхнею частинок, наявністю аморфних утворень. Однак наявні дані суперечливі [3, 7, 14], зокрема, якщо розміри частинок становлять 20 ... 50 нм.

Утворення «частинка-кристалізувальна фаза» є стійкою тільки за умови зменшення вільної енергії системи. Наявність високої питомої поверхні робить процес зародження кристалізувальної фази енергетично і термодинамічно вигідним.

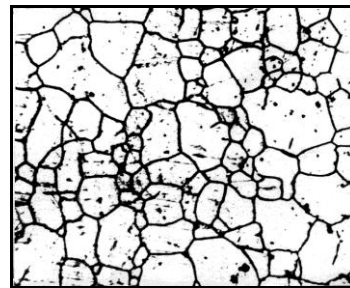
Функція нанодисперсних домішок зводиться до створення в розплаві додаткових штучних центрів кристалізації [8, 9]. Вони

мають бути з критичними радіусами зародків. Для подрібнення зерна первинного аустеніту у виливках розмір частинок повинен складати 40–50 нм.

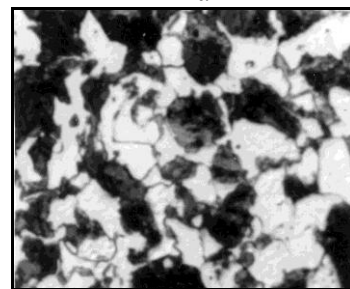
Вихідні й модифіковані виливки сталей 09Г2 і 09Г2С піддавали інтенсивній пластичній деформації рівноканальним кутовим пресуванням з подальшим низькотемпературним відпалюванням за температури 350 °С протягом година [14].

У початковому стані литі сталі 09Г2 і 09Г2С містили феритно-перлітну структуру з середнім розміром первинного зерна аустеніту 30 мкм, після модифікування і деформації розмір зерна становив 10 мкм (рис. 1).

На рис. 2 наведено мікроструктуру вихідної сталі 09Г2С (а, б).



а



б

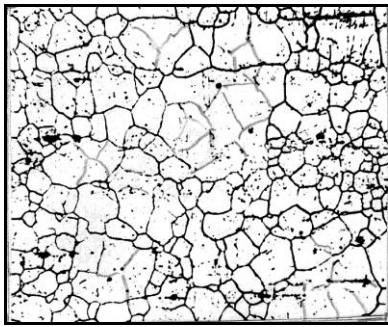
Рис. 1. Структура аустенітних зерен і перлітних колоній у кремній-марганцевистій вихідній сталі, $\times 100$

Наномодифікована сталь 10Г2С після нормалізації (рис. 2) стає дрібнішим (в 2,0 ... 3,5 раза) аустенітним зерном і більш дисперсною однорідною феритно-перлітною структурою.

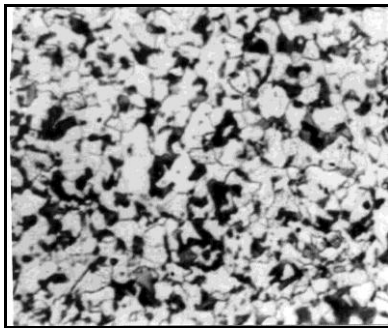
Після гартування та охолодження у воді структура змінилася незначною мірою: вона стала феритно-трооститною із середнім розміром зерна $\sim 8 \dots 10$ мкм.

Після охолодження загартованих зразків в розчині 20 % NaCl у воді отримана структура пакетного мартенситу. У початковому стані досліджувані сталі мають не досить високі значення властивостей: мікротвердість H_c – до 3000 МПа, межа плинності $\sigma_{0.2}$ – до 800 МПа.

Під час загартування у воді зростає твердість, найбільш значне підвищення спостерігається в процесі охолодження зразків в розчині NaCl (рис. 3).



