

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ Fe-СОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ ОКСИДОВ d-МЕТАЛЛОВ*

*А.П. ЗЫКОВА¹, м.н.с.
 М.Ю. НОВОМЕЙСКИЙ², инженер
 И.А. КУРЗИНА¹, канд. хим. наук, доцент
 А.А. НИКУЛИНА³, канд. техн. наук, доцент
 А.С. КНЯЗЕВ², канд. хим. наук, доцент
 (¹ ТГУ, ТПУ г.Томск, ² ТГУ, г.Томск,
³ НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья поступила 12 ноября 2012 года

Зыкова А.П. – 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
 Национальный исследовательский Томский государственный университет
 e-mail: zykovaap@mail.ru

Методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии проведено исследование чугуна марки СЧ25 в трех состояниях: 1) без добавления модифицирующей смеси (МС); 2) после введения МС (смесь ультра- и нанодисперсных порошков оксидов d-металлов) с восстановителем криолит (Na_3AlF_6); 3) после введения МС с восстановителем карбид кальция (CaC_2). Определен элементный состав, фазовый состав, изучена микроструктура металлической матрицы и графитовых включений. Установлено, что введение модифицирующей смеси с восстановителем (Na_3AlF_6 либо CaC_2) приводит к морфологически однородной структуре, изменению фазового состава, содержанию объемной доли фаз, кристаллической решетки твердых растворов.

Ключевые слова: чугун марки СЧ25, модифицирование, ультра- и нанодисперсный порошок оксида, фазовый состав, параметр кристаллической решетки, микроструктура.

Введение

Серый чугун имеет широкое распространение в литейном производстве в силу своих хороших литейных и механических свойств и значительной дешевизны по сравнению с другими сплавами [1]. Известно, что механическая прочность серого чугуна зависит от формы, величины и распределения графитовых включений, а также от прочности основной металлической матрицы. В последнее время для улучшения механических свойств сталей и чугунов используют различные модификаторы, которые вводятся непосредственно в расплав при приготовлении изделий из литья. Особенно большое внимание уделяется модификаторам на основе ультра- и нанодисперсных порошков оксидов d-металлов

[2, 3]. Несмотря на широкий круг модифицирующих добавок, вопросы по влиянию модифицирования на структурно-фазовое состояние чугунов и сталей остается открытым. Большой интерес представляют исследования процессов кристаллизации и структурообразования матричной основы и графитовых включений. Целью исследования являлось детальное описание микроструктуры и фазового состава серого чугуна марки СЧ25 до и после введения модифицирующей смеси на основе порошков оксидов d-металлов.

Материал и методика эксперимента

В работе анализировался серый чугун марки СЧ25, отливки которого были получены на Ремонтно-механическом заводе «Енисей»

* Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 02.740.11.0823 от 11.06.2010 г. и ГК №11.519.11.6025 от 28.10.2011 г.

Химический состав чугуна марки СЧ25 без модификатора

Химический элемент	Содержание элемента, масс. %	Химический элемент	Содержание элемента, масс. %
Fe	49,91	Cu	0,06
C	29,78	Al	0,05
O	17,28	Ni	0,04
Si	1,73	Ca	0,03
Na	0,26	K	0,02
Mn	0,25	Ti	0,02
Cr	0,18	V	0,02
P	0,14	As	0,004
S	0,14	Nb	0,001
Cl	0,10	–	–

(г. Красноярск). Образцы находились в трех состояниях: **Ч-1** – без добавления модифицирующей смеси; **Ч-2** – после введения МС, восстановитель криолит (Na_3AlF_6); **Ч-3** – после введения модифицирующей смеси, восстановитель карбид кальция (CaC_2). Химический состав исследуемого чугуна марки СЧ 25 приведен в табл. 1.

В качестве модификатора использовали смесь, состоящую из нанодисперсных оксидов циркония, титана, ниобия, гафния, ванадия, тантала; ультрадисперсных порошков оксидов меди и алюминия; восстановителя (Na_3AlF_6 или CaC_2) [4]. Порошок модификатора в количестве 0,2...0,3 масс. % вводили в виде брикетов под струю металла во время разливки.

Для изучения элементного и фазового состава и структурного состояния в работе использовались рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ (РФА) и растровая электронная микроскопия (РЭМ). Проведено качественное сравнение трех состояний чугуна, определена микроструктура и локализация фосфидной эвтектики [5]. Исследования методом рентгенофлуоресцентного анализа проводили на рентгенофлуоресцентном анализаторе металлов Альфа-8000 LZХ (ЦКП ТГУ, г. Томск) при напряжении 40 кВ и анодном токе 95 мА, с шагом 8 град/мин. Был определен элементный состав и проведен количественный анализ чугуна марки СЧ25 без введения и после введения модифицирующей смеси.

