

УДК 669.1.017(045)

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЧУГУНАХ И СТАЛЯХ

© 2011 г. В. И. Рябова¹, Г. В. Сапожников¹, И. Н. Шабанова², Н. С. Терехова²

E-mail: val-tina86@rambler.ru; xps@fti.udm.ru

Проведено сравнительное исследование промышленных образцов классического чугуна, нержавеющей стали и наномодифицированных образцов. Показано, что высокая прочность полученных материалов объясняется образованием прочных гибридных связей $3d(\text{Fe})$ и $3p(\text{Al})$ и наличием комплексов $\text{C}-\text{C}$ с алмазоподобной sp^3 -гибридизацией электронов.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о механизмах модифицирования чугунов и сталей и причинах образования в них упрочняющих фаз — один из актуальнейших в практике получения новых материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Несмотря на огромное число теоретических и экспериментальных работ по изучению наноструктур, до сих пор нет единой картины, позволяющей объяснить структуру и свойства получаемых образцов чугунов и сталей. Набор используемых экспериментальных методов для исследования химического строения наноструктур на атомном уровне ограничен. В данной работе проведено исследование промышленных образцов наномодифицированных чугунов и сталей методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) на электронном магнитном спектрометре с двойной фокусировкой ЭМС-100 [1]. Метод РЭС позволяет исследовать электронную структуру, химическую связь, ближнее окружение атома. Выбор электронного магнитного спектрометра обусловлен рядом преимуществ по сравнению с электростатическими спектрометрами, заключающимися в постоянстве светосилы и разрешающей способности вне зависимости от энергии электронов, высокой контрастности спектров. Кроме того, метод РЭС является неразрушающим методом исследования, что особенно важно при исследовании метастабильных систем. Исследования проведены в лаборатории электронной спектроскопии института физики поверхности Удмуртского государственного университета.

Объекты исследований — образцы чугуна, полученные методом центробежного литья, нелегированные; модифицированные присадками алюминия; образцы стали 08Х18Н10Т и нержавеющей немагнитной модифицированной наноструктурами стали 08Х21Г11АН6, содержащей sp -элементы (уг-

лерод, азот). Образцы для исследования предоставлены Научно-исследовательским институтом металлургических технологий г. Ижевск.

Химический состав образцов представлен в табл. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Работу проводили на уникальном в мировой практике автоматизированном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре ЭМС-100 [1], его основные технические характеристики таковы: аппаратное разрешение — 10^{-4} , светосила — 0.185%.

Исследовали спектры внутренних уровней $\text{Fe}2p$, $\text{Al}2p$, $\text{C}1s$, $\text{O}1s$. Время накопления сигнала в каждой точке спектра от 3 до 30 с. Контроль чистоты поверхности осуществляли по спектрам $\text{C}1s$ и $\text{O}1s$. Разложение спектров на составляющие проводили программой, основанной на методе наименьших квадратов. В программу для разложения закладывали энергетическое положение, ширину составляющих спектра и их интенсивности, используя данные по спектрам эталонных образцов. Разложение осуществляли функцией Гаусса с максимальным приближением огибающей к экспериментальной кривой. Точность в определении положения пиков составляет 0.1 эВ. Ошибка в определении контрастности электронных спектров при этом составила не более 5%.

С целью изучения химической связи, sp -гибридизации валентных электронов и ближнего окружения атомов углерода проводили разложение спектра $\text{C}1s$. Для этого исследовали эталоны — углеродные составляющие $\text{C}1s$ спектра: $\text{C}-\text{C}$ (sp^2) — графит, $\text{C}-\text{C}$ (sp^3) — фуллерен, $\text{C}-\text{H}$ — углеводороды [2].

На рис. 1 приведены спектры $\text{C}1s$ -уровня углерода в обычном чугуне и в модифицированном. Спектры сдвинуты по отношению друг к другу на 1.7 эВ. Значение энергии $\text{C}1s$ -уровня в обычном чугуне близко к значению энергии соответствующей линии в спектре Fe_3C и $\text{C}-\text{C}$ -связи в графите, следовательно, связи между углеродом и железом в этих соеди-

¹ Удмуртский государственный университет, Ижевск.

² Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск.