а



б

Рис. 2. Структура аустенітних зерен (а) й перлітних колоній (б) у кремній-марганцевистій сталі 10Г2С після нормалізації, $\times 100$

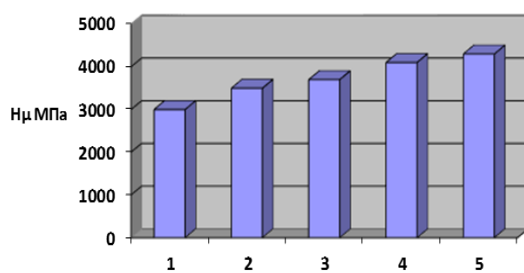


Рис. 3. Мікротвердість сталі 09Г2С після модифікування, пластичної деформації та охолодження з різноманітними швидкостями: 1 – початковий стан; 2 – охолодження у воді; 3 – охолодження в розчині NaCl; 4 – модифікування; 5 – пластична деформація

Наслідком значного подрібнення мартенситних кристалів та прискореного охолодження є більший приріст твердості

На рис. 4 наведені дані, отримані в процесі пластичної деформації модифікованих зразків зі структурою дрібного мартенситу. Це призводить до подальшого зростання мікротвердості й межі текучості. Після пластичної деформації з'являється текстура деформації.

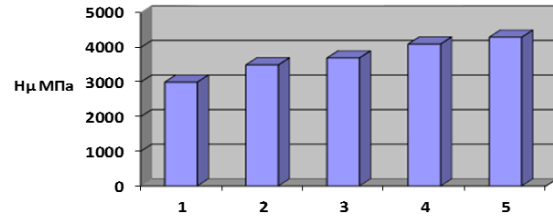


Рис. 3. Мікротвердість сталі 09Г2С після модифікування, пластичної деформації та охолодження з різноманітними швидкостями: 1 – початковий стан; 2 – охолодження у воді; 3 – охолодження в розчині NaCl; 4 – модифікування; 5 – пластична деформація

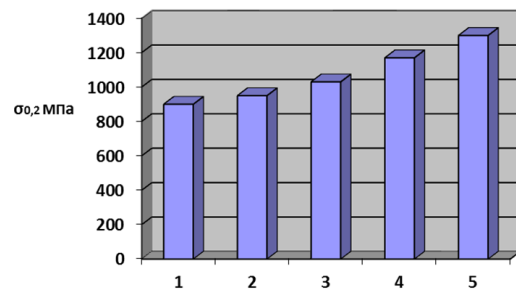


Рис. 4. Зміна межі текучості сталі 09Г2С після модифікування, пластичної деформації і охолодження з різноманітними швидкостями: 1 – початковий стан; 2 – охолодження у воді; 3 – охолодження в розчині NaCl; 4 – наномодифікування; 5 – пластична деформація

Вивчення зерен структури сталей 09Г2 і 09Г2С в початковому стані демонструє наявність великого зерна до 30 мкм зі зниженою мікротвердістю та межею текучості.

Висновки

Здійснено обґрунтування вибору типу та фракції нанодисперсного модифікатора та застосування плазмохімічного синтезування для отримання нанопорошків на основі титану. Способом плазмохімічного синтезування отримані нанопорошки карбонітриду титану Ti(CN) фракції 50 ... 100 нм. Визначено хімічний склад наноконпозицій.

Розроблено технологію введення модифікатора до сталевий розплав. Отримано якісні

модифіковані виливки з однорідною структурою. Здійснено процес інтенсивної пластичної деформації і термозміцнювального оброблення сталей. Модифікована сталь отримала розмір зерна в 3 рази дрібніше, підвищену мікротвердість (до 4000 МПа) і межу плинності (1250 МПа). Таким чином, для подібнення зерна і підвищення міцнісних властивостей сталей запропоновані способи наномодифікування, інтенсивної пластичної деформації в поєднанні з термозміцнювальним обробленням.