Исследования рентгенофазового анализа (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD6000 (ЦКП ТГУ, г. Томск) при напряжении 40 кВ и анодном токе 30 мА, с применением CuK_α -излучения ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$).

Для расшифровки использовали базу данных PDF-4 (ICSD). Параметры кристаллической решетки и ОКР рассчитывали по формулам для расчета межплоскостных расстояний и формуле Шеррера.

В исследованиях методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) был использован растровый электронный микроскоп Carl Zeiss EVO50 XVP (НОЦ «Нанотехнологии» НГТУ, г. Новосибирск) с функцией картирования и определения химического анализа. Идентификация фаз проводилась с помощью баз данных кристаллографической информации ICSD.

Результаты и их обсуждение

Чугун марки СЧ25 без добавления модифицирующей смеси. Анализ, проведенный методом РФА, показал, что в образцах чугуна марки СЧ25 без модифицирующей смеси присутствуют 3 фазы: α -Fe, Fe_2Si и графит С (рис. 1, табл. 2). Фаза α -Fe является основной фазой в сплаве, объемная доля которой составляет 94,4 %. Твердый раствор α -Fe имеет объемноцентрированную кубическую кристаллическую решетку с параметром $a = 2,8613 \text{ нм}$ (табл. 2). Расчетный параметр кристаллической решетки фазы α -Fe оказался несколько меньше литературных данных (табл. 2) [6, 7]. Второй является фаза, которая представляет собой Fe_2Si и имеет ОЦГ кристаллическую решетку ($a = 3,9746$ и $c = 4,9890 \text{ нм}$) (см. табл. 2). Объемная доля фазы составляет 2,8 %. Расчетные параметры кристаллической структуры Fe_2Si имеют меньшее значение в сравнении с литературными данными (см. табл. 2) [6, 7].

Количественные данные о присутствующих в чугуна марки СЧ25 фазах, полученные методом рентгенофазового анализа

Состояние образца	Обозначение образца	Фаза	Тип кристаллической решетки	Объемная доля фазы, %	Параметры кристаллической решетки (расч.), нм	ОКР, нм	Параметры кристаллической решетки, нм ([6, 7])
Чугун марки СЧ25 без модификатора	Ч-0	α -Fe	ОЦК	94,4	$a = 2,8613$	24,04	$a = 2,8664$
		Графит	ОЦГ	2,8	$a = 2,4764$ $c = 6,7110$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	40,45	$a = 2,4610$ $c = 6,7080$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
		Fe_2Si	ОЦГ	2,8	$a = 3,9746$ $c = 4,9890$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	36,62	$a = 4,0520$ $c = 5,0860$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Чугун марки СЧ25 с добавлением «МС» (восстановитель Na_3AlF_6)	Ч-1	α -Fe	ОЦК	86,21	$a = 0,8549$	25,30	$a = 2,8608$
		Графит	ОЦГ	13,79	$a = 2,4793$ $c = 6,7126$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	34,67	$a = 2,4610$ $c = 6,7080$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Чугун марки СЧ25 с добавлением «МС» (восстановитель CaC_2)	Ч-2	α -Fe	ОЦК	90,82	$a = 2,8610$	24,78	$a = 2,8608$
		Графит	ОЦГ	1,73	$a = 2,4769$ $c = 6,7260$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	34,68	$a = 2,4610$ $c = 6,7080$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
		Fe_2Si	ОЦГ	7,45	$a = 3,6169$ $c = 4,9688$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	42,44	$a = 4,0520$ $c = 5,0860$ $\alpha = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

