

УДК 621.74:669.131

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2021.94.0.34

## ВПЛИВ НАНОМОДИФІКУВАННЯ НА СТРУКТУРОУТВОРЮВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ

Большаков В. І., Калінін О. В.

ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», Дніпро

*Анотація.* Вивчено стан проблеми подрібнення зерен структури й підвищення механічних властивостей низьколегованих конструкційних сталей. Отримано нанодисперсний порошок карбонітриду титану Ti (CN) фракцією 50...100 нм способом плазмохімічного синтезу, розроблена технологія процесу. Проведена інтенсивна пластична деформація виливків сталей 09Г2 і 09Г2С. Вивчено структуру й властивості сталей до і після обробок. Унаслідок поєднання способів зміцнення досягнуто подрібнення зерна сталей утричі й підвищення межі плинності з 3000 до 4000 МПа.

*Ключові слова:* конструкційна сталь, модифікування, нанопорошок, зерно, структура, механічні властивості.

### Вступ

Важливу роль у забезпеченні надійної та тривалої роботи деталей машин і агрегатів відіграє конструкційна міцність матеріалів. Виготовлення нових зразків техніки в машинобудуванні та будівництві відкриває більш жорсткі вимоги до працездатності конструкції. Це обумовлює необхідність застосування матеріалів із високим комплексом фізико-механічних і технологічних властивостей.

Для металевих матеріалів проблема зміцнення пов'язана з упровадженням нових, екологічних, а також удосконаленням наявних технологій виробництва металопрокату для промислового й цивільного будівництва [1, 2].

Водночас одним із найважливіших вимог, висунутих до сталі для відповідальних металоконструкцій, є рівень міцності, а саме висока межа плинності  $\sigma_{0,2}$ . Цей показник визначається структурними показниками:

- розміром зерна і структурних складників;
- наявністю зміцнювальних фаз, їхнім розподілом;
- видом міжфазних меж.

Для високоміцних конструкційних сталей проблема подрібнення зерна й підвищення міцності вирішується застосуванням високо-ефективних технологій, створенням нових структур сталей і розробкою раціональної термомеханічної обробки.

Тому робота, спрямована на вивчення процесів подрібнення зерна низьколегованих конструкційних сталей і підвищення міцності властивостей, є актуальною і має науковий і практичний інтерес.

### Аналіз публікацій

Метою дослідження є встановлення впливу нанодисперсних модифікаторів на процес кристалізації, структури та властивості будівельних сталей. Тому тематика статті актуальна та відкриває нові можливості отримання дисперсної структури високого комплексу властивостей конструкційних сталей.

Кремній-марганцеві (Si-Mn) сталі застосовуються для відповідальних зварних конструкцій, зокрема важко навантажених: опор багатопроектних залізничних мостів, резервуарів для нафтопродуктів, а також для нафтових і газопровідних труб [2]. Поряд зі статичним навантаженням вони відчувають і динамічні навантаження.

Основними легуючими елементами в низьколегованих сталях із вмістом до 0,2 % С є марганець (Mn) (до 1,8 %) і кремній (Si) (до 1,2 %). Сталі типу 09Г2 і 09Г2С належать до сталей підвищеної міцності й відповідають класу міцності С345 за умови 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 різних рівнів міцності розмита, що впливає з вітчизняних (ГОСТ 27772-88 і зарубіжних стандартів DIN 17102, ASTM370, ISO19011) і автоматизованого банку даних АБД «Winsteel».

Сталі цього класу застосовуються для газопровідних труб в умовах низьких температур. Перевагою Si-Mn є підвищена ударна в'язкість [4]. Спостерігається також тенденція до зниження вуглецевого еквівалента для поліпшення зварюваності труб. Однак використання сталей зі структурою фериту-

перліту утруднено через необхідність отримання, з одного боку, високої міцності (вища за клас Х70), а з іншого – низького вуглецевого еквівалента. Тому розробка нових, високоефективних способів впливу на сталеві розплави у вигляді наномодифікування є одним із способів вирішення проблеми підвищення якості та міцності властивостей поширених низьколегованих сталей. У вітчизняній і зарубіжній літературі є відомості про модифікування сталей або легкоплавкими солями, або дефіцитними рідкоземельними лігатурами [4, 5]. Роботи з модифікування Si-Mn-сталей нанодисперсними домішками в промислових масштабах відсутні.

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

Ферито-перлітні сталі не значно зміцнюються термічною обробкою. Підвищення характеристик міцності термічно незміцнених сталей може досягатися за рахунок зменшення розміру зерен, зміцнення меж зерен і формування субмікрокристалічної або наноструктури. Одночасно можливе отримання таких структурних станів, коли ці чинники можуть дати сумарний внесок у підвищення міцності, наприклад, у процесі використання модифікування сплавів дисперсними композиціями.

