

ние и прокатку, в цирконии происходит перераспределение фазового состава с уменьшением среднего размера выделений ниобия и образованием оксида ZrO_2 . Между микротвердостью и величиной $d^{-1/2}$ наблюдается линейная зависимость, свидетельствующая о выполнении соотношения Холла-Петча.

Авторы признательны профессору М. Эппле и О. Примак (Университет Дуйсбурга-Эссена, Германия) за плодотворное обсуждение результатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
2. Hernigon Ph., Mathieu G., Poinard A. et al. // Eur. J. Orthop Surg Traumatol. 2007. Vol. 17. С. 243 – 246.
3. Иванова М.С., Пирожкова М.А. // Российский стоматологический журнал. 2008. № 3. С. 40 – 44.

4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 398 с.
5. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал, В.И. Резников, В.И. Копылов и др. – Минск: Наука і тэхніа, 1994. – 232 с.
6. Салищев Г.А., Галеев Р.М., Малышева С.П. и др. // Металлургия. 2006. № 2. С. 19 – 26.
7. Sharkeev Yu.P., Legostaeva E.V., Eroshenko A.Yu. et al. // Composite Interfaces. 2009. Vol. 16 P. 535 – 546.
8. Патент № 2243835 РФ. Способ получения высокопрочной фольги из титана / Ю.Р. Колобов, Г.П. Грабовецкая, Н.В. Гирсова и др. Заявл. 17.07.2003. Опубл. 10.01.2005.
9. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1976. – 271 с.
10. Kozlov E.V., Koneva N.A., Trishkina L.I., Zhdanov A.N. // Russian metallurgy (Metally). 2010. № 4. P. 264 – 267.

© 2013 г. Ю.П. Шаркеев, А.Ю. Ерошенко, С.В. Фортуна, А.И. Толмачев, Т.А. Финк
Поступила 17 декабря 2012 г.

УДК 669.131.6:621.74

*А.П. Зыкова^{1,2}, И.А. Курзина^{1,2}, Д.В. Лычагин³,
А.А. Никулина⁴, М.Ю. Новомейский²*

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет

² Национальный исследовательский Томский государственный университет

³ Юргинский технологический институт Национального исследовательского Томского политехнического университета

⁴ Новосибирский государственный технический университет

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧУГУНА МАРКИ ИЧХ28Н2*

Аннотация. Методами спектрального, рентгенофазового анализов и растровой электронной микроскопии проведено исследование чугуна марки ИЧХ28Н2 в двух состояниях: без добавления и после введения модифицирующей смеси (смеси ультра- и нанодисперсных порошков оксидов d -металлов) с восстановителем криолит (Na_3AlF_6). Определены элементный и фазовый составы, изучена микроструктура металлической матрицы и эвтектики. Установлено, что введение модифицирующей смеси с восстановителем Na_3AlF_6 приводит к изменению морфологической структуры, изменению соотношения количества основных фаз, а также снижает скорость коррозии и увеличивает коррозионную стойкость.

Ключевые слова: модифицирование, ультрадисперсные порошки, нанодисперсные порошки, микроструктура, фазовый состав, коррозионная стойкость.

INFLUENCE OF MODIFYING MIXTURE BASED ON ULTRA- AND NANOPOWDER METAL OXIDES ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GRADE IRON

Abstract. Using methods of spectral, X-ray diffraction and scanning electron microscopy study of ИЧХ28Н2 (Russian grade) brand iron in two conditions was conducted: without the addition of modifying mixture, and after the introduction of mixture of ultra- and nanopowder d -metal oxides with reductant cryolite (Na_3AlF_6). The element composition, phase composition, microstructure of metal matrix and eutectic are studied. It was established that addition of modifying mixture with reducing agent (Na_3AlF_6) changes morphological structure, ratio of main phases, decreases rate of corrosion and increases corrosion resistance by 15 %.

Keywords: modification, ultra-dispersed powder, nanodispersed powder, microstructure, phase composition, corrosion stability.

Износостойкий чугун широко применяется во многих отраслях промышленности при добыче и обогащении различных руд, угля, цементного сырья, камня,

песка и т.д. Во многих случаях, когда абразивная масса находится в виде водных суспензий и пульп, износ сопровождается коррозионным воздействием, так как в процессе обогащения пульпы насыщаются сульфатами, хлоридами, кислотами, а также реагентами, способст-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гос. Контракта № 11.519.11.6025 от 28.10.2011 г. и гранта РФФИ № 13-02-98034.