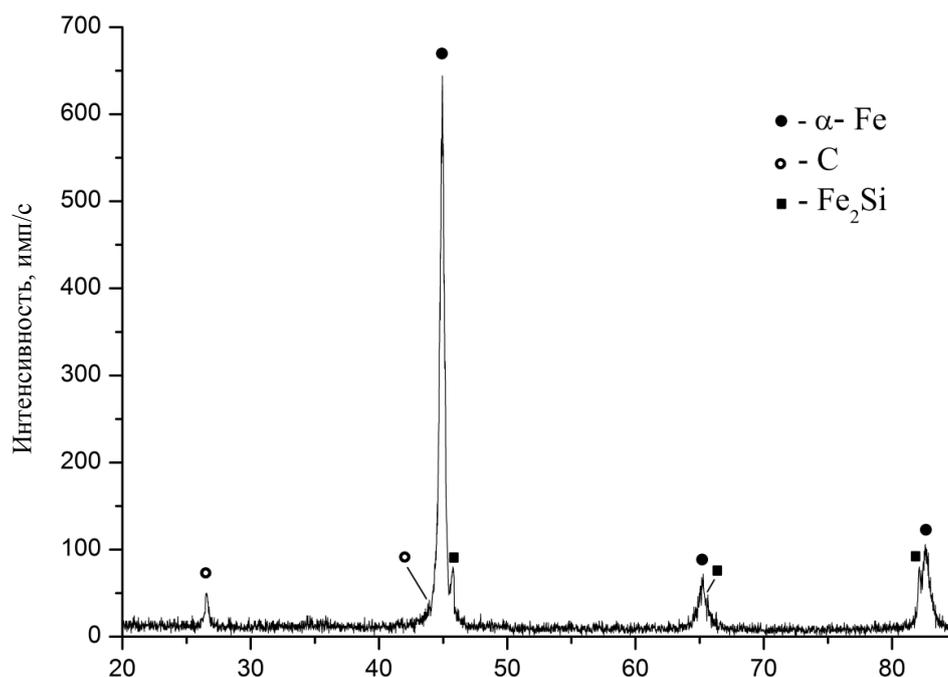


Рис. 1. Рентгенограмма чугуна марки СЧ25 без добавления модифицирующей смеси «МС»

