

К. П. БУНИН, Ю. Н. ТАРАН

УСПЕХИ
СОВРЕМЕННОГО
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ

СТРОЕНИЕ
ЧУГУНА

Серия под общей редакцией
М. Л. БЕРНШТЕЙНА, И. И. НОВИКОВА

Москва
«МЕТАЛЛУРГИЯ»
1972

Бунин К. П., Таран Ю. Н. **Строение чугуна.** Серия «Успехи современного металловедения». М., «Металлургия», 1972, 160 с.

В книге рассмотрено строение серых, белых и ковких чугунов. Обсуждаются микроскопическая картина и кинетика процессов структурообразования при кристаллизации чугуна и при охлаждении в твердом состоянии. Рассмотрено влияние обычных примесей и легирующих элементов на структуру чугуна.

Рекомендуется научным работникам, интересующимся вопросами металлографии чугуна. Она может быть полезна инженерам-металловедам, термистам и литейщикам, аспирантам и студентам металлургических и машиностроительных вузов. Илл. 77. Табл. 5. Библ. 133 назв.

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

В последние годы в СССР получены ценные научные результаты в области исследования строения и свойств металлических сплавов, физической природы фазовых и структурных превращений в них. Улучшены многие эксплуатационные свойства сплавов и расширены области применения их в технике.

В серии «Успехи современного металловедения», подготовленной известными учеными нашей страны, освещаются достижения отечественной науки о металлах и обобщаются важнейшие данные по наиболее актуальным вопросам металловедения.

КОНСТАНТИН ПЕТРОВИЧ БУНИН
ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ ТАРАН
СТРОЕНИЕ ЧУГУНА

Редактор издательства А. И. Зимица
Технический редактор В. А. Лыкова
Обложка художника К. И. Милаева

Сдано в набор 29/II 1972 г.
Подписано в печать 27/VI 1972 г.
Т-11035 Формат 84×108¹/₃₂ бумага типографская № 1 Усл. печ. л. 8,40
Уч.-изд. л. 8,72
Тираж 3 900 экз. Заказ 123 Цена 82 коп.

Издательство «Металлургия» Москва, 119034, 2-й Обыденский пер., 14
Подольская типография Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
г. Подольск, ул. Кирова, д. 25

ПРЕДИСЛОВИЕ

Чугун продолжает оставаться одним из основных литейных материалов современности. Прогнозирование показывает, что эту роль он сохранит и в будущем. Помимо традиционного применения в металлургии и машиностроении (изложницы, станины станков, трубы и др.), чугун все шире используют для деталей, от которых требуется высокая конструкционная прочность и специальные свойства. Серые чугуны с шаровидным графитом и ковкие чугуны широко применяют сейчас для самых ответственных отливок, в частности для коленчатых валов различных двигателей. Чугуны с пластинчатым графитом и перлитной основой применяют для таких деталей, как гильзы, поршни и поршневые кольца. Белые чугуны зарекомендовали себя как литейные материалы с рекордной износоустойчивостью в условиях абразивного износа. Широко используют отбеленные чугуны при отливке прокатных, мельничных и бумагоделательных валков. Как никакой другой литейный материал, чугун проявляет большую универсальность, обнаруживая самые разные свойства. Это обусловлено возможностью широко варьировать строение чугуна. Меняя химический состав расплава, условия затвердевания и охлаждения в твердом состоянии, можно коренным образом изменять эксплуатационные характеристики отливок.

Советские металловеды уделяли большое внимание исследованию строения чугуна. В этой книге делается попытка подвести итоги этого исследования. Анализируя и зарубежные работы в этой области. Рассматривая формирование структур серых, белых и ковких чугунов, авторы выясняют термодинамические стимулы, кинетику и микроскопическую картину процессов структурообразования.

