

ПОДРІБНЕННЯ СТРУКТУРНИХ СКЛАДОВИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ ПРИ НАНОМОДИФІКУВАННІ

Калінін О.В., Державний вищий навчальний заклад (ДВНЗ)
«Придніпровська державна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Досліджено вплив тугоплавких нанодисперсних часток $Ti(CN)$ на структуроутворення модифікованих $Si-Mn$ -сталей. Методом плазмохімічного синтезу отримано нанодисперсні порошкові композиції $Ti(CN)$ фракцією до 100 нм. Запропоновано і теоретично обґрунтовано застосування нанодисперсних композицій $Ti(CN)$ розміром 20–40 нм в якості модифікаторів сталі 16ГС. Встановлено оптимальну кількість нанодисперсного модифікатора $Ti(CN)$ для обробки сталі 16ГС–0,10 % мас. Досягнуто подрібнення зерна виливків в 2,0–3,5 рази.

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

Вступ

Сфера вивчення нанодисперсних матеріалів набуває стрімкого розвитку в сучасному матеріалознавстві, оскільки отримання тонкодисперсних структур сприяє поліпшенню властивостей конструкційних сталей.

У наш час розвиток нанотехнологій оснований на використанні фізико-хімічних і поверхневих властивостей порошкових матеріалів [1]. До числа основних причин появи особливих поверхневих властивостей наноматеріалів і наносистем відносяться висока питома поверхня [2, 3] і пов'язана з нею висока енергетична активність наночастинок [4], а також значна роль розмірних ефектів, що виявляється як в індивідуальних наночастках, так і в наносистемах. Все це знаходить відображення в механізмах упорядкування наноматеріалів, пов'язаних із закономірностями зміни їх структури і фізико-механічних властивостей матеріалів [5].

Отримання нових наноматеріалів нерозривно пов'язане з розвитком нанотехнологій, які забезпечують вирішення наступних завдань: отримання матеріалів із заданою структурою та властивостями, дослідження особливостей поверхневих властивостей і структури нанодисперсних композицій, які сприяють зміцненню конструкційних матеріалів [4-6].

Мета і постановка завдання

Вивчення впливу тугоплавких нанодисперсних композицій на процеси структуроутворення кристалізації модифікованих сталей. Завданнями дослідження є обґрунтувати

вибір складу нанодисперсної композиції для модифікування конструкційних сталей; встановити термодинамічні умови стабільності системи «наночастинка–метал»; оцінити питому поверхню наночасток; дослідити мікрота зерноструктуру конструкційної сталі до і після модифікування.

Подрібнення структурних складових сталей при наномодифікуванні

Методом плазмохімічного синтезу отримано нанодисперсні порошкові композиції TiC фракцією до 100 нм. Розраховано питому поверхню порошкових композицій. При вивченні структури і розмірних параметрів наноконпозицій застосовано сучасні методи світлової мікроскопії, термодинамічного аналізу.

Отримання нанодисперсних з'єднань ($Ti(CN)$, TiC , SiC , Mo_2C , WC та ін.) методом плазмохімічного синтезу обумовлено високими швидкостями об'ємної конденсації газоплазмового потоку, що вже на стадії формування призводить до нестабільного стану нанодисперсних частинок [7]:

– в частинках нанодисперсних порошоків менші параметри кристалічної решітки, в порівнянні з масивними утвореннями того ж складу;

– мають місце різні види аморфних утворень;

– спостерігається зменшення параметрів решітки від центру до поверхні внаслідок максимального стиснення поверхневого шару, що викликає неоднорідний розподіл компонентів і фаз по радіусу частинки.

Дисперсність наночастинок у значній мірі визначає властивості нанодисперсної системи і кількісно характеризується лінійними розмірами та питомою поверхнею частинок. Питома поверхня виражається рівнянням

$$S_{\text{уд}} = S_{1-2} / \gamma V, \quad (1)$$

де S_{1-2} – міжфазна поверхня між частинками 1 та середовищем 2; γ – густина нанодисперсного з'єднання; V – об'єм нанодисперсної системи.

На рис. 1 (криві 1–3) показана зміна питомої поверхні при зменшенні розміру части-

нок від грубодисперсних систем (більше 105 нм) до систем молекулярного ступеня дисперсності (менше 10 нм). Криві 1–3 мають вигляд гіпербол. В області грубодисперсних систем криві асимптотично наближаються до осі абсцис. В області нанодисперсної системи (НДС) криві різко піднімаються. Завдяки великій питомій поверхні нанодисперсних систем для них величезне значення мають адсорбція і взагалі поверхневі явища, в той час як поведінка грубодисперсних і молекулярних систем визначається в основному об'ємними властивостями [7–9].