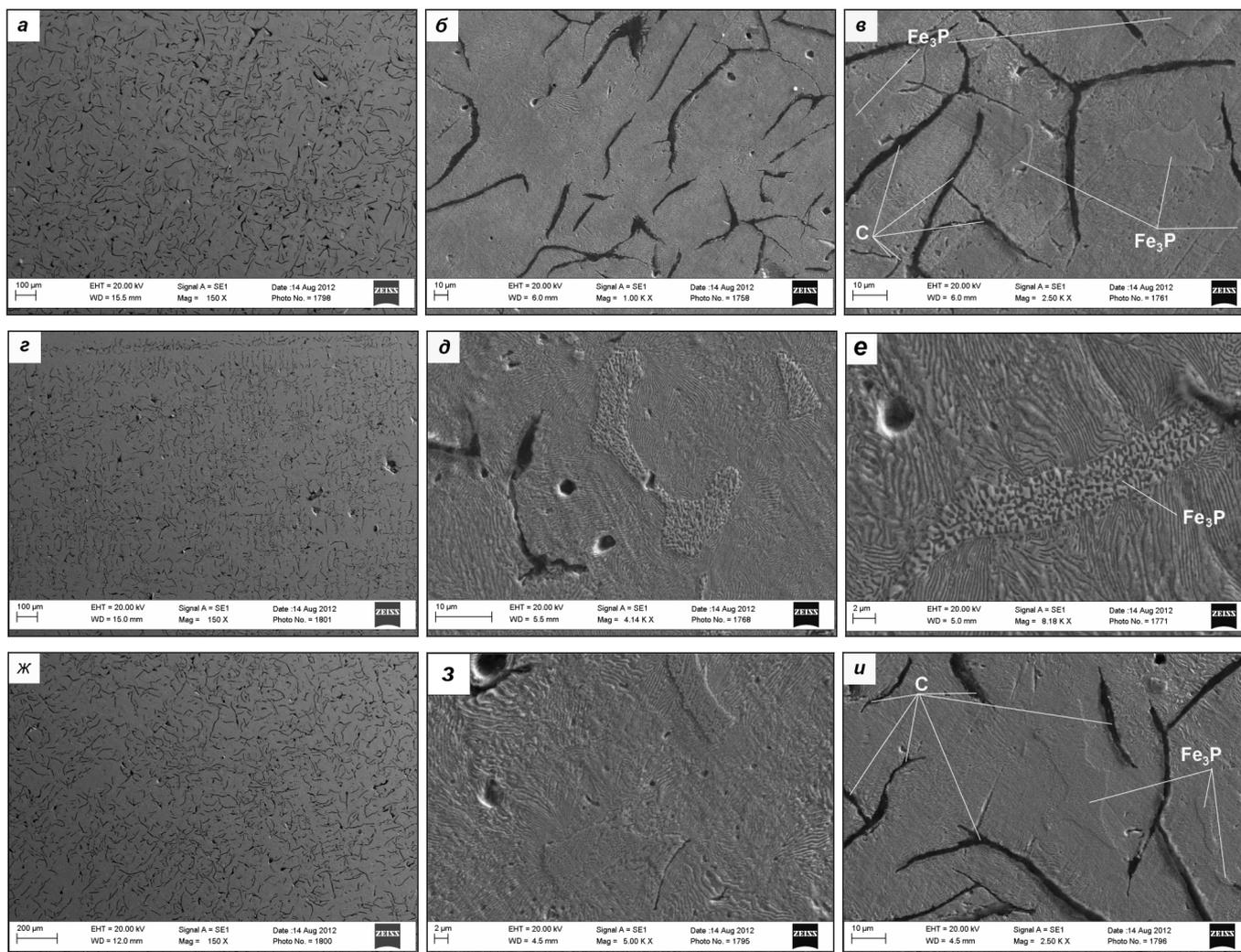


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения шлифов чугуна марки СЧ25: *а-в* – без добавления модифицирующей смеси «МС»; *г-е* – с добавлением модифицирующей смеси «МС» и восстановителя Na_3AlF_6 ; *ж-и* – с добавлением модифицирующей смеси «МС» и восстановителя CaC_2

Анализ поверхности методом РЭМ показывает, что в твердых растворах $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2Si присутствуют такие химические элементы, как С, О и Р, которые даже при небольшом количестве приводят к изменению параметров кристаллической решетки $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2Si . Стоит отметить, что по данным РЭМ элементы распределены по матрице равномерно. Согласно элементному составу чугуна марки СЧ25 (см. табл. 1) в $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_2Si могут находиться также и другие химические элементы: Mn, Cr, S, Cu, Al, Ni, V, Ti, суммарное содержание которых составляет 1,18 %, что также влияет на параметры кристаллической решетки. Однозначно определить влияние каждого из вышеперечисленных элементов в твердых растворах сложно.

В исходном сплаве присутствует еще одна фаза – углерод в виде пластинчатого графита (С) (рис. 2, *а-в*). Эта фаза обладает объемноцентрированной гексагональной кристаллической решеткой. Параметры кристаллической решетки графита, определенные методом РФА, приведены в табл. 2. Значения параметров кристаллической решетки *a* и *c* графита практически совпадают с табличными данными (табл. 2) [6, 7]. Объемная доля фазы составляет ~2,8 %.

На рис. 2, *а, б, в* представлены РЭМ-изображения поверхности чугуна марки СЧ25 без добавления модифицирующей смеси (**Ч-1**), на которых видно, что структура чугуна состоит из металлической основы с включениями графита пластинчатой прямолинейной формы (фаза С). Особый интерес имеет микрострук-

тура металлической матрицы α -Fe (феррит), которая имеет схожее строение со структурой перлита (смесь феррита и цементита) (рис. 2, в), при этом дисперсность пластин различная и неупорядоченная. Графит имеет неравномерное распределение по матрице, близкое к розеточному типу (рис. 2, а), с размером включений: длина ~ 130 мкм, ширина ~ 3 мкм. Крупные пластины графита с относительно прямыми заостренными кромками (рис. 2, а, б) служат источниками образования трещин, приводя в конечном итоге к разрушению детали или изделия в целом [1]. На рис. 2, в также видно, что в матричной основе α -Fe присутствует фосфидная эвтектика (Fe_3P), которая имеет преимущественно удлиненную форму: длина ~ 25 мкм, ширина ~ 10 мкм.

Чугун марки СЧ25 с добавлением модифицирующей смеси «МС» и восстановителя Na_3AlF_6 . Анализ, проведенный методом РФА, показал, что образец **Ч-2** с добавкой модифицирующей смеси содержит только две фазы: α -Fe и С. По сравнению с образцом **Ч-1** отсутствует фаза Fe_2Si . Это объясняется тем, что модифицирующая смесь приводит к увеличению основной фазы α -Fe, при этом объемная доля фазы Fe_2Si либо уменьшается до уровня фона, что не дает возможности распознать ее на рентгенограмме, либо отсутствует совсем. Однако, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, в твердом растворе матрицы α -Fe присутствует кремний, содержание которого составляет $\sim 1,71$ %. Эти данные подтверждаются также методом РЭМ. При проведении картирования образца было обнаружено, что Si распределен по матрице α -Fe равномерно, формируя твердый раствор с ферритом, тем самым способствуя повышению прочности и твердости [1].