Авторы глубоко признательны сотрудникам Института черной металлургии МЧМ СССР и Днепропетровского металлургического института, оказавшим помощь при подготовке этой книги.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От издательства	5
Предисловие	7
Введение	8
Глава I. Серые чугуны	22
3 Кристаллизация первичного аустенита	22
7 Кристаллизация первичного графита	25
24 Эвтектическая кристаллизация серого чугуна	45
32 Структурные изменения в твердом состоянии	54
Глава II. Белые и половинчатые чугуны	67
Кристаллизация первичного цементита	67
Эвтектическая кристаллизация белого чугуна	74
Структурные изменения после затвердевания	87
Формирование структуры половинчатых чугунов	92
Глава III. Влияние обычных примесей и легирующих элементов на структуру чугуна	95
Влияние элементов на образование графита и цементита	96
Микронеоднородность распределения элементов	100
Глава IV. Ковкие чугуны	135
Образование зародышей графита	136
Рост графитных включений	144
Формирование матрицы ковки чугунов	150
Литература	156

ВВЕДЕНИЕ

Промышленные чугуны являются многокомпонентными высокоуглеродистыми сплавами на основе железа. Кроме железа и углерода, нелегированные чугуны содержат кремний, марганец, фосфор, серу, кислород, азот и водород. В обычных чугунах этих примесей (исключая кремний) немного. В легированных чугунах дополнительно могут находиться такие элементы, как хром, никель, медь, алюминий, молибден, кобальт, вольфрам и др. В модифицированных чугунах содержатся небольшие количества магния, церия, кальция и др.

Базовыми компонентами чугуна являются железо, углерод и кремний. Варьируя их содержание, можно изменять строение и свойства чугуна.

Основной компонент — железо — является переходным металлом с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Железо — полиморфный металл. При атмосферном давлении до 911°C оно имеет о.ц.к. упаковку атомов (α -железо), в интервале 911 — 1392°C — г.ц.к. упаковку (γ -железо), а при более высоких температурах вплоть до точки плавления (1539°C) восстанавливается о.ц.к. упаковка (δ -железо).

Межатомная связь в кристаллическом железе оценивается в ~ 400 кдж/г-атом (93 — 94 ккал/г-атом). При плотнейшей упаковке атомов (γ) она имеет чисто металлический характер; в менее же плотных модификациях (α , δ) предполагается существование направленных связей при доминировании металлической [1].

Второй базовый компонент чугуна — углерод — характеризуется распределением электронов $1s^2 2s^2 2p^2$. При атмосферном давлении стабильна графитная модификация со слоистой гексагональной решеткой. В слоях действуют сильные ковалентные связи >700 кдж/г-атом (>170 ккал/г-атом), и атомы здесь очень сближены — $0,1415$ нм ($1,415 \text{ \AA}$). Между слоями, находящимися на больших расстояниях ($0,3354$ нм) ($3,354 \text{ \AA}$), действуют слабые поляризационные силы связи.

Третий базовый компонент чугуна — кремний — имеет электронное распределение $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. При атмосферном давлении кремний характеризуется тетраэдрической решеткой и ковалентной связью.

Основными фазами чугуна являются жидкий и твердые растворы углерода, кремния и других элементов в железе, а также графит и карбиды.

Жидкий раствор, образующийся на базе железа, представляет собой конденсированную фазу, не обладающую дальним порядком в размещении атомов. При небольших перегревах жидких чугунов обнаруживаются признаки ближнего порядка в размещении атомов железа [1] и микрогруппировки атомов углерода величиной до $\sim 10^{-7}$ — 10^{-6} см [1, 2].

Твердые растворы создаются на базе полиморфных модификаций железа и имеют о.ц.к. [α - и δ -растворы, или феррит (Φ)] и г.ц.к. [γ -раствор, или аустенит (A)] структуру. Такие элементы, как углерод, водород и азот, образуют растворы внедрения. Ионы этих элементов размещаются в феррите и аустените в междоузлиях и в дефектах кристаллов железа (у дислокаций, в группировках вакансий, на субзеренных и зеренных границах). Металлы (Mn, Cr, Ni, Cu и др.) и некоторые неметаллы (Si, P и др.) образуют с железом твердые растворы замещения.

Графит и карбид железа представляют собой стабильную и метастабильную высокоуглеродистые фазы чугуна. Первая из них аналогична природному графиту. Вторая — цементит (C) — является химическим соединением Fe_3C , характеризующимся комплексной (ковалентно-металлической) межатомной связью и сложной ромбической решеткой. Она, как и у графита, слоистая. В слоях, содержащих атомы углерода, связь ковалентно-металлическая, а между слоями — металлическая.

Для характеристики фазовых равновесий в чугунах используются прежде всего двойные диаграммы состояния.

Если чугуны находятся в стабильном состоянии, используются диаграммой железо — графит (рис. 1,а). В этом случае двухфазные области $D'C'F'$, $E'F'S'K'$ и $P'S'K'Q'$ характеризуют сосуществование растворов J , A и Φ со стабильной высокоуглеродистой фазой — графитом. Трехфазные равновесия — эвтектическое (на линии $E'CF'$) и эвтектоидное (на линии $P'S'K'$) также связаны с сосуществованием растворов J , A , Φ с графитной фазой.

