

УДК 669.131.22:669.179:669-177:538.911

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ $TiO_2$ , $ZrO_2$ И КРИОЛИТА НА УПРОЧНЕНИЕ ВЫСОКОХРОМИСТОГО ЧУГУНА

© 2016 г. А. П. Зыкова<sup>1,2,\*</sup>, Н. А. Попова<sup>3</sup>, Е. Л. Никоненко<sup>1,3</sup>, И. А. Курзина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский государственный университет”, Томск

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Томский государственный архитектурно-строительный университет”, Томск

\*E-mail: Zykovaap@mail.ru

Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии определены количественные параметры структурно-фазового состояния чугуна ИЧХ28Н2 до и после введения ультрадисперсных порошков  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и криолита. Проведена количественная оценка вкладов отдельных физических механизмов в повышение предела текучести исследуемых чугунов. Установлено, что основной вклад в упрочнение модифицированного чугуна ИЧХ28Н2 вносят твердорастворное, дисперсионное и зернограничное механизмы упрочнения.

DOI: 10.7868/S0367676516110351

Из всей совокупности известных механизмов упрочнения Fe–C-сплавов можно выделить механизм, заключающийся в измельчении зеренной структуры. Главное преимущество такого механизма – благоприятное влияние измельчения зерен на прочностные и эксплуатационные свойства металлических материалов. Среди современных методов внепечной обработки Fe–C-сплавов особое место занимает модифицирование ультра- и нанодисперсными частицами, которое позволяет в широких пределах регулировать процесс структурообразования при охлаждении отливки и получать изделия с высокими эксплуатационными свойствами. Главное преимущество таких модификаторов – большое количество частиц, приходящихся на единицу объема расплава. Ранее авторами [1, 2] было показано, что при модифицировании чугуна ИЧХ28Н2 ультрадисперсными порошками  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  и криолита достигается повышение прочности при сжатии на 53%, пластичности на 11%, повышаются износостойкость и коррозионная стойкость чугунов в 1.5–4 раза по сравнению с отливками, полученными по обычной заводской технологии. При этом эффект модифицирования заключался в измельчении и однородном распределении структурных составляющих и изменении локализации фаз и их объемных долей, типа и количественных характеристик дефектной структуры [3], поэтому цель работы – установление количественной оцен-

ки вкладов отдельных физических механизмов в повышение предела текучести чугуна ИЧХ28Н2.

Материалом исследования служил чугун ИЧХ28Н2 до и после модифицирования смесью, содержащей ультрадисперсные порошки  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  (примеси Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Cu не более 5 мас. %) и криолит ( $Na_3AlF_6$ ). Модифицирующую смесь (МС) загружали на дно разливочного ковша в количестве 0.3 мас. %. После выдержки расплава в печи проводили разливку чугуна в ковш с модификатором, где смесь выдерживали в течение нескольких минут. Чугун ИЧХ28Н2 имел следующий химический состав: 1) немодифицированный: 2.8% C; 26.6% Cr; 1.6% Ni; 0.4% Si; 0.03% S, основа – Fe; 2) модифицированный: 2.8% C; 27.8% Cr; 1.5% Ni; 0.2% Si; 0.03% S; 0.08% P, 0.08% Cu, 0.03% Mo, основа – Fe.

Структурно-фазовое состояние высокохромистых чугунов ИЧХ28Н2 до и после введения МС исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Количественную оценку вкладов отдельных механизмов в предел текучести высокохромистых чугунов ИЧХ28Н2 проводили по данным ПЭМ и РЭМ. Подробное описание структурно-фазового состояния, локализации фаз, величин внутренних напряжений, типа и параметров дислокационной структуры исходного чугуна и чугуна после введения модифицирующей смеси представлено в работе [3].

**Таблица 1.** Общая характеристика структурно-фазового состояния высокохромистого чугуна до и после введения МС [3]

Чугун ИЧХ28Н2	Фазовый состав	Объемная доля, %	Размер частиц фазы, мкм	Тип кристаллической решетки, простр. группа
Исходный	$\alpha$ -(Ni–Cr–Fe)	46.6–66.6	–	ОЦК, $Im\bar{3}m$
	$Fe_3C$	2.3–3.2	$0.04–0.08 \times 0.12–0.5$	Орторомбическая, $Pnma$
	$Fe_{20}C_9$	0.1–0.2	0.02–0.03	Орторомбическая
	$(Cr,Fe)_7C_3$	30–50	$89 \times 15$	Гексагональная, $P31c$
После введения МС	$\alpha$ -(Ni–Cr–Fe)	23.7	–	ОЦК, $Im\bar{3}m$
	$\gamma$ -(Fe, C)	56	–	ГЦК, $Fm\bar{3}m$
	$Fe_3C$	0.25	0.03–0.2	Орторомбическая, $Pnma$
	$Fe_{20}C_9$	0.05	0.01	Орторомбическая
	$(Cr,Fe)_7C_3$	20	$44 \times 6$	Гексагональная, $P31c$