вующими обогащению [1]. Поэтому ответственные детали оборудования должны обладать достаточной твердостью, запасом пластичности, а также коррозионной стойкостью. Такие свойства можно обеспечить путем оптимизации характеристик упрочняющей фазы, матрицы и микроструктуры сплава [2]. Добиться оптимальных характеристик литого материала можно путем целенаправленного воздействия на его структуру: это может быть морфологическая и кристаллографическая модификация основных фаз материала и межфазового пространства (границ), дисперсное упрочнение и т.п.

В настоящее время большое внимание уделяется использованию ультрадисперсных порошков химических соединений при получении изделий из черного и цветного литья [3, 4]. При таком модифицировании частицы порошка, благодаря малому размеру, хорошо «усваиваются» расплавом и равномерно распределяются по его объему [3]. Однако подбор модификаторов применительно к конкретному материалу и механизмы влияния модификаторов на изменение структуры и свойств материала требуют дальнейшего изучения. В частности, отсутствуют сведения о влиянии модифицирующих добавок на основе ультра- и нанодисперсных порошков оксидов металлов на механизм фазовых превращений и микроструктуру износостойких чугунов [4].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков оксидов металлов на микроструктуру, фазовый состав и коррозионные свойства износостойкого чугуна марки ИЧХ28Н2.

В работе исследовали чугун указанной марки, отливки которого были получены на ОАО «Металлист» (г. Качканар). В качестве модификатора использовали смесь, состоящую из ультра- и нанодисперсных порошков оксидов циркония, титана, ниобия, гафния, ванадия, тантала, меди и алюминия; в качестве восстановителя использовали криолит Na_3AlF_6 (технические условия 1760-001-64101572 – 2011). Порошок модификатора в количестве 0,2 – 0,3 % (по массе) вводили в виде брикетов под струю металла во время разливки. Чугун марки ИЧХ28Н2 до введения модифицирующей смеси (МС) содержал 2,86 % С, 26,6 % Cr, 1,68 % Ni, 0,41 % Si, 0,30 % S; после введения МС чугун содержал 2,82 % С, 27,88 % Cr, 1,48 % Ni, 0,23 % Si, 0,032 % S, 0,079 % P, 0,08 % Cu, 0,03 % Mo.

Спектральный анализ чугуна марки ИЧХ28Н2 проводили на оптическом эмиссионном спектрометре ARL-4460. Исследования рентгенофазового анализа (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD6000 (ЦКП ТГУ, г. Томск) при напряжении 40 кВ и анодном токе 30 мА, с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Для расшифровки использовали базы данных PDF-4.

Микроструктуру шлифов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP

(НОЦ «Нанотехнологии» НГТУ, г. Новосибирск) с функцией определения химического состава.

Испытания образцов на коррозионную устойчивость проводили при температуре 28 °С в растворах кислот заданной концентрации: серная (5 %), азотная (5 %) и соляная (25 %). Измерение потери массы проводили после 24 ч выдержки образцов в кислотах.

Методом растровой электронной микроскопии получены данные о влиянии модифицирующей смеси с восстановителем Na_3AlF_6 . На рис. 1 представлены изображения РЭМ во вторичных электронах одного и того же чугуна, полученного в одинаковых условиях: без МС (образец 1, рис. 1, а, б) и после введения МС (образец 2, рис. 1, в, г). Уже при увеличении 2500 крат видно, что структуры образцов 1 и 2 резко отличаются.