Если чугуны находятся в метастабильном состоянии, используется диаграмма железо — цементит (рис. 1,б).

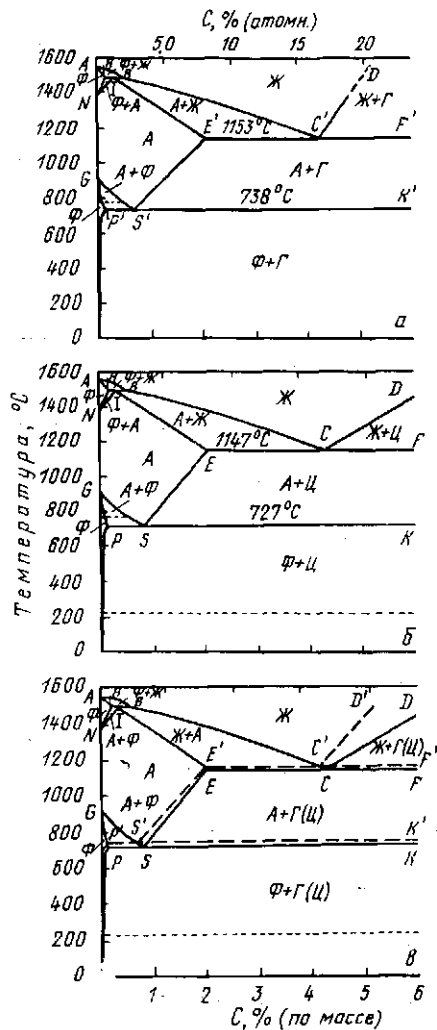


Рис. 1. Диаграммы состояния Fe—C:
а — стабильное равновесие; б — метастабильное равновесие; в — диаграмма с смещенными линиями

В этом случае двухфазные и трехфазные равновесия растворов Ж, А и Ф связаны с цементитом.

Основной причиной появления высокоуглеродистой фазы в виде цементита являются трудности зарождения и роста стабильного графита [3, 4]. Образование графита в жидких и твердых растворах, характеризующихся плотной упаковкой атомов железа, связано с почти полным удалением атомов матрицы из тех участков сплава, в которых зарождается и растет графит. Это сопряжено со значительными перемещениями атомов железа. Если чугуны охлаждаются медленно, то эвакуация атомов железа из мест, в которых формируется графит, успевает произойти самодиффузионным и дислокационным путем. В этом случае возникают стабильные состояния. При ускоренном охлаждении процессы эвакуации атомов матрицы задерживаются. Атомы железа почти все остаются в тех местах, в которых формируется высокоуглеродистая фаза, и тогда в жидких и твердых растворах зарождается и растет цементит. Необходимая для этого диффузия углерода успевает происходить и при ускоренном охлаждении, поскольку углерод, как и другие примеси внедрения, является легкоподвижным элементом. Таким образом, необходимый приток углерода к фронту выделения цементита из жидкого или твердого раствора легко обеспечивается и при значительных переохлаждениях.

Диаграммы стабильных и метастабильных состояний вычерчивают и в одной координатной системе (рис. 1, в). Такая диаграмма наглядно характеризует направление и величину смещений однотипных линий равновесия и облегчает анализ фазовых состояний сплавов, содержащих одновременно метастабильную и стабильную фазы.

Как видно из диаграмм, в Fe—C чугунах возможны семь фазовых состояний — Ж, Ж+А, Ж+Г, Ж+А+Г, А+Г, А+Г+Ф, Ф+Г в стабильных условиях, и семь — Ж, Ж+А, Ж+Ц, Ж+А+Ц, А+Ц, А+Ц+Ф, Ф+Ц — в метастабильных. Часто встречаются и неравновесные состояния чугуна, когда цементит сосуществует с графитом в сочетании с другими фазами (жидким и твердыми растворами). Линии на диаграммах состояния при 210°C и 768°C характеризуют точки Кюри цементита и феррита соответственно.

Приведенные выше диаграммы состояния построены при исследовании относительно чистых Fe—C сплавов.