Метою роботи було вивчення способів подібнення зерна й підвищення міцності властивостей конструкційних сталей 09Г2, 09Г2С унаслідок модифікування нанодисперсними композиціями, зміцнювальної обробки та інтенсивної пластичної деформації.

Завдання роботи:

- вивчити структуру і властивості низьколегованих сталей у початковому стані;
- обґрунтувати вибір типу складу нанодисперсного модифікатора;
- вибір способу виробництва нанопорошків;
- розробити процес введення модифікатора у розплав;
- отримати якісні виливки;
- провести інтенсивну пластичну деформацію заготовок і термозміцнювальну термообробку;

- порівняти зернисту структуру й властивості модифікованих сталей із вихідними.

#### **Дослідження впливу наномодифікування**

Матеріалом дослідження є конструкційні низьковуглецеві сталі 09Г2, 09Г2С.

У модифікованих сталях виявлено підвищений вміст вуглецю (0,15 %), наявність титану (0,040 %) та азоту (0,008 %); це підтверджує ефект обробки нанопорошками.

Порошок модифікатора – карбонітриду титану Ti (CN) – отримували методом плазмохімічного синтезу з використанням плазми високочастотного розряду [6]. Сировиною стали порошки титану розміром ~ 200 мкм промислового виробництва. Процес проводили в азотній плазмі. Джерелом вуглецю був природний газ. За умови температури понад 1000 К відбувається перехід вихідних речовин у газоподібний стан, їхня взаємодія та конденсація продуктів у вигляді нанопорошків правильної геометричної форми.

Процес модифікування сталевих розплавів проводили в процесі виплавки сталей 09Г2 і 09Г2С в індукційній печі ємністю 100 кг. Модифікатор, що складається з нанопорошків Ti (CN) і сталевого порошку пресували у вигляді таблеток діаметром 15 мм, які занурювали в розливний ковш під час перемішування розплаву. Кількість модифікатора становила 0,1 ... 0,2 % від ваги розплаву. Після короточасної витримки (5... 10 хв). Модифікований розплав розливали в металеві форми для виготовлення зразків. Модифіковані заготовки піддавали інтенсивній пластичній деформації та термозміцнювальній обробці за режимом: температура нагріву 1050 °С, витримка 5 хв. Охолоджені середовища: вода і 20%-ий розчин NaCl у воді. Потім проводили відпуск в умовах температур 500 °С; 600 °С, час витримки – 30 хв.

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

Відомі різні способи отримання нанопорошків:

- газофазний синтез;
- плазмохімічний синтез;
- термічний розклад;
- механічна дія [7].

У цій роботі для отримання тугоплавких композицій карбонітриду титану обраний плазмохімічний синтез. Тільки в такий спосіб можна отримувати нанопорошки такої самої

форми й кристалографічних параметрів, відповідних заданому складу.

Спосіб плазмохімічного синтезу оснований на високих швидкостях об'ємної конденсації газопламенного потоку, що призводить до утворення нанодисперсних частинок карбонітриду титану фракції 50 ... 100 нм [6]. Отримані нанодисперсні порошки мають відмінні риси порівняно з масивними порошками: малі параметри кристалічної решітки, висока й питома поверхня частинок, наявність аморфних утворень. Однак наявні факти суперечливі [3, 7, 14], особливо якщо розміри частинок 20 ... 50 нм.

Експеримент проведено з використанням частинок Ti (CN) з високою питомою поверхнею.

За умови такої максимальної питомої поверхні частинки мають високу адсорбційну здатність і появи на їхній поверхні фази кристалізації найімовірніше [8, 9]. Однак утворення «частинка – фаза кристалізації» стійке тільки в разі зменшення вільної енергії системи. Наявність високої питомої поверхні робить процес появи фази кристалізації енергетично й термодинамічно вигідним. Процес триває з виділенням енергії прихованої теплоти кристалізації. Отже, тверда фаза на поверхні частинки перебуває в енергетично вигідному стані. Ці ділянки залізвуглецевого розплаву в процесі подальшого охолодження мають переваги перед іншими ділянками без модифікатора. Тому розмір зерна модифікованих сплавів визначається кількістю введених частинок: чим їх більше, тим дрібніше зерно первинного аустеніту.

Вихідні й модифіковані виливки сталей 09Г2 і 09Г2С піддавали інтенсивній пластичній деформації рівноканальним кутовим пресуванням із подальшим низькотемпературним відпалом за умови температури 350 °С протягом 1 год [14].

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

Після гартування та охолодження у воді структура змінилася незначно – феритно-трооститна, із середнім розміром зерна ~ 8 ... 10 мкм.

Після охолодження загартованих зразків у розчині 20 % NaCl у воді отримана структура пакетного мартенситу. У початковому стані досліджувані сталі мають не досить високі

значення властивостей: мікротвердість  $H_{\mu}$  до 3000 МПа, межа плинності  $\sigma_{0,2}$  до 800 МПа.