Анализ микроструктуры образцов 1 и 2 проводили с сопоставлением данных рентгенофазового анализа (РФА), при проведении которого установлено, что матрицей образцов 1 и 2 чугуна марки ИЧХ28Н2 являются твердые растворы фазы α -(Ni–Cr–Fe) с ОЦК решеткой и аустенита с растворенным в нем углеродом (фаза γ -(Fe, C)) (рис. 2). Образцы содержат большое количество хрома, который оказывает значительное влияние на формирование структуры, связывая углерод и железо в сложные карбиды. По данным РФА в исследуемых образцах формируется фаза $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ (рис. 1, б, г, и рис. 2), характеризующаяся тетрагональной структурой. Фаза $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ представляет собой вытянутые включения сложной формы размером приблизительно 20 – 60 мкм (рис. 1, б, г); эти данные также подтверждаются результатами, полученными при проведении картирования и химического анализа. Из рентгенограммы (рис. 2, а) видно, что в образце 1 наибольшее содержание имеют фазы α -(Ni–Cr–Fe) и $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, при этом не обнаружена фаза цементита (Fe_3C). Это указывает либо на то, что содержание Fe_3C в образце мало и сравнимо с фоном, либо на то, что цементит (Fe_3C), присоединяя хром, находится в системе (Fe–Cr–C) и образует карбидную фазу $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$. При проведении химического анализа поверхности установлено, что большая часть углерода находится в областях формирования карбидной фазы $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$, и лишь незначительная его часть равномерно распределена в аустените, образуя фазу γ -(Fe, C) (рис. 2, а).

После введения модифицирующей смеси с восстановителем Na_3AlF_6 микроструктура образца 2 изменилась. Карбидная фаза $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ стала мелкодисперсной с размерами включений 5 – 10 мкм (рис. 1, в, г). Основное влияние МС проявляется на стадии роста зерен при кристаллизации из расплава. Этим объясняется более высокая дисперсность эвтектики (рис. 1, в), когда при одной и той же скорости кристаллизации скорость миграции границ в модифицирующем сплаве оказывается ниже за счет их торможения при введении в расплав ниобия. Известно, что ниобий в легированных сталях

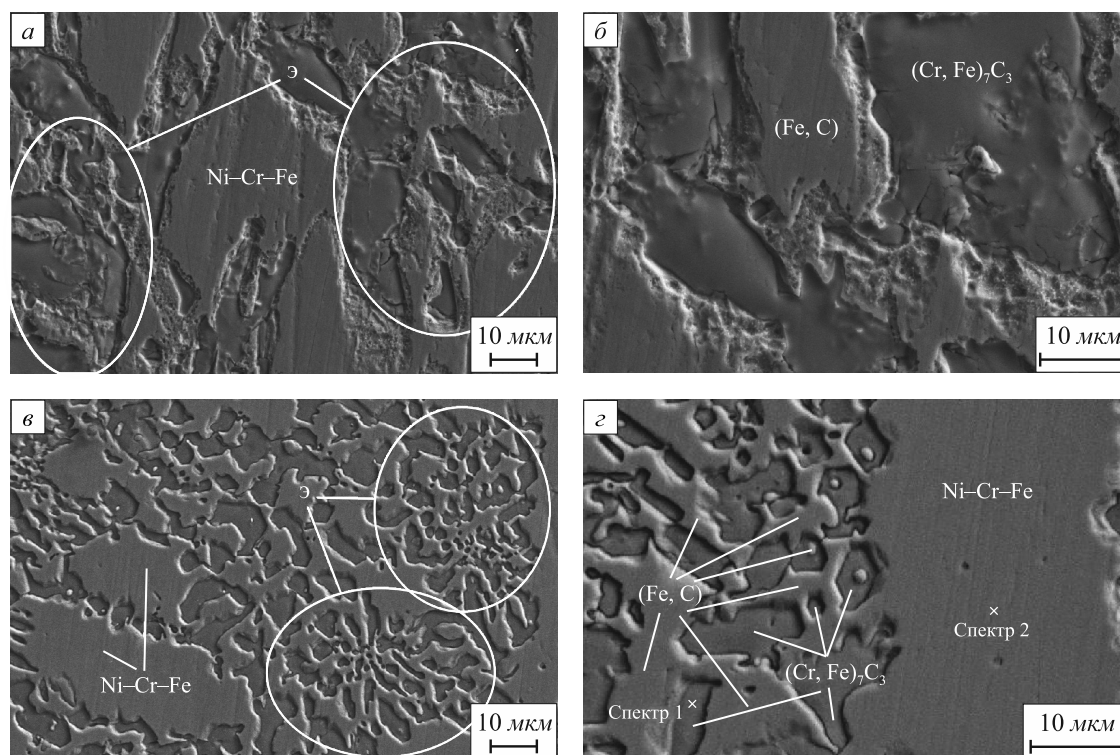


Рис. 1. Микроструктура чугуна марки ИЧХ28Н2 без добавления МС (а, б) и после введения МС с восстановителем Na_3AlF_6 (в, г)