Для этого случая указанные на диаграммах температурные и концентрационные условия равновесия фаз хорошо отражают действительность. Эти диаграммы можно использовать и при анализе фазовых равновесий в промышленных чугунах, содержащих примеси в небольших количествах. Линии равновесия в этих условиях смещаются лишь на несколько градусов и сотые доли процента углерода. Этими смещениями часто можно пренебречь. В тех случаях, когда концентрации обычных примесей и легирующих элементов высоки, приведенными выше диаграммами состояния уже нельзя пользоваться для определения параметров равновесия. Вводимые в чугуны элементы, взаимодействуя с атомами Fe и C, входят в состав жидких и твердых растворов, в цементит и в графит, заметно изменяют термодинамические характеристики фаз и условия их равновесия. Наиболее полно эти изме-

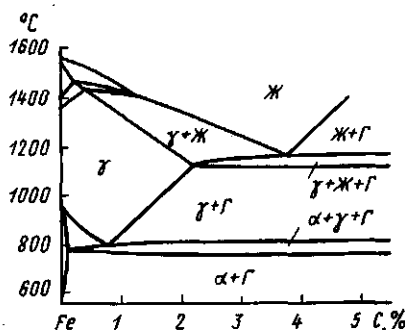


Рис. 2. Диаграмма состояния Fe—C—Si сплавов, содержащих 1,5% Si

и точек диаграммы стабильного равновесия. С введением третьего компонента появляется дополнительная степень свободы, и эвтектическое и эвтектоидное равновесия наблюдаются уже не при одной температуре, а в интервале температур.

Тройная диаграмма стабильных равновесий системы Fe—C—Si (рис. 3, а) известна по многим данным [2]. Вид ее одинаков, но положения поверхностей, линий и точек заметно различаются. По усредненным данным координаты основных точек этой диаграммы:

C, %	α'	γ'	L'
Si, %	0,20	0,45	2,8
	10,0	7,5	5,0

В показанных интервалах концентраций сплавы системы Fe—C—Si складываются из тех же по природе фаз, что и сплавы системы Fe—C (Ж, γ, α, Γ), усложняется лишь их состав.

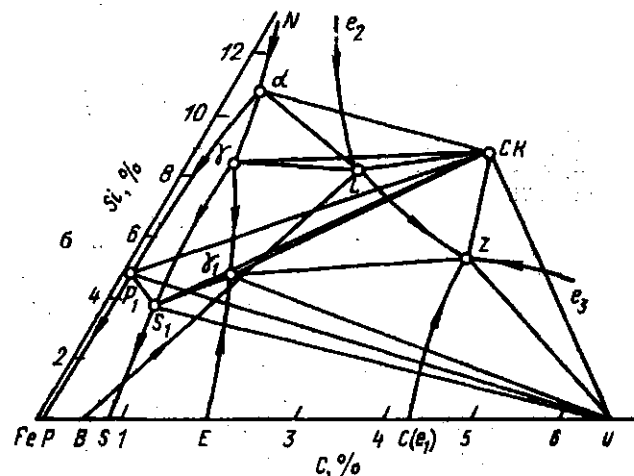
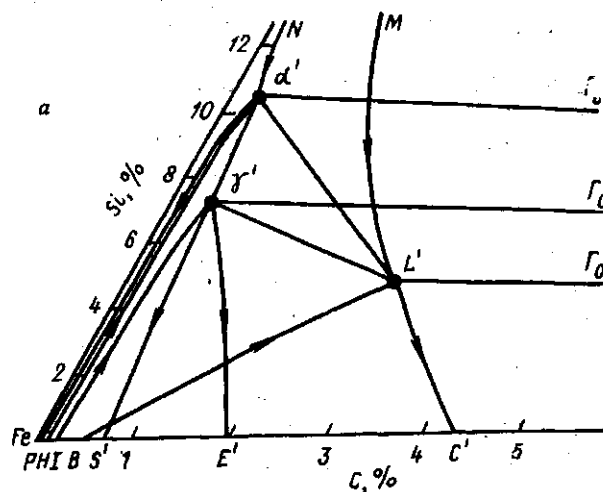


Рис. 3. Диаграммы состояния Fe—C—Si:
а — стабильное равновесие; б — метастабильное равновесие

Тройная диаграмма метастабильных равновесий (рис. 3,б) вычерчена по данным [5—7]. Она учитывает образование в сплавах системы Fe—C—Si не только цементита (Ц), но и силикокарбида железа (СК).

