

УДК 621.74:669.131

DOI: 10.30838/P.CMM.2415.200418.66.9

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

БОЛЬШАКОВ В. И.¹, *д.т.н., проф.*,
КАЛИНИН А. В.², *к.т.н., докторант*,
СТАФЕЦКИЙ Л. П.³, *д.т.н., проф.*

¹ кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», 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

² кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», 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

³ АО «Neomat», ул. Мейстару, 10/410, LV1050, Рига, Латвия, тел. +371 2633-40-47, e-mail: neomat@neomat.lv

Аннотация. *Цель.* Исследование роли тугоплавких наночастиц с необходимыми термодинамическими и кристаллографическими параметрами и применение полученных данных для разработки способа поверхностного модифицирования низколегированных конструкционных сталей. *Методика.* Объектом исследования служили литые заготовки низколегированной стали 09Г2С, модифицированные нанопорошковыми композициями карбидного и карбонитридного класса на основе Al, Ti, Si. Нанодисперсные порошки размерами до 100 нм получали методом плазмохимического синтеза. *Результаты.* Для оценки модифицирующей эффективности тугоплавких композиций обобщены данные мольной энтальпии их образования, температуры плавления, растворимости в расплаве и типа проводимости. Оработаны технологические параметры плазмохимического синтеза нанопорошков. Изучение гранулометрического состава проводили методом рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Расчетным путем определено оптимальное количество частиц модификатора: 0,08...0,15% от веса расплава. На поверхности литых образцов определяли глубину слоя, пропитанного наноконпозициями Ti(CN), TiC в различных соотношениях. Установлена зависимость глубины пропитки от температуры заливаемой стали и времени выдержки расплава. *Научная новизна.* Установлен механизм взаимодействия стального расплава со слоем нанодисперсной композиции, включающий нагрев слоя нанопорошка на поверхности отливки, фильтрацию расплава в поры порошка, диффузионные процессы при распределении частиц в жидкой фазе и при охлаждении отливки. *Практическая значимость.* Проведенные эксперименты по определению износостойкости показали, что наибольший коэффициент износостойкости имеют образцы стали, которые были пропитаны нанодисперсным порошком Ti(CN).

Ключевые слова: кристаллографические параметры, нанодисперсная композиция, низколегированные стали, плазмохимический синтез.

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛОГРАФІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НАНОДИСПЕРСНИХ КОМПОЗИЦІЙ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ

БОЛЬШАКОВ В. И.¹, *д.т.н., проф.*,
КАЛІНІН О. В.², *к.т.н., докторант*,
СТАФЕЦКИЙ Л. П.³, *д.т.н., проф.*

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

² кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», 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

³ АО «Neomat», ул. Мейстару, 10/410, LV1050, Рига, Латвия, тел. +371 2633-40-47, e-mail: neomat@neomat.lv

Анотація. *Мета.* Дослідження ролі тугоплавких наночастинок з необхідними термодинамічними та кристаллографічними параметрами і застосування отриманих даних для розробки способу поверхневого модифікування низьколегованих конструкційних сталей. *Методика.* Об'єктом дослідження були литі заготовки низьколегованої сталі 09Г2С, модифіковані

нанопорошковими композиціями карбідного і карбонітридного класу на основі Al, Ti, Si. Нанодисперсні порошки розмірами до 100 нм отримували методом плазмохімічного синтезу. **Результати.** Для оцінки модифікуючої ефективності тугоплавких композицій узагальнені дані мольної ентальпії їх утворення, температури плавлення, розчинності в розплаві і типу провідності. Відпрацьовано технологічні параметри плазмохімічного синтезу нанопорошків. Вивчення гранулометричного складу проводили методом рентгеноструктурного аналізу та електронної мікроскопії. Розрахунковим шляхом визначено оптимальну кількість частинок модифікатора: 0,08 ... 0,15% від ваги розплаву. На поверхні литих зразків визначали глибину шару, просоченого наноконпозицій Ti(CN), TiC в різних співвідношеннях. Встановлено залежність глибини просочення від температури заливається сталі і часу витримки розплаву. **Наукова новизна.** Встановлено механізм взаємодії сталевого розплаву з шаром нанодисперсної композиції, що включає нагрів шару нанопорошків на поверхні виливки, фільтрацію розплаву в пори порошку, дифузійні процеси при розподілі часток в рідкій фазі і при охолодженні виливки. **Практична значимість.** Проведені експерименти по визначенню зносостійкості показали, що найбільший коефіцієнт зносостійкості мають зразки сталі, які були просочені нанодисперсним порошком Ti (CN).