У процесі загартування у воді дещо зростає твердість, найбільш значне підвищення спостерігається в процесі охолодження зразків у розчині NaCl. Унаслідок значного подібнення мартенситних кристалів прискорене охолодження надає більший приріст твердості (рис. 1).

На рис. 2 наведені дані, отримані внаслідок пластичної деформації модифікованих зразків зі структурою дрібного мартенситу. Це призводить до подальшого зростання мікротвердості й межі плинності. Після пластичної деформації з'являється текстура деформації.

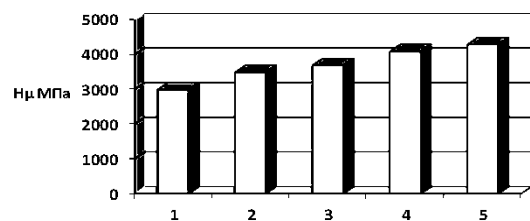


Рис. 1. Мікротвердість сталі 09Г2С після модифікування; пластичної деформації та охолодження з різними швидкостями: 1 – початковий стан; 2 – охолодження у воді; 3 – охолодження в розчині NaCl; 4 – модифікування; 5 – пластична деформація

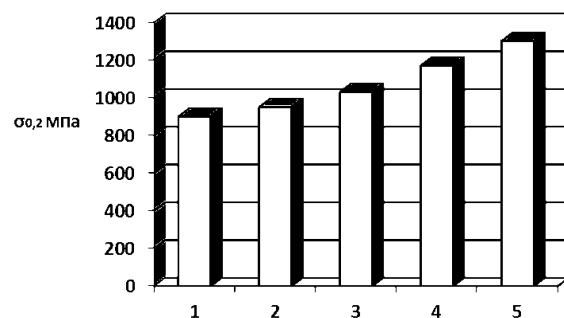


Рис. 2. Зміна межі плинності сталі 09Г2С після модифікування; пластичної деформації та охолодження з різними швидкостями: 1 – початковий стан; 2 – охолодження у воді; 3 – охолодження в розчині NaCl; 4 – наномодифікування; 5 – пластична деформація

### Висновки

1. Вивчення зернистої структури сталей 09Г2 і 09Г2С у початковому стані показало наявність великого зерна до 30 мкм, знижені мікротвердість і межа плинності.

2. Обґрунтовано вибір типу та фракції нанодисперсного модифікатора. Обґрунтовано застосування плазмохімічного синтезу для отримання нанопорошків на основі титану. Способом плазмохімічного синтезу отримані нанопорошки карбонітриду титану Ti (CN) фракції 50...100 нм. Визначено хімічний склад наноконпозицій.

3. Розроблено технологію введення модифікатора в сталевий розплав. Отримано якісні модифіковані зливки з однорідною структурою. Проведена інтенсивна пластична деформація та термозміцнювальна обробка сталей. Модифікована сталь мала розмір зерна втричі дрібніший за вихідний, підвищену мікротвердість (до 4000 МПа) і межу плинності (1250 МПа) порівняно з вихідною. Отже, для подрібнення зерна й підвищення міцності властивостей сталей запропоновані такі способи: наномодифікування, інтенсивна пластична деформація в поєднанні з термозміцнювальною обробкою.

### 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). – P. 1403–1418.
4. Kim H.K., Yoo J.E., Park J. et al. Formation of niobium oxide film with duplex layers by // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 33. – № 8. – P. 2675–2678.
5. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Vol. 7. – № 1. – P. 97–100.
6. Структура, властивості та використання конструкційних наноматеріалів / Н.Є. Калініна, Г.М. Никифорчин, О.В. Калінін та ін. // Львів: Простір-М. – 2017. – 304 с.
7. Влияние нанопорошковых инокуляторов на структуру и свойства литого металла высокопрочных сталей / Г.М. Григоренко и др. // *Современная электрометаллургия*. – 2015. – № 2. – С. 32–41.
8. Oikawa Y., Minami T., Mayama H., Tsujii K. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57. – P. 3941–3946.
9. Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.H. Elevated temperature anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies // *Acsnano*. – 2012. – Vol. 6. – № 5. – P. 4045–4053.
10. Pauline S.A., Rajendran N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 290. – P. 448–457.
11. Lu H., Gautier R., Donakowski M.D. et al. From solution to the solid state: control of niobium oxide–fluoride [NbOxFy]<sub>n</sub>-species // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53. – P. 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. – Vol. 17. – № 11. – P. 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., editor. 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. Bolshakov V.I., Tushinsky L.I. Structural theory of hardening of structural steels and other materials. Dnepropetrovsk: ed. Svidler, 2010. 471 p.
2. Vorobyeva G.A., Skladnova E.E., Erofeev V.K. Structural steels and alloys. Moskva: SRC INFRA-M, 2016. 440 p.
3. Ioelovich M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *Bioresources*. 2008. 3(4). P. 1403–1418.
4. Kim H.K., Yoo J.E., Park J. et al. Formation of niobium oxide film with duplex layers by. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012. Vol. 33. № 8. P. 2675–2678.
5. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*. 2005. Vol. 7. № 1. P. 97–100.
6. Structure, power and control of design nanomaterials / N.Є. Kalinina, G.M. Nikiforchin, O.V. Kalinin and in. Lviv: Space-M. 2017. 304 s.
7. Influence of nanopowder inoculators on the structure and properties of high-strength cast metal / G.M. Grigorenko, V.A. Kostin, V.V. Golovko, V.V. Zhukov, T.A. Zuber. *Modern electrometallurgy*. 2015. № 2. С. 32–41.
8. Oikawa Y., Minami T., Mayama H., Tsujii K. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability // *Acta Materialia*. 2009. Vol. 57. P. 3941–3946.
9. Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.H. Elevated temperature anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies. *Acsnano*. 2012. Vol. 6. № 5. P. 4045–4053.
10. Pauline S.A., Rajendran N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 290. P. 448–457.