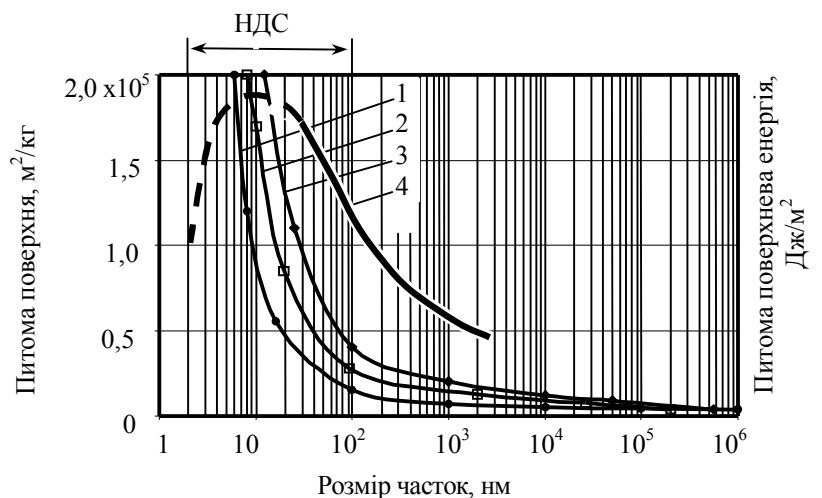


Рис. 1. Вплив розміру часток на величину питомої поверхні (1 – WC; 2 – TiC; 3 – SiC) та питому поверхневу енергію (4)

Крива 4 (рис. 1) характеризує залежність величини поверхневої енергії (ПЕ) від дисперсності частинок. Видно, що зі збільшенням дисперсності ПЕ в області нанодисперсної системи зростає. Різке збільшення питомої поверхневої енергії при переході частинок у нанодисперсний стан і зміна термодинамічних умов фазових рівноваг призводить до появи в нанодисперсних системах таких явищ, як високотемпературна надпровідність, суперпарамагнітний стан, відбувається зміщення температур фазових перетворень [9]. Однак дані про величину ПЕ в нанодисперсних системах суперечливі [10–12], особливо при розмірі частинок менше 20–50 нм. Беручи до уваги, що поверхневі явища мають велике значення при формуванні центрів кристалізації в Fe-C розплавах з добавками тугоплавких наноз'єднань, був проведений розрахунок питомої поверхневої енергії для нанодисперсних систем з частинками розміром менше 50 нм. Встановлено, що інтенсивне зниження ПЕ починається за зменшення

розміру частинок менше 20 нм, тому в основній області нанодисперсного діапазону (20–100 нм) питома ПЕ має максимальне значення і частки мають високу адсорбційну здатність до формування центрів кристалізації в Fe-C розплавах. В роботі досліджували процес структуроутворення Si-Mn-сталі 10Г2, модифікованої нанодисперсними тугоплавкими композиціями на основі карбіда титану TiC.

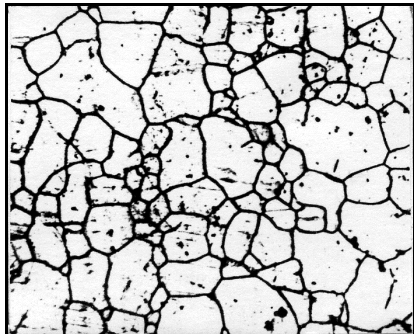
Наночастки, співмірні з центрами кристалізації, мають високу адсорбційну здатність і тому зародження при кристалізації первинної фази (в даному випадку оболонки) на їх поверхні мають високу ймовірність. Утворення (частка-оболонка-розплав) буде стійке, тому що вільна енергія ΔF цієї системи зменшується.

За наявності в розплаві тугоплавкої наночастинки утворення твердої оболонки первинної фази на її поверхні буде таким же, як і при утворенні центру нової фази. Зміна загаль-

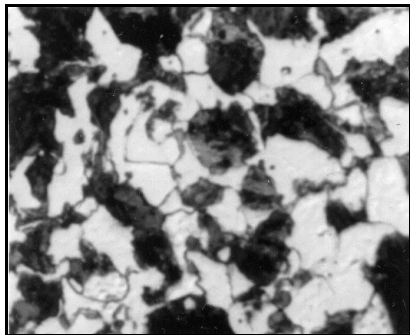
льної вільної енергії ΔF залежить від суми змін об'ємної та поверхневої вільних енергій

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

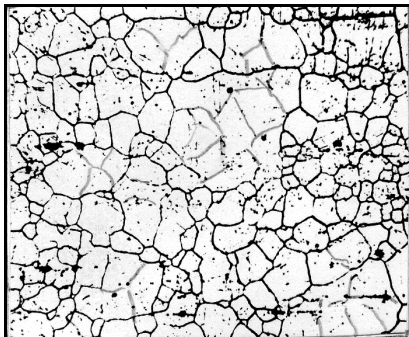
де ΔF_v і ΔF_s – зміна об'ємної і поверхневої вільної енергії системи.