Таблица 1. Результаты химического анализа

Образец	Химический состав, вес. %							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	N
Чугун	3.03	0.54	1.92	0.28	0.13	0.31	0.19	0.01
Модифицированный чугун	3.06	0.55	2.07	0.27	0.12	0.30	1.40	0.01
Нержавеющая сталь	0.08	1.20	0.50	18.10	9.85	0.25	0.10	0.01
Модифицированная сталь	0.05	10.84	0.36	20.98	5.39	0.09	0.01	0.61

Таблица 2. Значение энергий связи электронов внутренних уровней

Вещество	Значение энергии уровня, эВ	Значение энергии уровня C1s
Fe		
Fe ₃ C	708.7 ± 0.2	284.1 ± 0.2
Fe ₃ Al	708.1 ± 0.2	
Fe ₃ Si	708.5 ± 0.3	
Графит	—	284.4 ± 0.2
Чугун	708.8 ± 0.3	284.2 ± 0.2
Модифицированный чугун	708.1 ± 0.3	286.2 ± 0.2

нениях близки по характеру. Во всех исследуемых образцах на поверхности присутствовали загрязнения от углеводородов и адсорбированного кислорода, так как образцы были внесены в камеру из воздуха. Значение энергий C1s-уровня в модифицированном чугуне совпадает с энергией C1s-уровня для алмаза. Следовательно, в модифицированном чугуне атомы углерода образуют алмазоподобную структуру с sp^3 -электронной конфигурацией.

Для идентификации исследуемых объектов были изучены C1s-спектры углеродных наноструктур C₆₀, полученных в электрической дуге при распылении графитового электрода. В C1s-спектре фуллеренов наблюдается спутник с энергией связи 313 эВ и с относительной интенсивностью 15% от основного пика, именно этот спутник характерен для sp^3 -гибридизации валентных электронов атомов углерода. В спектре графита и алмаза спутник находится на расстоянии 22 и 27 эВ соответственно от основного максимума с относительной интенсивностью 10 и 15% [3].

В табл. 2 указаны значения энергий связи электронов линии Fe2p для исследуемых образцов чугунов. В отличие от спектров чистого железа и подобно Fe₃C в высокоуглеродистой фазе спектры Fe2p не содержат явных особенностей.

На рис. 2 представлен рентгеноэлектронный спектр C1s-линии, полученный с поверхности образца модифицированной стали. В высокоэнергетической области наблюдаются два спутника, по энергиям связи характерные для sp^2 - (306.0 эВ) и sp^3 - (313.0 эВ) гибридизации валентных электронов атомов углерода. На расстояниях ~22 и ~27 эВ в спектре

C1s присутствуют составляющие, характерные для связей C—C (sp^2) и C—C (sp^3). Отношение интенсивности основного максимума C—C (sp^2) к интенсивности основного максимума связей C—C (sp^3) со-

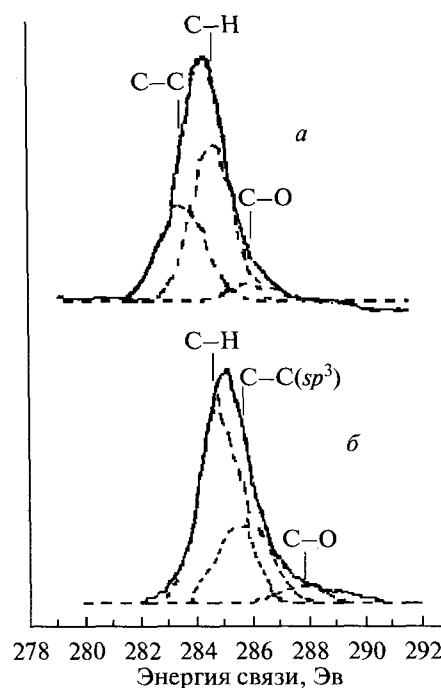


Рис. 1. Спектры C1s углерода в обычном (а) и модифицированном чугуне (б)

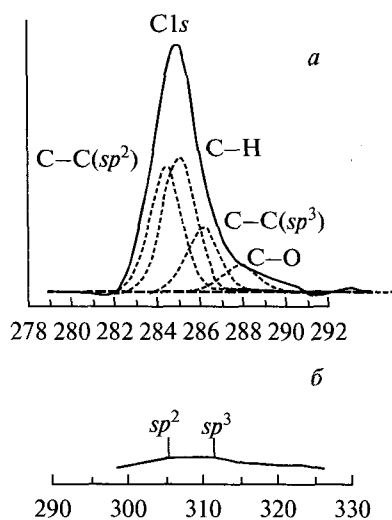


Рис. 2. Спектры C1s углерода.

ставляет ~2, что характерно для углеродных наноструктур. Кроме них в спектре присутствуют составляющие C—H- и C—O-связей, характеризующие поверхностные загрязнения. Как показали проведенные исследования, полученная сталь дает повышение прочности в 1.5–3 раза сохранением или увеличением пластичности (табл. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Атомы железа и алюминия в чугунах и сталях ведут себя неодинаково. Алюминий, отличающийся довольно высокой химической активностью, являясь энергичным раскислителем в сталях и чугунах, частично вступает в химическое взаимодействие с кислородом, забирая кислород на себя.