Координаты основных точек диаграммы:

	α	γ	L	СК	Z	γ_1	S ₁	P ₁	Ц
C, %	0,3	0,5	2,0	3,4	3,9	1,3	0,6	0,1	6,67
Si, %	11,0	8,5	8,2	8,9	5,3	4,7	3,8	4,8	0

Строение Fe—C—Si сплавов в показанных интервалах концентраций сложнее, чем Fe—C сплавов, так как, кроме указывавшихся выше фаз, возможно появление и силикокарбида — химического соединения Fe₃SiC, которое характеризуется простой гексагональной решеткой.

Для анализа фазовых равновесий в чугунах, содержащих значительное количество примесей, необходимы тройные диаграммы систем Fe—C—P, Fe—C—S, Fe—C—Cr, Fe—C—V и др. Такие диаграммы для случая, когда высокоуглеродистой фазой является графит, не построены. Возможно использование существующих тройных диаграмм, описывающих равновесие между карбидами и остальными фазами (твердыми растворами, а также фосфидами, сульфидами и другими промежуточными фазами). Однако высокоуглеродистые участки этих диаграмм, как правило, нуждаются в уточнении.

Большую роль при формировании структуры чугунов играют и кинетические факторы. В зависимости от скорости охлаждения и достигнутого переохлаждения меняется природа фаз, число и форма кристаллов, а также свойства отливок.

Очень разнообразна структура, формирующаяся при затвердевании. Если условия охлаждения расплавов обеспечивают зарождение и рост графита (Ж → А+Г), формируются структуры серых чугунов. Если образование графита при затвердевании исключается, получаются структуры белых чугунов (Ж → А+Ц). При частичной задержке выделения графита, когда при затвердевании формируются обе высокоуглеродистые фазы (Ж → А+Г+Ц), образуются структуры половинчатых чугунов. Серые, белые и половинчатые структуры могут сочетаться и в одном изделии, находясь в разных зонах так на-

зываемых отбеленных отливок. В широких пределах могут изменяться при затвердевании расплавов величина, разветвленность и форма кристаллов аустенита, графита и цементита.

Для характеристики процессов формирования структуры чугуна при разных переохлаждениях теперь все чаще используются диаграммы изотермической кристаллизации [2, 8].

В качестве примера рассмотрим диаграмму для доэвтектического чугуна (рис. 4). В этом случае линия начала выделения аустенита (БЗ) располагается левее ли-

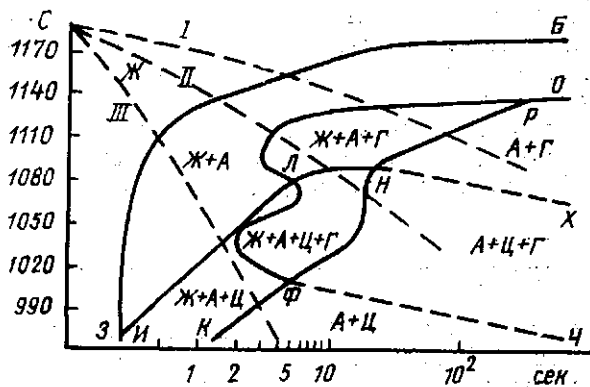


Рис. 4. Кинетическая диаграмма кристаллизации доэвтектического чугуна с 4,20% C

ний начала выделения графита (ОЛФ) и цементита (НЛИ). Кристаллизация расплава заканчивается на линии РНФК. Для доэвтектических расплавов можно выделить четыре характерных интервала переохлаждений. При температурах ниже ликвидуса, но выше стабильной эвтектической T_5^C , затвердевание расплава не завершается. После выделения некоторого количества первичного аустенита устанавливается равновесие Ж+А. В интервале $T_0—T_H$, помимо выделения первичного аустенита, происходит эвтектический распад жидкости Ж → А+Г, начинающийся на линии ОЛ и заканчивающийся на линии РН. Таким образом, в этом интервале переохлаждений формируются структуры серых чугунов. При

температурах этой области обеспечивается не только диффузионный перенос углерода к фронту выделения графита, но и отвод от него атомов матрицы. Температура T_0 не соответствует T_s^c . Она может быть названа графитной границей метастабильности расплава. Хотя в интервале температур $T_s^c - T_0$ выделение графита в расплаве термодинамически возможно, реально он начинает выделяться лишь при переохлаждениях не меньших, чем T_0 .