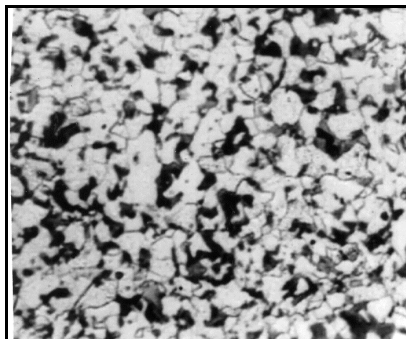
а



б



в



г

Рис. 2. Структура аустенітних зерен і перлітних колоній у вихідній (а, б) і наномодифікованій (в, г) кремніймарганцевистій сталі 10Г2 після нормалізації, $\times 100$

Однак зародження первинної фази на наявних у розплаві наночастинках полегшено і йде зі зменшенням сумарної вільної енергії (прихованої теплоти кристалізації) за рахунок зміни співвідношення об'ємної та поверхневої вільних енергій, в той час як утворення зародка в немодифікованому розплаві вимагає витрат енергії та стає термодинамічно не вигідним (йде з поглинанням вільної енергії).

Наявність великої питомої поверхні наночастинки робить процес зародження твердої фази на їх поверхні термодинамічно вигідним за відсутності у таких утвореннях тенденції до розпаду. Такі ділянки твердої фази при охолодженні розплаву до температури кристалізації виграють у конкурентній боротьбі у спонтанно або гетерогенно виниклих зародків. У підсумку розміри дендритів (зерен) у відливку з модифікованої сталі визначаються кількістю наночастинок: чим їх більше, тим дендрити дисперсніші.

Таким чином, роль нанодисперсних частинок зводиться до створення в розплаві додатково штучних центрів кристалізації. Для цього вони повинні бути відповідні з критичними зародками та їх має бути достатня кількість при масовому введенні для отримання в литві дрібнодисперсної структури. Теоретичні та експериментальні дослідження показали, що для досягнення в литві тонкодисперсної структури необхідно, щоб в розплаві було не менше 10^5 – 10^8 шт/см³ центрів кристалізації розміром 20–40 нм, що відповідає 0,08–0,15 % введеного нанодисперсного таблетованого модифікатора на основі TiC. На рис. 2 приведено мікроструктуру вихідної та наномодифікованої сталі 10Г2.

Видно, що наномодифікована сталь 10Г2 після нормалізації характеризується дрібнішим (в 2,0–3,5 рази) аустенітним зерном і більш дисперсною однорідною феритоперлітною структурою.

Отримані результати використані при розробці технологічних рекомендацій та інструкції з наномодифікування кремніймарганцевих сталей тугоплавкими наноконпозиціями на основі карбонітрида титану.

Запропоновано і теоретично обґрунтовано застосування нанодисперсних композицій TiC розміром 20–40 нм в якості модифікаторів сталі 10Г2. Встановлено умови термодинамічної стійкості системи «наночастинка–метал», при яких наночастинки є центрами кристалізації.

Визначено оптимальну кількість нанодисперсного модифікатора TiC для обробки сталі 10Г2 в кількості 0,10 % мас. Досягнуто подрібнення зеренної структури у сталі в результаті модифікування в 2,0–3,0 рази.

Висновки

Проведено аналітичний огляд стану проблеми отримання конструкційних сталей, що містять нанодисперсні композиції. Розраховано розміри порошоків TiC, їх питому поверхню і питому поверхневу енергію. Встановлено умови термодинамічної стійкості системи, при яких наночастинки є центрами кристалізації.

Визначено оптимальну кількість нанодисперсного модифікатора TiC для обробки сталі 10Г2 в кількості 0,1 % мас. Досягнуто подрібнення зеренної та субзеренної структури в сталі 10Г2 в результаті наномодифікування в 2,0–3,0 рази.

Подальші дослідження допускають розроблення технологічної інструкції з модифікування сталей наноконпозиціями для дослідно-промислового випробування на металургійних підприємствах.

Література

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. тр. 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. Калинин В.Т. Теплофизические процессы в нанодисперсных системах, синтезированных плазмохимическим методом / В.Т. Калинин // Системні технології: зб. наукових праць. – 2001. – №3. – С. 11–23.
11. 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. – С. 1429–1436.
12. Shirinyan A.S., Gusak A.M., Desre P.I. // Metastable and Nanocrystalline Mater. – 2000. – № 7. – P. 17–25.