Важная роль в формировании структуры чугунов и сталей отводится высокоуглеродистой фазе. В тройных Fe—Al—C-сплавах природа претерпевает качественные изменения. Помимо двух известных видов высокоуглеродистой фазы — графита и цементита в системе Fe—Al—C появляются особые формы существования углерода в сплавах: шаровидная форма графита и фаза Fe—Al. Атомы алюминия вступают во взаимодействие с атомами углерода и адсорбируются прежде всего на торцах кристаллов, где имеются свободные связи. В результате этого тормозится процесс разрастания пластин графита вдоль базисных плоскостей, замедляется процесс



Рис. 3. Графит в модифицированном и немодифицированном чугуне.

графитизации и создаются условия наращивания кристалла в поперечном направлении и образование компактных (шаровидных) включений графита. Полученные выводы так же подтверждаются данными оптической микроскопии. На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры исследуемых образцов.

В процессе производства модифицированного чугуна методом центробежного литья с легированием алюминием начинают осуществляться прямые связи Fe—Al и C—C с sp^3 -гибридизацией валентных электронов, что приводит к появлению в электронных спектрах новых элементов структуры по сравнению с обычными чугунами, где присутствуют связи Fe—Si и C—C с sp^2 -гибридизацией. Улучшение прочностных свойств алюминиевых чугунов обусловлено именно тем обстоятельством, что межатомное взаимодействие Fe—Al является более сильным по сравнению с Fe—Si, так как образуются гибридные связи $3d(\text{Fe})$ и $3p(\text{Al})$ [4].

Таблица 3. Механические свойства образцов

Образец	Предел текучести $\sigma_{0.2}$, кгс/мм ²	Временное сопротивление σ_B , кгс/мм ²	Относит. удлинение δ , %
08X18H10T	25	55	35
08X21Г11АН6	75	99	55

Роль модификации чугуна алюминием сводится к передаче части валентных электронов алюминия атомам графита с образованием определенной доли атомов с энергетически более устойчивой алмазоподобной sp^3 -гибридизацией электронов.

Изучение железа модифицированного фуллереном показало присутствие на поверхности образца углеродных наноструктур. Это приводит к повышению прочности образцов. В сталях, легированных металлами (V, Cr, Mn) легко образующимися карбидами, наноструктуры не образуются. Для таких сталей применяется легирование азотом. Легирование азотом сталей показывает, что из всех элементов внедрения азот — самый эффективный упрочнитель твердого раствора, нитриды легче выделяются, чем карбиды. Растворимость его в твердом растворе системы Fe—Cr особенно высока: он — сильный аустенитообразующий элемент.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые для исследований металлоуглеродных наномодифицированных чугунов, получаемых методом центробежного литья, применен метод РЭС с использованием рентгеноэлектронного магнитного спектрометра.

Результаты проведенных исследований методом рентгеноэлектронной спектроскопии позволяют сделать выводы, касающиеся характера межатомного взаимодействия чугунов, легированных алюминием и механизма образования шаровидной формы графита в них.

Для идентификации $C1s$ -спектров и определения типа sp -гибридизации валентных электронов в исследуемых образцах была использована спутниковая структура спектров $C1s$.

В результате удалось получить новые научные результаты:

1) определяющая роль электронной структуры в получении наномодифицированных чугунов;

2) зависимость формирования структуры чугуна от состава исходных веществ;

3) высокая прочность модифицированных чугунов объясняется образованием прочных гибридных связей $3d(Fe)$ и $3p(Al)$ и наличием комплексов C—C с алмазоподобной sp^3 -гибридизацией электронов;

4) на поверхности образцов, изготовленных из смеси порошка железа со смесью фуллеренов C_{60}/C_{70} , подвергнутых сплавлению, присутствуют углеродные наноструктуры;

5) показана высокая эффективность влияния азота на эксплуатационные свойства стали.

Результаты рентгеноэлектронных исследований наномодифицированных чугунов и сталей указывают направление дальнейшего развития технологии получения новых чугунов и сталей. Метод рентгеноэлектронной спектроскопии может быть использован для контроля за процессом получения новых чугунов и сталей с повышенными эксплуатационными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трапезников В.А. // УФН. 1998. № 7. С. 793.
2. Шабанова И.Н., Макарова Л.Г., Кодолов В.И. и др. // Анализ поверхности и межфазных границ. 2002. Т. 34. С. 80.
3. Макарова Л.Г., Шабанова И.Н., Теребова Н.С. // Заб. лаб. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 5. С. 26.
4. Shabanova I.N., Kormilets V.I., Terebova N.S. // J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 2001. V. 114—116. P. 609.