В интервале $T_H - T_\Phi$ формируются половинчатые структуры. После выделения некоторого количества первичного аустенита, на завершающей стадии затвердевания происходят эвтектические реакции $Ж \rightarrow A + Г$ и $Ж \rightarrow A + Ц$. При этих переохлаждениях эвакуация атомов матрицы из мест формирования графита обеспечивается лишь в некоторых участках расплава. В других участках она подавляется, и вместо графита здесь выделяется цементит. Диффузия же углерода, атомы которого более подвижны, чем атомы железа, обеспечивается во всех участках сплава, и жидкость повсеместно разделяется на малоуглеродистую фазу (аустенит) и высокоуглеродистую фазу.

Температура T_H может быть названа цементитной границей метастабильности расплава. Она лежит ниже температуры эвтектического метастабильного равновесия T_s^m . Хотя в интервале $T_s^m - T_H$ появление цементита термодинамически уже возможно, он выделяется лишь после переохлаждения до T_H . При температурах ниже T_Φ необходимое для формирования графита удаление атомов матрицы задерживается в расплаве повсеместно, и происходит лишь эвтектическая реакция $Ж \rightarrow A + Ц$ с образованием структур белого чугуна. Большая диффузионная подвижность углерода и при этих переохлаждениях обеспечивает разделение расплава на аустенит и высокоуглеродистую фазу. Все большее переохлаждение в четвертом интервале температур ограничивает лишь выделение первичного аустенита, цементит и аустенит начинают выделяться практически одновременно, и формируются квазиэвтектика $A + Ц$.

Если при затвердевании расплава образуется цементит, то строение чугуна может изменяться при дальнейших изотермических выдержках в результате графитизации. Этот процесс отражен на диаграмме линией, ха-

рактеризующей начало графитизации цементита ($\Phi Ч$) и линией окончания этого процесса ($НХ$).

При изменении содержания углерода и кремния в расплаве вид диаграмм меняется. Для заэвтектических расплавов линия $ОЛФ$ смещается влево — выделение графита начинается раньше, чем аустенита. Меняется положение границы метастабильности расплавов. При повышении содержания углерода графитная граница T_0 слегка повышается, а цементитная T_H заметно снижается. Аналогичное влияние оказывает и повышение содержания кремния в расплаве.

По диаграммам изотермической кристаллизации можно приближенно судить и о ходе процессов структурообразования при охлаждении (см. рис. 4). Охлаждение по режиму типа I приводит к формированию в чугуне серых структур, режим типа II дает половинчатые структуры, а режим III — белые. Для структурообразования при охлаждении можно выделить две характерные скорости охлаждения — верхнюю критическую скорость отбеливания и нижнюю критическую скорость отбеливания. Первой отвечает термограмма типа III, проходящая вблизи точки Φ . Она соответствует наименьшей скорости охлаждения, обеспечивающей полное торможение выделения графита при затвердевании. Нижняя критическая скорость отбеливания соответствует наименьшей скорости охлаждения (термограмма типа II, проходящая вблизи точки H), когда при затвердевании появляются первые признаки цементита.

Кинетические диаграммы распада жидкого раствора позволяют детально анализировать роль примесей и легирующих элементов в процессах структурообразования. Несмотря на трудности экспериментального изучения затвердевания чугуна в изотермических условиях, построенное уже много диаграмм, отражающих влияние кремния, фосфора, марганца, хрома на кинетику кристаллизации чугуна [2, 8].

Более точную информацию о кинетике процессов структурообразования при охлаждении могут дать термокинетические диаграммы. К сожалению, для чугунов они еще не построены. По данным [9], применение компьютеров позволяет по диаграммам изотермических превращений получать термокинетические.

Структура и свойства чугунов зависят от межфазово-

го распределения элементов и их внутрикristаллитной ликвации. Ликвационные явления при кристаллизации чугуна влияют на температурно-концентрационные условия образования избыточных фаз и эвтектик. Это приводит к изменению количественных соотношений между структурными составляющими, стимулирует переход от выделения графита к образованию карбида, обуславливает изменение формы избыточных кристаллов и появление различных структурных модификаций эвтектических бикристаллитов.

В выявлении особенностей неоднородного распределения элементов наряду с традиционными методами световой микроскопии большую роль играет локальный рентгеноспектральный анализ. Результаты электронного зондирования фаз и структурных составляющих используют не только для изучения структурообразования чугуна, но и для уточнения условий фазовых равновесий в сложнолегированных чугунах.