Исследования показали, что в исходном чугуне ИЧХ28Н2 присутствуют следующие фазы:  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe),  $Fe_3C$ ,  $Fe_{20}C_9$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$  (табл. 1). Основными фазами являются  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe) и  $(Cr, Fe)_7C_3$ , объемная доля которых в разных местах образцов для  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe) составляет ~47–67%, а для  $(Cr, Fe)_7C_3$  – 30–50%. ПЭМ-исследованиями установлено, что матрицей исходного чугуна является твердый раствор  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe), структуру которого можно условно разделить на три типа: 1) феррито-карбидная смесь (50% от объема матрицы); 2) распавшийся перлит (15% от объема матрицы); 3) ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов (35% от объема матрицы). Во всех типах матрицы исходного чугуна присутствуют частицы карбидов  $Fe_3C$  и  $Fe_{20}C_9$  различного размера (табл. 1), объемные доли которых не превышают ~3.5%.

После введения МС в чугуне обнаружены следующие фазы:  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe),  $\gamma$ -(Fe, C),  $Fe_3C$ ,  $Fe_{20}C_9$ ,  $(Cr, Fe)_7C_3$  (табл. 1). Основными фазами являются  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe)  $\gamma$ -(Fe, C) и  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Матрица чугуна характеризуется твердыми растворами  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe) и  $\gamma$ -(Fe, C), объемные доли которых составляют 30 и 70% по матрице соответственно. Фаза  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe) представлена только ультрадисперсной смесью частиц феррита и карбидов; феррито-карбидная смесь и распавшийся перлит отсутствуют. Введение МС привело к измельчению размеров карбида  $(Cr, Fe)_7C_3$  в 1.5–3 раза и его равномерному распределению по сечению отливки. Объемные доли  $Fe_3C$  и  $Fe_{20}C_9$  в образцах после введения МС аналогичны исходному чугуну и не превышают ~3% (табл. 1). На межфазных границах “ $\alpha$ -матрица–карбид  $(Cr, Fe)_7C_3$ ” присутствуют карбидные частицы  $Fe_3C$  и

$Fe_{20}C_9$ . Однако в отличие от исходного чугуна это не отдельные частицы, а прослойки из карбидов  $Fe_3C$  и  $Fe_{20}C_9$ , практически полностью окаймляющие частицы  $(Cr, Fe)_7C_3$ . Дислокационная структура в матрице исходного чугуна и после введения МС – сетчатая. Введение МС привело к снижению плотности дислокаций, значениям локального напряжения, напряжения сдвига, а также амплитуды кривизны-кручения кристаллической решетки в целом по матрице на ~50% [3].

В исследуемых чугунах ИЧХ28Н2 матричная структура различна: в исходном чугуне матрицей является  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe), а после введения МС – твердые растворы  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe) и  $\gamma$ -(Fe, C), поэтому для оценки влияния механизмов упрочнения на предел текучести высокохромистых чугунов ИЧХ28Н2 до и после введения МС целесообразно использовать соотношение

$$\Delta\sigma_T = \Delta\sigma_\Phi + \Delta\sigma_A + \Delta\sigma_{(Cr,Fe)_7C_3}, \quad (1)$$

где  $\Delta\sigma_\Phi$  – предел текучести феррита ( $\Phi$ ), который, согласно [4–6], предполагает частично линейное и частично квадратичное суммирование:

$$\Delta\sigma_\Phi = \sigma_0 + \Delta\sigma_{тв.р} + \Delta\sigma_{д.ч} + \sqrt{(\Delta\sigma_3^2 + \Delta\sigma_d^2)}, \quad (2)$$

$\Delta\sigma_A$  – предел текучести аустенита (А), который аналогично  $\Delta\sigma_\Phi$  определяется соотношением [4]

$$\Delta\sigma_A = \sigma_0 + \Delta\sigma_{тв.р} + \Delta\sigma_{д.ч} + \sqrt{(\Delta\sigma_3^2 + \Delta\sigma_d^2)}, \quad (3)$$

$\Delta\sigma_{(Cr,Fe)_7C_3}$  – величина упругого напряжения в частицах  $(Cr, Fe)_7C_3$ .