Література

1. Большаков В. И., Тушинский Л. И. Структурная теория упрочнения конструкционных сталей и других материалов. Днепропетровск: Свидлер, 2010. 471 с.
2. Воробьева Г. А., Складнова Е. Е., Ерофеев В. К. Конструкционные стали и сплавы. Москва: НИЦ ИНФРА-М, 2016. 440 с.
3. Ioelovich M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *Bioresources*. 2008. 3 (4), 1403–1418.
4. Formation of niobium oxide film with duplex layers by / Kim H. K. et al. *Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. № 8. Pp. 2675–2678.
5. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. *Electrochemistry Communications*. 2005. V. 7. № 1. Pp. 97–100.
6. Структура, властивості та використання конструкційних наноматеріалів / Калініна Н. Є. та ін. Львів: Простір-М, 2017. 304 с.
7. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных сталей / Григоренко Г. М. и др. *Современная электрометаллургия*. 2015. №2. С. 32–41.
8. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability / Oikawa Y., Minami T., Mayama H., Tsujii K. *Acta Materialia*. 2009. V. 57. Pp. 3941–3946.
9. Ou J. Z., Rani R. A., Ham M. H. Elevated temperature anodized Nb₂O₅: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies. *Acsnano*. 2012. V. 6. № 5. Pp. 4045–4053.
10. Pauline S. A., Rajendran N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. *Applied Surface Science*. 2014. V. 290. Pp. 448–457.
11. From solution to the solid state: control of niobium oxide-fluoride [NbO_xF_y] n-species / Lu H. et al. *Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. Pp. 537–542.
12. Nersisyan H. H., Lee J. H., Won C. W. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder. *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. № 11. Pp. 2859–2864.
13. Soh H. T., Guarini K. W., Quate C. F. Scanning Probe microscopy. Dordrecht: Kluwer Academic Plenum Publishers, 2001. 224 p.
14. Wolf E. L. *Nanophysics and Nanotechnology: an Introduction to Modern Concepts in Nanoscience*. Wiley-VCH. Weinheim, 2004.
15. Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH. Weinheim, 2003.

References

1. Bol'shakov V. I., Tushinskij L. I. *Strukturnaya teoriya uprochneniya konstrukcionnykh stalej i drugikh materialov*. Dnepropetrovsk: Svidler, 2010. 471 s.
2. Vorob'eva G. A., Skladnova E. E., Erofeev V. K. *Konstrukcionnye stali i splavy*. Moskva: NIC INFRA-M, 2016. 440 s.
3. Ioelovich M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *Bioresources*. 2008. 3 (4), 1403–1418.
4. Formation of niobium oxide film with duplex layers by / Kim H. K. et al. *Korean Chem. Soc.* 2012. V. 33. № 8. Pp. 2675–2678.
5. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. *Electrochemistry Communications*. 2005. V. 7. № 1. Pp. 97–100.
6. Структура, властивості та вико-ристання конструкційних наноматеріалів / N. Є. Kalinina та ін. L'viv: Prostir-M., 2017. 304 s.
7. Vliyanie nanoporoshkovykh inokulyatorov na strukturu i svoystva litogo metalla vysokoprochnykh stalej / Grigorenko G. M. ta in. *Sovremennaya ehlektrometallur-giya*. 2015. № 2. S. 32–41.
8. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability / Oikawa Y., Minami T., Mayama H., Tsujii K. *Acta Materialia*. 2009. V. 57. Pp. 3941–3946.
9. Ou J. Z., Rani R. A., Ham M. H. Elevated temperature anodized Nb₂O₅: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies. *Acsnano*. 2012. V. 6. № 5. Pp. 4045–4053.
10. Pauline S. A., Rajendran N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications. *Applied Surface Science*. 2014. V. 290. Pp. 448–457.
11. From solution to the solid state: control of niobium oxide-fluoride [NbO_xF_y] n-species / Lu H. et al. *Inorganic Chemistry*. 2014. V. 53. Pp. 537–542.
12. Nersisyan H. H., Lee J. H., Won C. W. Self-propagating high-temperature synthesis of nano-sized titanium carbide powder. *J. Mater. Res.* 2002. V. 17. № 11. Pp. 2859–2864.

13. Soh H. T., Guarini K. W., Quate C. F. Scanning Probe htrography. Dordrecht: Kluver Academic Plenum Publishers, 2001. 224 p.
14. Wolf E. L. Nanophysics and Nanotechnology: an Introduction to Modern Concepts in Nanoscience. Wiley-VCH. Weinheim, 2004.
15. Ajayan P. M., Schadler L. S., Braun P. V. Nanocomposite Science and Technology. Wiley-VCH. Weinheim, 2003.