- dic applications. Applied Surface Science. 2014. Vol. 290. P. 448–457.
11. Lu H., Gautier R., Donakowski M.D. et al. From solution to the solid state: control of niobium oxide–fluoride [NbO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>]<sub>n</sub>-species. Inorganic Chemistry. 2014. Vol. 53. P. 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. Vol. 17. № 11. P. 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., editor. 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 Владимир Иванович**, д.т.н., професор кафедри матеріалознавства та обробки матеріалів, тел. (+38) 056-745-23-72, e-mail: bolshakov@mail.pgasa

**Калінін Олександр Васильович**, к.т.н., науковий співробітник, тел. (+38) 068-357-95-35, вул. Чернишевського, 24 а, м. Дніпро, 49600, Україна.

#### **Influence of nanomodification on structure formation and properties of structural steel**

**Abstract.** The state of the problem of grinding the grain structure and improving the mechanical properties of low-alloy structural steels has been studied. The state of the problem of grain structure refinement and improving the mechanical properties of low-alloy structural steels has been studied. The role of nanodispersed additives is reduced to the creation of additional artificial crystallization centers in the melt. They must be consistent with the critical radii of the embryos. According to our calculations, for the grinding of primary austenite grains in castings, the size of the introduced particles should be 40–50 nm. Output and modified castings of 09G2 and 09G2S steels were subjected to severe plastic deformation by equal-channel angular pressing followed by low-temperature annealing at 350 °C. In the initial state, cast steels 09G2 and 09G2S had a ferrite-

pearlite structure with an average primary austenite grain size of 30 μm; after modification and deformation, the grain size was 10 μm. After quenching and cooling in water, the structure has changed insignificantly - ferritic-reef, with an average grain size of ~ 8...10 microns. After cooling the quenched samples in a solution of 20 % NaCl in water, the structure of packet martensite was obtained. In the initial state, the studied steels have insufficiently high property values: microhardness H<sub>μ</sub> up to 3000 MPa, yield point σ<sub>0,2</sub> up to 800 MPa. When quenching in water, the hardness somewhat increases, the most significant increase is observed when the samples are cooled in a NaCl solution. Due to the significant grinding of martensite crystals, accelerated cooling provides a greater increase in hardness. A nanodispersed powder of titanium carbonitride Ti (CN) with a fraction of 50...100 nm was obtained by the method of plasma-chemical synthesis, the process technology was developed. Intensive plastic deformation of 09G2 and 09G2S steel castings was carried out. The structure and properties of steels before and after treatments have been studied. As a result of the combination of hardening methods, the grain size of the steels was reduced by 3 times and the yield strength increased from 3000 to 4000 MPa. Nanodispersed powder of titanium carbonitride Ti (CN) with a fraction of 50...100 nm was obtained by the method of plasma chemical synthesis, and a process technology was developed. Intensive plastic deformation of castings of 09G2 and 09G2S steels was carried out. The structure and properties of steels before and after treatments were studied. As a result of a combination of hardening methods, grinding of steel grains by 3 times and increasing the yield strength from 3000 to 4000 MPa was achieved.

**Key words:** structural steel, modification, nanopowder, grain, structure, mechanical properties.

**Bolshakov V.I.**, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Materials Science and Materials Processing, tel. (+38)068-357-95-35.

**Kalinin A.V.**, Ph.D., Researcher, State University of Higher Education "Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture", tel. (+38) 068-357-95-35, street Chernyshevskoho, 24 a, Dnipro, Ukraine.