Ключові слова: кристалографічні параметри, нанодисперсна композиція, низьколеговані сталі, плазмохімічний синтез.

PECULIARITIES OF CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS OF NANODISPERSED COMPOSITIONS AND THEIR IMPACT ON THE PROPERTIES OF LOW-ALLOYED STEEL

BOLSHAKOV V. I.¹, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
KALININ A. V.², *Ph. D., Assoc. prof.*,
STAFECKUS L. P.³, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*

¹ The department of materials science and materials processing, SINE «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», St. Chernyshevsky, 24-a, 49600, Dnepropetrovsk, Ukraine, ph. +38 (056)-745-23-72, e-mail: lab120@mail.pgasa.dp.ua, ORCID ID: 0000-0002-2624-4666

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

³ AO «Neomat», St. Meistaru, 10/410, LV1050, Riga, Latvia, ph. +371 2633-40-47, e-mail: neomat@neomat.lv

Annotation. Purpose. Investigation of the role of refractory nanoparticles with the necessary thermodynamic and crystallographic parameters and application of the data obtained to develop a method for surface modification of low-alloy structural steels. **Methodology.** The object of the study was cast casts of low-alloy steel 09G2S, modified with nanopowder compositions of carbide and carbonitride class based on Al, Ti, Si. Nanodispersed powders up to 100 nm in size were obtained by the method of plasma-chemical synthesis. **Findings.** To assess the modifying efficiency of refractory compositions, the data on the molar enthalpy of their formation, melting point, solubility in the melt, and conductivity type are summarized. Technological parameters of plasma-chemical synthesis of nanopowders have been worked out. The granulometric composition was studied by X-ray diffraction analysis and electron microscopy. The optimal amount of modifier particles was determined by calculation: 0,08 ... 0,15% of the melt weight. On the surface of the cast samples, the depth of the layer impregnated with Ti(CN), TiC nanocomposites in various ratios was determined. Dependence of the impregnation depth on the temperature of the cast steel and the time of exposure of the melt is established. **Originality.** A mechanism is established for the interaction of a steel melt with a layer of nanodispersed composition, including heating the nanopowder layer on the surface of the casting, filtering the melt into the pores of the powder, diffusion processes in the distribution of particles in the liquid phase and in the cooling of the casting. **Practical value.** The carried out experiments to determine the wear resistance showed that the steel wear rate was the highest coefficient of wear resistance, which was impregnated with Ti (CN) nanodispersed powder.

Keywords: crystallographic parameters, nanodisperse composition, low-alloy steels, plasma-chemical synthesis.

Введение

Получение мелкозернистого и нанокристаллического состояния сталей и сплавов с высоким комплексом механических свойств в промышленных масштабах является актуальной задачей современного материаловедения. В связи с этим в последнее время активно развиваются различные способы получения таких материалов [1-2]. Одним из эффективных подходов является поверхностное модифицирование Fe-C расплавов дисперсными и нанодисперсными материалами [3-4].

К поверхностным слоям изделий предъявляются повышенные требования по износостойкости, твердости и коррозионной стойкости, которые достигаются применением известных методов химико-термической обработки или электрохимических покрытий. Однако, этими методами не удается получить толщину поверхностного слоя с нужными свойствами. Более экономичным способом является поверхностное модифицирование, при котором отливка в процессе формирования соприкасается со средой (твердой,

жидкой или газообразной), из которой получают легирующие и модифицирующие элементы.

Перспективным научно-техническим направлением в области разработки новых материалов является создание литых Fe-C сплавов, армированных нанодисперсными частицами на основе Ti(CN), WC, SiC и другими. Основным способом получения таких отливок является введение наночастиц в жидкометаллическую ванну. При этом свойства литых сплавов зависят не только от вида и объемной доли введенных частиц, но и от соразмерности их с величиной центров кристаллизации при затвердевании металлической матрицы [5].