Матрицей чугуна, модифицированного МС с восстановителем Na_3AlF_6 , является твердый раствор α -Fe с ОЦК-решеткой, объемная доля которого составляет 86,21 % (см. табл. 2). Наблюдается уменьшение параметра кристаллической решетки до 0,8549 нм, что меньше по сравнению с образцами **Ч-1** и **Ч-3** (табл. 2). Очевидно, что на структуру материала оказывает влияние Si, который по данным РЭМ равномерно распределен по матрице. Микроструктура матрицы образца **Ч-2**, как и в образце **Ч-1**, похожа на структуру

перлита, но, по данным РФА, является твердым раствором α -Fe (феррит). При введении модифицирующей смеси с восстановителем Na_3AlF_6 в расплав чугуна заметно меняется структура углеродных пластин (рис. 2, д, е); изменяется расположение пластинок. На рис. 2, д, е видно, что в матричной основе α -Fe, так же как и в других образцах, присутствует фосфидная эвтектика, которая имеет псевдодвойное строение (фосфид и феррит) [5]. Фосфидная эвтектика имеет продолговатую форму, значительных изменений в структуре, по сравнению с образцами **Ч-1** и **Ч-2** не обнаружено.

Второй фазой в материале, по данным РФА, является графит (С), который также представляет собой твердый раствор с объемноцентрированной гексагональной решеткой и параметрами кристаллической решетки почти такими же, как в образце **Ч-1**, и составляет $a = 2,4793$, $c = 6,7126$ (табл. 2). Объемная доля фазы С увеличилась и составляет 13,79 % в сравнении с исходным, кроме того, по данным рентгенофлуоресцентного анализа и РЭМ содержание углерода в образце составляет ~ 30 %, т. е. приблизительно еще 16 % графита (С) распределено по матрице образца равномерно. Введение в расплав чугуна модифицирующей смеси (восстановитель Na_3AlF_6) привело к изменению и измельчению структуры графита (рис. 2, з). Видно, что графит имеет междендритное пластинчатое распределение [5] с размером включений: длина ~ 80 мкм, ширина $\sim 1,8$ мкм, что существенно ниже, чем в исходном немодифицированном образце **Ч-1**. Чугун с таким графитом в составе менее хрупок и характеризуется повышенной механической прочностью.

Чугун марки СЧ25 с добавлением модифицирующей смеси «МС» и восстановителя CaC_2 . Проведенный анализ показал, что образец **Ч-3** содержит три фазы, так же как и образец **Ч-1**: α -Fe, Fe_2Si и графит (см. табл. 2). По сравнению с образцом **Ч-1** в образце **Ч-3** происходит увеличение фазы Fe_2Si до 7,45 %, уменьшение фазы α -Fe до 90,82 % и графита (С) до 1,73 % (табл. 2). Фаза α -Fe является так же основной фазой в сплаве (матрицей), имеет ОЦК-решетку с параметром $a = 2,8610$, что, также практически совпадает с расчетным параметром решетки образца **Ч-1**, (табл. 2). Второй фазой, так же как и в образце

Ч-1, является фаза твердого раствора с ОЦГ-решеткой и параметрами решетки $a = 3,6169$ и $c = 4,9688$, что, так же как и в образце **Ч-1**, существенно ниже табличного значения. При проведении элементного анализа обнаружено, что в твердых растворах α -Fe и Fe_2Si равномерно распределен Cr, содержание которого, по данным рентгенофлуоресцентного анализа и РЭМ, составляет 0,14 %. При этом микроструктура матрицы α -Fe (феррита), так же как и в предыдущих образцах, очень похожа на мелкодисперсную пластинчатую структуру перлита. После введения модифицирующей смеси с восстановителем CaC_2 происходит изменение микроструктуры образцов: увеличивается дисперсность углеродных пластин, но упорядоченность пластин ниже, чем в образце **Ч-2**. Фосфидная эвтектика, так же как и в других образцах, имеет псевдодвойное строение (фосфид и феррит) и продольную форму с размерами: длина ~ 20 мкм, ширина 4...10 мкм, и по сравнению с образцами **Ч-1** и **Ч-2** значительных изменений в структуре не обнаружено [5].