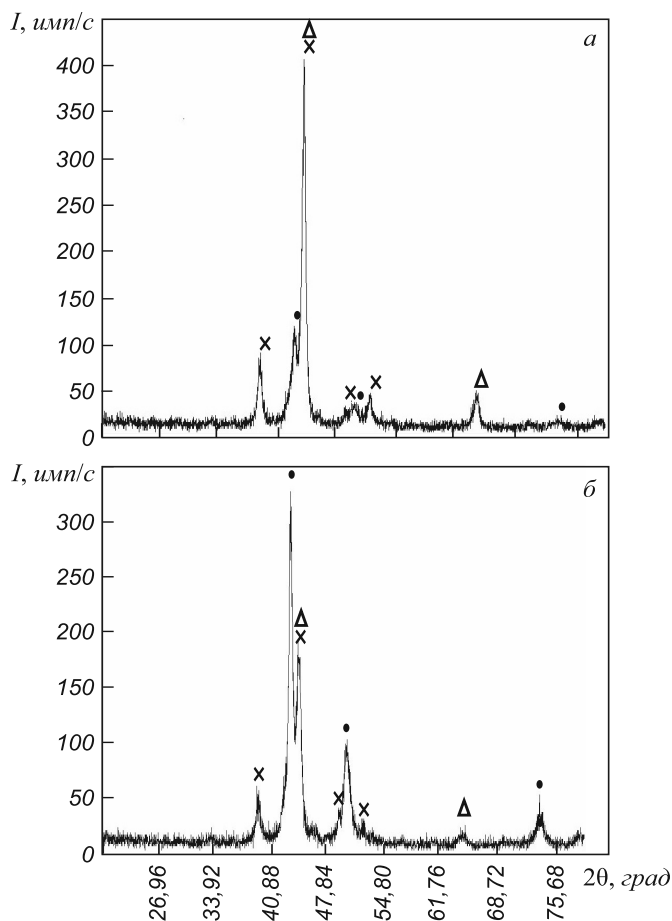


Рис. 2. Рентгенограмма чугуна марки ИЧХ28Н2 без добавления МС (а) и после введения МС с восстановителем Na_3AlF_6 (б): Δ – α -(Ni-Cr-Fe); \bullet – (Fe, C); \times – $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$

позволяет получать наследственно мелкозернистые материалы [2]. Однако изменение формы может быть связано с направлением сечения плоскости наблюдения относительно роста эвтектики в чугуне (рис. 1, а, б). Введение МС также повлияло на содержание основных фаз в образце 2 (рис. 2, б). Из рентгенограммы видно, что содержание аустенита с растворенным в нем углеродом (фаза γ -(Fe, C)) значительно увеличилось, при этом содержание фазы α -(Ni-Cr-Fe) и фазы $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ уменьшилось. Таким образом, структуру эвтектики составляют две фазы: γ -(Fe, C) и $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ (рис. 1, в, г). При проведении картирования установлено, что в образце 2 (также, как и в образце 1) большая часть углерода находится в областях формирования карбидной фазы $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$. Химический анализ области формирования карбидной фазы $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ и матричной основы образца 2 (рис. 1, г) представлен ниже:

| Область | Содержание, %, химического элемента | | | | | |
|----------|-------------------------------------|-------|-------|------|------|------|
| | C | Fe | Cr | Ni | O | Si |
| Спектр 1 | 12,85 | 28,48 | 58,67 | – | – | – |
| Спектр 2 | 5,91 | 71,34 | 18,57 | 1,63 | 1,99 | 0,56 |

Износостойкость и устойчивость к коррозии чугуна марки ИЧХ28Н2 связана с прочностью его металлической основы. По данным работы [5] присутствие остаточного аустенита препятствует выкрошиванию карбидов, усиливая прочность отливки. Данные о влиянии остаточного аустенита противоречивы. По некоторым данным наличие остаточного аустенита улучшает

износостойкость, по другим данным присутствие остаточного аустенита мало меняет твердость и износостойкость; некоторые авторы считают, что небольшое увеличение содержания остаточного аустенита приводит к снижению износостойкости и т.д. [1].