References

1. Borysenko V.E. (2008). Nanomaterialy y nanotekhnolohyy [Nanomaterials and nanotechnology]. Tolochko – Mynsk: yzd. tsentr BRU. 375 [in Russian].
2. Husev A.Y. (2005). Nanomaterialy, nanostrukturny ,nanotekhnolohyy [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology]. M. – Fyzmatlyt, 426 [in Russian].
3. Husev A.Y. (1998). Nanokrystallicheskiye materyaly: metody poluchenyya y svoystva [Nanocrystalline materials: production methods and properties]. Ekaterynburh: UrO RAN. 200 [in Russian].
4. Holovyn Yu.Y. (2003) Vvedenye v nanotekhnolohyyu [Introduction to nanotechnology]. M.: Mashynostroenye. 112 [in Russian].
5. Bol'shakov V.Y. (2010) Strukturnaya teoriya uprochnenyya konstruktsyonnykh staley y druhykh materyalov [Structural theory of hardening of structural steels and other materials]. Dnepropetrovsk: yzd. Svydler, 471 [in Russian].
6. Bol'shakov V.Y. (2014) Ughlerodsoderzhashcheye nanostrukturnyrovannyye kompozytsyonnyye elektrokhymicheskiye pokrytyya konstruktsyonnoho y funktsional'noho naznachenyuya [Carbon-containing nanostructured composite electrochemical coatings for structural and functional purposes]. Vestnyk PHASA-#10(199) – 36–44 [in Russian].
7. Petrov Yu.Y. (2000). O nekotorykh osobennostyakh pryhotovlenyya nanomalykh chastyts neorhanycheskykh soedynenyy metodom hazovoho ysparenyya [Some features of the preparation anomaly particles of inorganic compounds by gas evaporation]. Yzv. RAN. Ser. fizych. T. 64. #8. - 1548–1557 [in Russian].
8. Sutuhyn A.H. (1987). Kynetyka obrazovanyua malykh chastyts pry ob'yimnoy kondensatsyy [Kinetics of formation of small particles in bulk condensation]. Fyzykokhymyya dyspersnykh system: Sb. trudov Yn-ta metallurhy ym. A.A. Baykova. – М.: Nauka, – 15–21 [in Russian].

9. Hryhor'eva L.K. (1988). *Malye metallycheskiye chastytsy v fizyke y khymyy* [Small metal particles in physics and chemistry]. *Pryroda*. –#6. – 5–11 [in Russian].
10. Kalynyn V.T. (2001). *Teplofyzicheskiye protsessy v nanodispersnykh systemakh, syntezyrovannykh plazmokhymychemskym metodom* [Thermal processes in nanosized systems, synthesized by plasma-chemical method]. *Zb. naukovykh prats' "Systemni tekhnolohiyi. – Dnepropetrovsk: DNVP "Systemni tekhnolohiyi" NmetAU*. – #3. –11–23 [in Russian].
11. Hladkykh N.T. (1971). *Opreddenye poverkhnostnoy enerhyy tverdykh tel po temperature plavlenyya dyspersnykh chastyts*/N.T. Hladkykh, V.Y.Khotyakova // *Ukraynskyy fizychesky zhurnal*. – #9. – 16. – 1429–1436 [in Russian].
12. Shirinyan A.S., Gusak A.M., Desre P.I. (2000). *Metastable and Nanocrystalline Mater*. N7. 17–25 [in English].

Калінін Олександр Васильович – к.т.н., докторант кафедри матеріалознавства і обробки матеріалів, ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва і архітектури»
+38 (056) 743-33-02,
e-mail: kalinina.dnu@gmail.com

MECHANIZATION OF STRUCTURAL COMPONENT STRUCTURAL STEELS WITH NANOMODIFICATION

Kalinin A.V., SINE «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», St. Chernyshevsky

Abstract. *Studying the behavior of the impact of nano-dispersed refractory particles Ti(CN) on the structure of the modified Si-Mn – steels. 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. 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. Proposed and theoretically justified the use of nanodispersed composition Ti(CN) 20–40 nm size as modifiers steel 16ГС. The conditions of thermodynamic stability of the system «nanoparticle metal». The optimal amount of nanosized modified Ti(CN) for the treatment of steel 16ГС – 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.

Key words: *nano-dispersed modifier, steel, specific surface area, surface energy of particles, structure.*

ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИИ

Калинин А.В., ГВУЗ «Приднeпровская государственная академия строительства и архитектуры»

Аннотация. *Исследовано влияние тугоплавких нанодисперсных частиц Ti(CN) на структурообразование модифицированных Si-Mn-сталей. Методом плазмохимического синтеза получены нанодисперсные порошковые композиции Ti(CN) фракцией до 100 нм. Предложено и теоретически обосновано применение нанодисперсных композиций Ti(CN) размером 20–40 нм в качестве модификаторов стали 16ГС. Определено оптимальное количество нанодисперсного модификатора Ti(CN) для обработки стали 16ГС – 0,10 % масс. Достигнуто измельчение зерна отливок в 2,0–3,5 разів.*

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