Разнообразны и структуры, образующиеся в чугунах после затвердевания в результате твердофазных превращений. Они обусловлены аллотропией железа, изменением растворимости в нем углерода, графитизацией цемента, явлениями сфероидизации и коалесценции. При охлаждении затвердевших отливок из обычного чугуна из твердых растворов выделяются вторичный и третичный графит и цементит, происходит эвтектоидный распад $A \rightarrow \Phi + \Gamma$, $A \rightarrow \Phi + \Pi$, $A \rightarrow \Phi + \Gamma + \Pi$. В процессе распада $A \rightarrow \Phi + \Pi$ обычно наблюдается совместный рост феррита и цемента в виде перлита (Π). При больших переохлаждениях возможны бейнитное ($A \rightarrow B$) и мартенситное ($A \rightarrow M$) превращения.

Это предопределяет большое разнообразие структур металлической основы. Например, в серых чугунах возможно получение структур $\Gamma + \Phi$, $\Gamma + \Phi + \Pi$, $\Gamma + \Pi$, $\Gamma + \Pi + \Delta$, $\Gamma + \Delta$, $\Gamma + M$ и др.

Наиболее удобно иллюстрировать фазовые превращения в чугунах при помощи изотермических и термокинетических диаграмм. На рис. 5 приведена одна из возможных для серых чугунов диаграмма формирования металлической матрицы в условиях изотермического эвтектичного распада аустенита состава $\sim X_{S'}$. При переохлаждении до субкритических температур ($< A_1$) распад аустенита начинается с безынкубационного выделения

графита. Это обусловлено тем, что в аустените серого чугуна уже имеются кристаллы графита, и линия начала выделения графита из переохлажденного эвтектоидного аустенита должна совпадать с осью ординат. Выделение эвтектоидного феррита начинается на линии OD и тем быстрее, чем больше переохлажден аустенит.

Линия BE характеризует время, необходимое для появления в аустените цементита. Оно также уменьшается с увеличением переохлаждения. Температура T_B может быть названа цементитной границей метастабильности, а T_O — ферритной границей метастабильности аустенита. Линия PI характеризует время, которое необходимо для завершения распада аустенита.

В рассматриваемом случае цементитная граница метастабильности аустенита лежит сравнительно низко и эвтектоидный распад $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ в широком интервале температур ($T_P - T_B$) доходит до конца без появления в матрице цементита (перлита). Таким образом, при переохлаждениях, соответствующих интервалу $T_P - T_B$, ферритизация серого чугуна происходит в результате прямого распада аустенита на графит и феррит. При температурах ниже T_B эвтектоидный распад идет двумя путями: $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ и $A \rightarrow \Phi + \text{Ц}$. В результате создается феррито-перлитная матрица. С увеличением переохлаждения реакция $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ все больше задерживается, и матрица становится в конце концов чисто перлитной.

При длительной выдержке чугунов, имеющих в составе матрицы перлит, происходит графитизация эвтектидного цементита. С понижением температуры для нее требуется больше времени. Окончание графитизации характеризуется линией *БН*.

Сопоставление ситуаций, создающихся при разных переохлаждениях при эвтектическом и эвтектоидном пре-

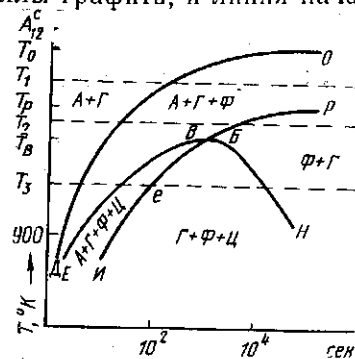


Рис. 5. Кинетическая диаграмма распада аустенита серого чугуна

вращениях, свидетельствует об их сходстве. Прямой распад аустенита на графит и феррит требует не только обеспечения диффузии углерода, приводящей к разделению аустенита на почти безуглеродистый феррит и графит, но и удаления атомов железа из тех мест матрицы, в которых выделяется эвтектоидный графит, обычно отлагающийся на имеющихся графитных включениях. Это возможно при переохлаждениях не ниже температуры T_B . Если же температуры снижаются ниже T_B , то сначала в отдельных участках матрицы, а затем и повсеместно эвакуация атомов железа подавляется, графит не выделяется, а формируется цементит, для чего значительных перемещений атомов железа не требуется. Диффузия же углерода, обеспечивающая получение малоуглеродистого феррита, успешно происходит и при температурах ниже T_B . Лишь при мартенситном превращении, начинающемся в эвтектоидном аустените при температурах около 200°C , удается задержать перераспределение углерода в исходном твердом растворе и вызвать сдвиговое бездиффузионное $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение.