$\sigma_0$  – напряжение трения для всех монокристаллов после принятия ряда приближений определяемое формулой  $\sigma_0 = 2 \cdot 10^{-4} G$  [4, 7];  $\Delta\sigma_{тв.р}$  – упрочнение твердого раствора растворенными в

**Таблица 2.** Предел текучести, предел прочности и вклады отдельных механизмов упрочнения до и после введения МС в расплав ИЧХ28Н2

Чугун ИЧХ28Н2	$\Delta\sigma_{0,2}$ , МПа	$\Delta\sigma_B$ , МПа	$\Delta\sigma_0$ , МПа		$\Delta\sigma_{\text{тв.р.}}$ , МПа		$\Delta\sigma_{\text{д.ч}}$ в $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe), МПа			$\Delta\sigma_3$ , МПа	$\Delta\sigma_{\text{д}}$ , МПа		$\Delta\sigma_T$ , МПа
							Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>20</sub> C <sub>9</sub>	(Cr,Fe) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>				
Исходный	900	1600	30		159		179	75	2.3	341	227		854
После введения МС	1000	2450	Ф	А	Ф	А	420	533	5.1	523	Ф	А	1021
			30	65	175	382					212	109	

Ф – феррит; А – аустенит.

нем легирующими элементами и примесями, определяемое соотношением

$$\Delta\sigma_{\text{тв.р.}} = \sum_{i=1}^n k_i C_i, \quad (4)$$

где  $k_i$  – коэффициент упрочнения феррита и аустенита при растворении в нем 1 мас. %  $i$ -го легирующего элемента;  $C_i$  – концентрация  $i$ -го легирующего элемента, растворенного в феррите;  $\Delta\sigma_{\text{д.ч}}$  – дисперсионное упрочнение, некогерентными частицами описывается механизмом Орована [4–7]

$$\Delta\sigma_{\text{д.ч.}} = B \frac{mGb}{2\pi(r-R)} \Phi \ln \left( \frac{r-R}{2b} \right), \quad (5)$$

где  $B = 0.85$  – параметр, учитывающий неравномерность распределения частиц в матрице;  $m$  – ориентационный множитель (для феррита  $m = 2.75$ , для аустенита  $m = 3.1$ );  $G$  – модуль сдвига;  $b$  – вектор Бюргерса;  $r$  – расстояние между центрами частиц;  $R$  – средний размер частиц;  $\Phi = 1$  – множитель, зависящий от типа дислокаций;  $\Delta\sigma_3$  – зернограничное упрочнение, описываемое соотношением Холла–Петча  $\Delta\sigma_3 = kd^{-1/2}$  [4–7], где  $k$  – коэффициент зернограничного упрочнения;  $d$  – средний размер зерна/частицы;  $\Delta\sigma_{\text{д}}$  – упрочнение, обусловленное сопротивлением скользящей дислокации другим дислокациям в кристалле (деформационное упрочнение):

$$\Delta\sigma_{\text{д}} = \alpha m G b \sqrt{\rho}, \quad (6)$$

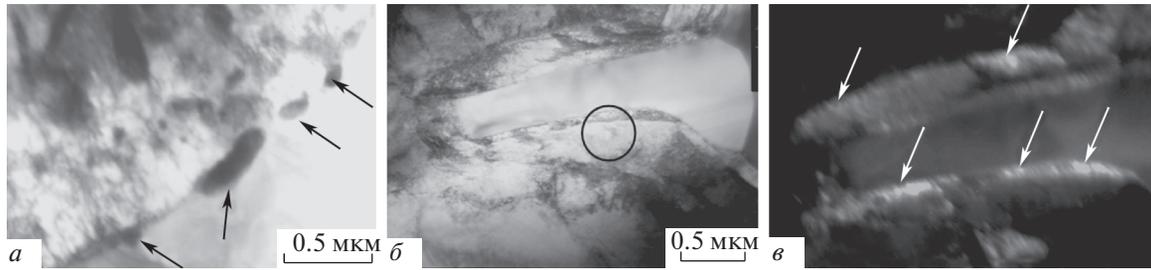
где  $\alpha$  – безразмерный коэффициент, который меняется в пределах 0.05–1 в зависимости от типа дислокационного ансамбля;  $m$  – ориентационный множитель;  $\rho$  – плотность дислокаций.