Цель

Целью настоящей работы является исследование роли тугоплавких наночастиц с необходимыми термодинамическими и кристаллографическими параметрами и применение полученных данных для разработки поверхностного модифицирования низколегированных конструкционных сталей.

Материал

Материалом исследования была выбрана наиболее распространенная в строительной индустрии и машиностроении конструкционная низколегированная сталь 09Г2С следующего химического состава: С-0,11; Mn-1,40; Si-0,55; S-0,016; P-0,014; Cr-0,3; Ni-0,15; Cu-0,20; Ti-0,003; As-0,03; N-0,01; Mo-0,03; V-0,009; Nb-0,006; Fe-ост.

Методика и результаты

В результате выполненных совместных исследований в АО «Неомат» (Рига, Латвия) созданы и отработаны в промышленных условиях высокоэффективные модификаторы с размером частиц 0,01...0,1 мкм, синтезируемые из отходов ферросплавных, титано-магниевого, кремний-полимерных производств на специальных высокочастотных плазмохимических установках. Отработаны технологические параметры синтеза [6].

Для генерации плазмы в установках плазмохимического синтеза используются вихревые индукционные плазмотроны с газовой стабилизацией разряда. Исходные материалы дозированно вводятся в зону потока азотной плазмы с температурой 5500-7500 °С. Синтезированная газопорошковая смесь из реактора поступает через теплообменники в камеру улавливания, а затем через плакировочно-защитную систему в съемные контейнеры для сбора нанопорошка.

Для определения оптимального химического состава и гранулометрического состава тугоплавких порошков-модификаторов использовали композиции карбидного и карбонитридного класса на основе Si и Ti. В табл. 1 приведены основные физико-химические и термодинамические свойства

тугоплавких соединений для оценки модифицирующей эффективности [7-8].

Таблица 1

Физико-химические и термодинамические свойства тугоплавких соединений / Physicochemical and thermodynamic properties of refractory compounds

Формула соединения	Мольная энтальпия образования - ΔH°, кДж·моль ⁻¹	Температура плавления, °С	Растворимость в расплаве, %	Тип проводимости
SiC	66,1	2830	разлагается	металлический
TiC	209,0	3140	0,5	металлический
Ti(CN)	358,5	3180	<0,1	металлический
TiN	323,0	2950	<0,1	металлический

Выплавку стали 09Г2С проводили в промышленной индукционной печи САТ-0,16 емкостью 200 кг при температуре до 1600°С. Смесь нанопорошков готовили путем перемешивания компонентов в атритторе для достижения равномерного распределения составляющих. Заливку форм проводили сверху. О склонности стали и нанопорошков к пропитке судили по глубине пропитанного слоя. Результаты замеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Глубина пропитки образцов стали 09Г2С / Depth of impregnation of samples of steel 09G2S

Номер опыта	Глубина пропитки, мм		
	Ti(CN), 100%	TiC, 100%	50% Ti(CN) + 50% TiC
1	18-20	15-17	17-19
2	17-19	9-11	15-17
3	13-15	11-13	13-15
4	20-22	16-18	18-20

Как следует из приведенных данных, наилучшую пропитку имеет нанопорошок Ti(CN). При температуре заливаемого металла 1600°С и увеличении времени выдержки расплава до 8 мин. Износостойкость сплавов оценивали по потере массы образца. Для сравнения были испытаны образцы немодифицированной стали 09Г2С, износостойкость которой приняли за 1. Результаты испытания показали, что наиболее высокую износостойкость имела сталь, в которой упрочняющая фаза Ti(CN) не растворяется в основном металле. Коэффициент

износостойкости модифицированной стали 09Г2С составлял 2,5...2,7.

Из анализа приведенных данных следует, что наибольшую мольную энтальпию имеет Ti(CN). Изучение гранулометрического состава и кристаллографических параметров нанокomпозиций проводили методом рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Обобщенные результаты кристаллографических и размерно-топологических исследований нанодисперсных материалов приведены в табл. 3.