Углерод в образце **Ч-3** присутствует также в виде графита с ОЦГ-решеткой и параметрами решетки $a=2,4769$ и $c=6,7260$. Параметры решетки образца **Ч-3** практически полностью совпадают с параметрами решетки образцов **Ч-1** и **Ч-2** и близки к табличным значениям (см. табл. 2). Из рис. 2, *ж* видно, что графит (С), как и в образце **Ч-2**, имеет междендритное пластинчатое распределение по матрице с размером включений: длина ~ 90 мкм, ширина $\sim 1,7$ мкм, что также существенно меньше, чем в образце **Ч-1**. На основе вышеуказанных данных и диаграммы состояния Fe-C можно сделать вывод, что все образцы представляют собой заэвтектический чугуны ($C > 4,3$ %), и процесс кристаллизации начинается с появления графитных частиц [7].

Заключение

Проведены исследования серого чугуна марки СЧ25 в трех состояниях: 1) без добавления модифицирующей смеси «МС»; 2) после введения модифицирующей смеси «МС», восстановитель криолит (Na_3AlF_6); 3) после введения модифицирующей смеси «МС», вос-

становитель карбид кальция (CaC_2). Установлено, что в образцах чугуна без добавления модифицирующей смеси «МС» присутствуют три основные фазы: α -Fe (94,4%), Fe_2Si (2,8%), С (2,8 %). Микроструктура представляет собой матричную основу феррита с твердым раствором FeSi и включения графита (С). Матричная основа имеет вид низкодисперсных пластин с неупорядоченным расположением, а графит представляет собой крупные пластины с относительно прямыми заостренными кромками. Установлено, что введение модифицирующей смеси с восстановителем Na_3AlF_6 влияет на фазовый состав и структуру образцов чугуна. Наблюдается увеличение фазы С (графита) до 13,97 %, при этом значительно уменьшается размер графитовых включений. Твердый раствор α -Fe является основным, при этом микроструктура матричной основы меняется: повышается дисперсность пластинок, расстояние между ними уменьшается и становится равным, расположение упорядочивается. Показано, что введение модифицирующей смеси с восстановителем CaC_2 приводит к перераспределению объемных долей твердых растворов фаз: α -Fe (90,82 %), Fe_2Si (7,45 %), С (1,73 %). Установлено существенное изменение микроструктуры образца; в матричной основе наблюдается уменьшение расстояния и повышение дисперсности пластинок. Система становится менее упорядоченной по сравнению с модификатором МС и восстановителем Na_3AlF_6 . Показано, что для всех модифицированных образцов (Ч-2 и Ч-3) содержание модифицирующих элементов в готовом сплаве в сумме не превышает 1,5 %. Добавка модифицирующей смеси приводит к улучшению микроструктуры чугуна и способствует повышению механических характеристик сплавов.

Список литературы

1. Смирнов А.Н., Лейрих И.В. Производство отливок из чугуна: учеб. пособие. – Донецк: Норд-Пресс, 2005. – 245 с.
2. Полубояров В.А., Черепанов А.Н., Коротаева З.А. Ультра- и нанодисперсные керамические порошки для модификации металлов и сплавов // Сборник трудов II международного конгресса «Цветные металлы-2010». – г. Красноярск, 2010. – С. 624–627.

3. Семенхин Б.А., Петридис А.В., Куприянова И.Ю. Возможность использования комплексного модификатора длительного действия на основе нанопорошков для повышения качества отливок из алюминиевых сплавов // «Новые материалы и технологии в машиностроении – 2005». IV Международная научно-техническая конференция, 2005. – С. 342–344.

4. Модификатор МС // Технические условия 1760-001-64101572-2011.

5. ГОСТ 3443-87. Отливки из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры // Межгосударственный стандарт, 2005. – М., 2005. – 43 с.

6. База рентгеноструктурных данных PDF-4.

7. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1–3.

Structural-phase composition of the Fe-contained alloyed, modified with ultra- and nanodispersed powders of d-metals oxides

A.P. Zykova, M.Yu. Novomeyskiy, I.A. Kurzina,
A.A. Nikulina, A.S. Knyazev

Methods of X-ray analysis and scanning electron microscopy were used to study iron C425 in three states: 1) without the addition of a modifier mixture (MS); 2) after the introduction of MS (mixture of ultra- and nanopowder metal oxides d-metals with a reducing cryolite (Na_3AlF_6) and 3) after the introduction of MS with calcium carbide (CaC_2). The element composition, phase composition, microstructure studied metal matrix and graphite inclusions. It was established that the introduction of the modifying mixture with a reducing agent (Na_3AlF_6 or CaC_2) leads to a morphologically homogeneous structure, changes in the phase composition, the content of the volume fraction of the phases, the crystal lattice of solid solutions.

Key words: Iron GL25, modification, ultra- and nano-dispersed oxide powder, phase composition, lattice parameter, and microstructure.