Оценка вкладов отдельных механизмов упрочнения в аддитивном приближении, согласно соотношениям (1)–(3), показала различные значения в общем упрочнении исходного и модифицированного чугуна (табл. 2). Сопротивление решетке движения свободных дислокаций или напряжение Паерлса–Набарро в первом приближении может быть соотнесено с пределом текучести монокристалла металла, так как эта величина является минимальным напряжением для движе-

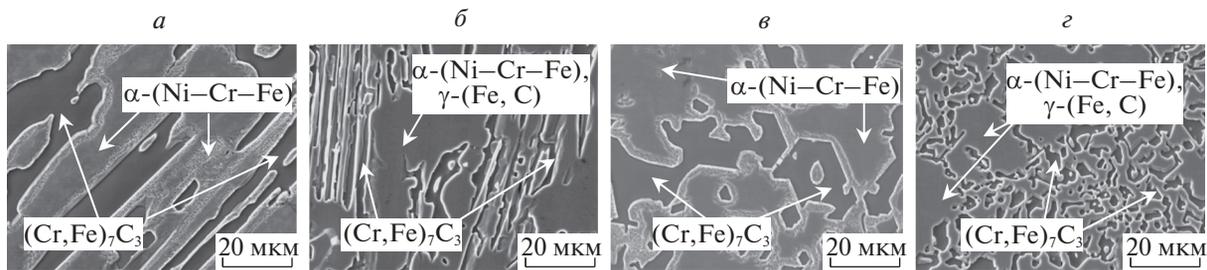
ния краевых дислокаций в кристалле и характеризует в нем силы трения. По данным справочных материалов [7], механические свойства чистых металлов и значения напряжения Паерлса–Набарро для сплавов на основе  $\alpha$ -Fe составляет  $\sigma_0 \approx 30$  МПа, а для  $\gamma$ -Fe –  $\sigma_0 \approx 60$ –70 МПа (табл. 2).

Легирующие и примесные элементы, растворенные в твердом растворе железа, повышают как предел текучести, так и предел прочности, причем это влияние в значительной степени связано с различием размеров атомов растворенного элемента и железа. Основной механизм упрочнения связан с взаимодействием растворенных в кристаллической решетке легирующих и примесных атомов с дислокациями, что влияет на степень деформационного упрочнения [5, 7]. Следует учесть, что при оценке  $\Delta\sigma_{\text{тв.р.}}$ , согласно соотношению (4), должна браться концентрация легирующего элемента, растворенного в феррите и аустените, а не содержание этого элемента в сплаве. Согласно данным [4], для сплавов с наличием карбидов принято считать, что такие элементы, как Mn, Si, Ni, P, практически целиком входят в состав матрицы. А содержание таких элементов, как C, Cr, V, Ti и др., зависит от количества упрочняющих карбидообразующих фаз. По данным оптико-эмиссионного анализа, химический состав чугунов ИЧХ28Н2 в исходном состоянии и после введения МС практически идентичен. Однако максимальная растворимость карбидообразующих элементов в феррите и аустените различна, поэтому вклады в  $\Delta\sigma_{\text{тв.р.}}$  ферритом и аустенитом будут также различны. Таким образом, согласно соотношению (4), установлено, что в чугуне ИЧХ28Н2 после введения МС вклад  $\Delta\sigma_{\text{тв.р.}}$  значительно выше по сравнению с исходным чугуном (табл. 2), что связано с содержанием небольшого количества Ti и формированием  $\gamma$ -(Fe, C) в матрице чугуна.

Так как механизм Мотта и Набарро [4, 7] предложен для случаев, когда образовавшаяся частица еще когерентно связана с матрицей, т. е. когда частица еще не выделилась, но в твердом растворе образовались зоны предвыделения, то для оценки вклада дисперсионного упрочнения частицами Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>20</sub>C<sub>9</sub> и (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> воспользуемся



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение частиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  на границе “матрица– $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ ”: *a* – в исходном чугуна; *b* – в модифицированном чугуна; *в* – темнопольное изображение в рефлексе  $[111]$   $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  модифицированного чугуна (*b*).



**Рис. 2.** Микроструктура чугуна ИЧХ28Н2 в продольном (*a*, *b*) и поперечном (*в*, *г*) сечениях в исходном чугуна (*a*, *в*) и после введения МС (*b*, *г*).