На основании полученных данных установлен механизм взаимодействия стального расплава со слоем нанодисперсной композиции, который включает следующие процессы: нагрев слоя нанопорошка за счет физического тепла расплава, фильтрация расплава в поры порошка, распределение частиц нанопорошка в жидкой фазе, диффузионные процессы при охлаждении отливки в твердом состоянии.

Таблица 3

**Кристаллографические параметры и физические свойства нанокomпозиций /
Crystallographic parameters and physical properties of nanocompositions**

Нанодисперсный материал	Пространственно геометрическая форма частиц	Тип фазы	Период решетки, Å		Плотность, кг/м ³	Температура плавления (разложения), °C	Расчётная удельная поверхность, м ² /г
			a	c			
SiC	Гексагональная, тригональная	внедрения	3,080	10,04	3220	2830 Разложения	54,8
AlN	Гексагональная	внедрения	-	-	2350	2200 Плавления	64,6
TiC	Кубическая	внедрения	4,319	-	4920	3140 Плавления	44,7
TiN	Кубическая	внедрения	4,243	-	5430	2950 Плавления	31,6
Ti(CN)	Кубическая	внедрения	4,256	-	4950	3120 Плавления	44,0

Таким образом, в результате выполненных исследований установлена эффективность применения нанодисперсной композиции карбонитрида титана Ti(CN) при выплавке и поверхностном модифицировании конструкционной стали.

Научная новизна и практическая ценность

Разработаны параметры плазмохимического синтеза нанопорошковых композиций карбидного и карбонитридного класса на основе титана. Проведена оценка модифицирующей эффективности нанодисперсных композиций на основе анализа их термодинамических, физико-химических и кристаллографических параметров. Обоснован выбор нанопорошков на основе карбонитрида титана Ti(CN) фракции 30...40 нм в качестве наиболее эффективных модификаторов стального расплава. Проведенные эксперименты по определению износостойкости показали, что наибольший коэффициент износостойкости имеют образцы стали 09Г2С, пропитанной нанодисперсным порошком Ti(CN).

Выводы

1. Проведен анализ состояния проблемы поверхностного упрочнения стальных отливок. Определены возможные варианты упрочнения при создании поверхностных слоев до 3 мм.
2. Предложен экономичный способ упрочнения низколегированных сталей путем поверхностного легирования нанодисперсными композициями карбидного класса.
3. Проведена оценка модифицирующей активности различных тугоплавких соединений. Наибольшую эффективность имеет карбонитрид титана при $\Delta H=358,5$ кДж·моль⁻¹.
4. Методом плазмохимического синтеза получены нанодисперсные порошки Ti(CN) фракции до 40 нм.
5. Проведена опытная плавка стали 09Г2С с использованием Ti(CN) в качестве модификатора. Определена глубина пропитки поверхности сталей с применением нанопорошков.
6. Проведены эксперименты по определению износостойкости модифицированных образцов. Наибольший коэффициент износостойкости (2,5...2,7) имели образцы стали 09Г2С модифицированной Ti(CN), что в 2,5 раза выше износостойкости исходной стали.

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. Стафецкий Л.П. Плазменный синтез нанопорошков в АО «Neomat» / Сб. докладов научных Рыкалинских чтений «Плазменные процессы в металлургии и обработке металлов» - М.: ИМет им. А.А. Байкова. – 2016. – С. 25-29.
7. Петров Ю.И. О некоторых особенностях приготовления наномалых частиц неорганических соединений методом газовой 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.

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 nanotehnologiju* [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. Stafecckij L.P. *Plazmennij syntez nanoporoshkov v AO «Neomat»* [Plasma synthesis of nanopowders in JSC "Neomat"] / «Plazmennye processy v metallurhyy u obrabotke metallov» - M.: YMet ym. A.A. Bajkova. – 2016. – P. 25-29.
7. Petrov Yu.I. *O nekotoryh osobennostjah prigotovlenija nanomalyh chastic neorganicheskikh 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.

Стаття рекомендована до публікації д-ром. техн. наук, проф. В.С. Вахрушевою (Україна), д-ром. техн. наук, проф. Д.В. Лаухіним (Україна)