Большаков Володимир Іванович¹, д.т.н., проф. кафедри матеріалознавства і обробки матеріалів, тел. +38 (056)-745-23-72,

e-mail: bolshakov@mail.pgasa.dp.ua,

Калінін Олександр Василійович¹, к.т.н., науковий співробітник, тел. +38 (066) 305-64-51,

e-mail: kalinin.duep@gmail.com,

Глушкова Діана Борисівна², д.т.н., проф., завідувач кафедри технології металів та матеріалознавства, тел. 057-707-37-29,

e-mail: diana@khadi.kharkov.ua,

Тоhtar Георгій Іванович², заступник ректора (проректор) з науково-педагогічної роботи і міжнародних зв'язків, к.т.н., проф.,

тел. +38 (057) 700-38-55,

e-mail: tgi@khadi.kharkov.ua,

Багров Валерій Анатолійович², к.т.н., доцент кафедри технології металів та матеріалознавства, тел. 057-707-37-29, e-mail: havetabanca@ukr.net,

Гнатюк Анастасія Анатоліївна², науковий співробітник кафедри технології металів та матеріалознавства, тел. 096-01-17-25,

e-mail: hnatiuk1132@gmail.com.

¹Державний вищий навчальний заклад (ДВНЗ) «Придніпровська державна академія будівництва і архітектури» (ПДАБА), вул. Чернишевського, 24-а, Дніпро, 49600, Україна,

²Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002, Україна.

Methods for obtaining a dispersed structure and increasing the strength of silicon-manganese steels

Abstract. Problem. For high-strength structural steels, the problem of grinding grain and increasing strength is solved by the use of highly efficient technologies, the development of new steel compositions and the development of rational thermomechanical processing. **Goal.** The aim of the work is to transform the structure, study the methods of grain grinding and increase the strength properties of structural steels 09Г2, 09Г2С as a result of modification by nanodisperse compositions, heat treatment and intensive plastic deformation. **Methodology.** The research material was structural low-carbon steels 09G2, 09G2S. The process of modifying the steel parameters of the geometric shape of the melts was

carried out by smelting steels 09G2 and 09G2C in an induction furnace. The modified workpieces were subjected to intensive plastic deformation and heat-treating treatment according to the mode: heating temperature 1050 °C, exposure 5 min; cooled medium: water and 20 % solution of NaCl in water. Then – a rest at temperatures of 500 °C; 600 °C, exposure time – 30 minutes. Metallographic studies of the structure of steels before and after modification and mechanical testing of standard samples were performed. **Results.** The study of the structure grains of steels 09Г2 and 09Г2С in the initial state showed the presence of large grains up to 30 μm, reduced microhardness and yield strength. **Originality.** The substantiation of the choice of type and fraction of nanodisperse modifier was carried out. The use of plasma-chemical synthesis to obtain nanopowders based on titanium was substantiated. Nanopowders of titanium carbonitride Ti (CN) fraction 50 ... 100 nm were obtained by the method of plasma chemical synthesis. **Practical value.** The following methods were proposed for grinding grain and increasing the strength properties of steels: nanomodification, intensive plastic deformation in combination with heat-strengthening treatment.

Key words: steel, modification, structure, plastic deformation, heat-treating treatment.

Bolshakov Vladimir¹, Dr. Sc. (Tech.), Prof. the department of materials science and materials processing, Phone: +38 (056)-745-23-72,

e-mail: bolshakov@mail.pgasa.dp.ua,

Kalinin Aleksandr¹, Cand. Sc. (Tech.), Researcher, Phone: +38 (066) 305-64-51,

e-mail: kalinin.duep@gmail.com,

Hlushkova Diana², Doct. Sc. (Tech.), Head of the Department of Technology of Metals and Materials Science, Phone: 057-707-37-29,

e-mail: diana@khadi.kharkov.ua,

Tohtar Georgij², Deputy Rector (Vice-Rector) for scientific and pedagogical work and international relations, Phone: +38 (057) 700-38-55,

e-mail: tgi@khadi.kharkov.ua,

Bagrov Valeriy², Cand. Sc. (Tech.), Associate Professor of the Department of Technology of Metals and Materials Science, Phone: 057-707-37-29,

e-mail: havetabanca@ukr.net,

Gnatyuk Anastasia², Researcher of the Department of Technology of Metals and Materials Science, Phone: 096-01-17-25,

e-mail: hnatiuk1132@gmail.com.

¹SINE «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», St. Chernyshevsky, 24-a, Dnipro, 49600, Ukraine,

²Kharkiv National Automobile and Highway University, Str. Yaroslava Mudrogo, 25, Kharkiv, 61002, Ukraine.