уравнением Орована, описываемое соотношением (5). После введения МС в чугуна происходит значительное дисперсионное упрочнение, так как  $\alpha$ -(Ni–Cr–Fe) характеризуется одним структурным типом – ультрадисперсной смесью частиц феррита и карбидов  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  (табл. 2). В исходном чугуна, где матрица чугуна характеризуется тремя структурными типами, значительное упрочнение не происходит из-за различного размера и структуры карбидов (табл. 1). Кроме того, следует отметить, что после введения МС преимущественная локализация частиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  находится на границе “матрица– $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ ”, что может вносить дополнительный вклад в упрочнение высокохромистых чугунов (рис. 1).

Наличие границ зерен в поликристаллических материалах препятствует развитию пластической деформации, так как в каждом зерне имеются границы, являющиеся эффективными барьерами для движения дислокаций [6, 7]. Известно, что прочность поликристаллического материала всегда выше, чем монокристалла, при этом чем мельче зерно, т.е. больше суммарная относительная протяженность границ, тем выше упрочнение. Измельчение частиц карбида  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  также вносит значительный вклад в зернограничное упрочнение в модифицированном чугуна (рис. 2). Увеличение значения величины зернограничного упрочнения наблюдается как в продольном сечении, так и в поперечном сечении в  $\sim 1.5$  раза

(табл. 2). Разница во вкладе зернограничного упрочнения в продольном и поперечном сечениях обусловлена разной ориентацией дендритов карбида  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  (рис. 2) и может заметно сказываться на разбросе действующего значения напряжения при деформации образцов.

В твердом растворе исходного чугуна наблюдается высокая плотность дислокаций. При этом в различных типах матрицы (феррито-карбидная смесь, распавшийся перлит, ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов) плотность дислокаций составляет различную величину (табл. 3). Самое высокое значение плотности дислокаций наблюдается для ультрадисперсной смеси частиц феррита и карбидов, которое составляет  $8.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . После введения МС происходит уменьшение значений скалярной плотности дислокаций как для ультрадисперсной смеси частиц феррита и карбидов, так и в целом по матрице в среднем в 2 раза. Уменьшение плотности дислокаций в отдельных типах структуры и в целом по матрице приводит к меньшему значению деформационного (дислокационного) упрочнения в сравнении с исходным чугуна (табл. 2).

Таким образом, согласно соотношению (1), проведена количественная оценка вкладов отдельных механизмов в предел текучести чугуна ИЧХ28Н2, модифицированного ультрадисперсными оксидами тугоплавких металлов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$

**Таблица 3.** Количественные параметры дислокационной структуры в различных участках матрицы чугуна ИЧХ28Н2

Чугун ИЧХ28Н2	Характеристики матрицы	Скалярная плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}$
Исходный	Феррито-карбидная смесь	2.0
	Разрушенный перлит	5.3
	Ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов	8.2
	В среднем по матрице, $\rho \cdot 10^{-10} \text{ см}^{-2}$	4.7
После введения МС	Ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов	4.1
	$\gamma$ -(Fe,C)	1.3

и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Основной вклад в повышение предела текучести модифицированных чугунов вносят 1) твердорастворное упрочнение за счет образования твердого раствора  $\gamma$ -(Fe, C), объемная доля которого составляет более 50% в отливке, с растворенными в нем углеродом и легирующими элементами; 2) дисперсионное упрочнение твердого раствора  $\alpha$ -(Ni-Cr-Fe) частицами  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$ , образующими ультрадисперсную смесь частиц феррита и карбидов; 3) упрочнение, обусловленное уменьшением размеров частиц карбида (Cr, Fe) $_7\text{C}_3$ ; 4) изотропный рост дендритов (Cr, Fe) $_7\text{C}_3$  в матрице чугуна; 5) упрочнение границ “матрица–карбид” за счет увеличения доли частиц  $\text{Fe}_3\text{C}$  и  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  и их протяженности на границах зерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ р\_сибирь\_а № 13-02-98034 и ГЗ Минобрнауки России № 3.295.2014/К.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Лычагин Д.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 12/2. С. 110.
2. Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Лычагин Д.В. и др. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 12/2. С. 116.
3. Зыкова А.П., Попова Н.А., Калашиников М.П. и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 4. С. 501.
4. Гольдштейн М.И. Дисперсионное упрочнение стали. М.: Металлургия. 1979.
5. Тушинский Л.И., Батаев А.А. // Изв. вузов. Физика. 1991. № 3. С. 71.
6. Конева Н.А., Козлов Э.В. // Дислокационная структура и физические механизмы упрочнения металлических материалов. Тула: ТГУ, МИСИС, 2006.
7. Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В. Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий. М.: Машиностроение. 2003.