Для оценки влияния аустенита на физико-химические характеристики отливок образцы 1 и 2 исследовали на коррозионную устойчивость. Относительная потеря массы образца 1 при выдержке в течение 24 ч при комнатной температуре в 5 %-ом растворе H_2SO_4 , в 5 %-ом растворе HNO_3 и в 25 %-ом растворе HCl составила 12,40, 6,36 и 8,25 % соответственно, а относительная потеря массы образца 2 составила 6,55, 3,31 и 2,59 %. Установлено, что коррозионная стойкость образца 2 в 2 – 4 раза выше по сравнению со стойкостью образца 1. Модифицирующая смесь с восстановителем Na_3AlF_6 снижает скорость коррозии и увеличивает коррозионную стойкость на 15 %.

Выводы. Исследован чугун марки ИЧХ28Н2 в двух состояниях: без добавления модифицирующей смеси и после введения модифицирующей смеси с восстановителем криолит (Na_3AlF_6). Установлено, что в образцах присутствуют три основные фазы: α -(Ni–Cr–Fe), γ -(Fe, C), $(Cr, Fe)_7C_3$. Образец без использования модифицирующей смеси характеризуется грубодисперсной эвтектикой с наибольшим содержанием фазы α -(Ni–Cr–Fe) и карбидной фазы $(Cr, Fe)_7C_3$. Установлено, что введение модифицирующей смеси с восстановителем Na_3AlF_6 повлияло на

соотношение количества основных фаз и структуру чугуна. Наблюдается формирование мелкодисперсной эвтектики, с размерами карбидных включений 5 – 10 мкм. Показано, что после введения модифицирующей смеси в образце увеличилось содержание аустенита (фаза γ -(Fe, C)), что способствовало увеличению коррозионной стойкости. Модифицирующая смесь на основе ультра- и нанодисперсных порошков оксидов металлов с восстановителем Na_3AlF_6 снижает скорость коррозии и увеличивает коррозионную стойкость на 15 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гарбер М.Е. Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация. – М.: Машиностроение, 2010. – 280 с.
2. Мальцев В.М. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1964. – 214 с.
3. Семенихин Б.А., Петридис А.В., Куприянова И.Ю. – В кн.: Новые материалы и технологии в машиностроении – 2005». Материалы IV международной научно-технической конф. «Новые материалы и технологии в машиностроении». – Курск: изд. КГТУ, 2005. С. 30 – 35.
4. Черепанов А.Н., Полубояров В.А., Калинина А.П., Коротаева З.А. // Материаловедение. 2000. № 10. С. 45 – 53.
5. Лившиц Л.С. Основы легирования наплавленного металла. – М.: Машиностроение, 1969. – 188 с.

© 2013 г. А.П. Зыкова, И.А. Курзина, Д.В. Лычагин,
А.А. Никулина, М.Ю. Новомейский
Поступила 19 декабря 2012 г.

УДК 669.295:621.771.016

У.Х. Узурчиев, В.В. Столяров

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (г. Москва)

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО СПЛАВА TiNi ПРИ РАСТЯЖЕНИИ С ТОКОМ

Аннотация. Изучено влияние импульсного тока на деформационное поведение при одноосном растяжении при комнатной температуре наноструктурного сплава TiNi с памятью формы. Показано, что направление и величина скачков напряжения в исследуемом материале резко отличаются от скачков, наблюдаемых в чистых металлах и сплавах без фазовых превращений при электропластическом эффекте.

Ключевые слова: импульсный ток, наноструктура, деформируемость, растяжение, память формы.

DEFORMATION BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED TiNi ALLOY AT TENSION WITH CURRENT

Abstract. Influence of a pulse current on deformation behavior is studied at tension and a room temperature of nanostructured shape memory TiNi alloy. The direction and amplitude of stress jumps in investigated material sharply differ from those, observed in pure metals and alloys without phase transformations.

Keywords: pulse current, nanostructure, deformability, tension, shape memory.

Известно, что в металлах и сплавах (Al, Cu, Ni, Fe, Nb, W, Ti, Zr, нержавеющая сталь) при растяжении и одновременном воздействии одиночными импульсами

тока плотностью примерно 10^3 А/мм² и длительностью 10^{-4} с наблюдается электропластический эффект (ЭПЭ) [1 – 3]. Этот эффект проявляется в скачкообразных уд-