Графитизация перлитного цементита также обычно контролируется процессами эвакуации атомов матрицы, а не диффузией атомов углерода, в связи с чем для ликвиации цементита при температурах ниже T_B требуется много времени (линия BN).

Вид диаграмм изотермических превращений аустенита меняется в зависимости от состава аустенита и предыстории чугуна. Изменяется положение цементитной границы метастабильности аустенита T_B , ускоряются или замедляются графитизация и эвтектоидные реакции $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ и $A \rightarrow \Phi + C$, меняется относительное положение линий превращения [2, 10].

Особый интерес представляет построение изотермических и термокинетических диаграмм распада первородного аустенита, т. е. изучение превращений аустенита при охлаждении непосредственно после затвердевания чугуна. Первый опыт построения таких диаграмм выявил большую устойчивость первородного аустенита [11].

Топография и кинетика структурных превращений в твердом состоянии связаны с первичной химической неоднородностью ликвационного происхождения. В то же время в процессе графитизации, эвтектоидного превращения, коалесценции карбидных частиц и других струк-

турных изменений возникает вторичная химическая неоднородность, являющаяся результатом неравномерного распределения элементов при твердофазных превращениях. Особенности ее влияния на конечную структуру и свойства чугунов мало изучены, несмотря на то, что локальные концентрационные изменения оказывают значительное влияние на устойчивость аустенита, форму графитных включений, развитие процессов пограничного охрупчивания, коррозии и др.

Строение чугуна, ~~таким образом~~, определяется термодинамическими и кинетическими факторами и характеризуется фазовым и морфологическим разнообразием. Это позволяет широко варьировать и свойства чугунных отливок.

В дальнейшем, используя диаграммы фазовых равновесий и диаграммы фазовых превращений, авторы детально анализируют ход процессов структурообразования в чугунах при кристаллизации и в твердом состоянии. Дополнение этого анализа морфологическими исследованиями образующихся кристаллов позволяет получить полную металлографическую информацию о строении чугунных отливок, определяющем их свойства.

Глава I

СЕРЫЕ ЧУГУНЫ

Первичная структура серого чугуна формируется при затвердевании расплавов в результате роста кристаллов аустенита и графита. В зависимости от условий охлаждения и степени эвтектичности жидкого раствора, определяемой отношением содержания углерода в чугуне к эвтектической концентрации $S=X/X_c$, наблюдается разновременный или одновременный, совместный или раздельный рост кристаллов указанных фаз.

При $S \neq 1$ чугун затвердевает в два этапа. Вначале происходит кристаллизация одной фазы — в жидкости растут кристаллы первичного аустенита (если $S < 1$, т. е. чугун имеет доэвтектический состав) или первичного графита (если $S > 1$, т. е. чугун имеет заэвтектический состав). Завершается затвердевание кристаллизацией двух фаз, в ходе которой наблюдается одновременный рост кристаллов аустенита и графита. Этот процесс, заключающийся в диффузионном распаде жидкости на две кристаллические фазы, составляет основу первичного структурообразования в чугуне эвтектического состава, т. е. при $S = 1$.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНОГО АУСТЕНИТА

Кристаллизация первичного аустенита в доэвтектическом чугуне состава X (рис. 6) начинается при достижении границы метастабильности жидкого раствора, при переохлаждении ниже ликвидуса BC' , например до T_1 . При этой температуре концентрация железа в жидком растворе превышает равновесную (отрезок $X_a - X$ характеризует степень пересыщения раствора железом). Энергетическим стимулом образования аустенита является то, что термодинамический потенциал жидкости состава X на ΔZ превышает термодинамический потенциал равновесной двухфазной смеси жидкости состава X_a и аустенита состава X_b .

Появление аустенита приводит к обогащению жидкой фазы углеродом. Прежде всего это происходит у поверхности аустенитного кристалла, где состав жидкости приближается к равновесному X_a . Вдали жидкость вначале

сохраняет исходный состав X . Вследствие неоднородности жидкости создаются градиенты химического потенциала углерода. Он диффундирует от растущего кристалла, жидкость поддерживается здесь в оостоянии пересыщения железом и выделение аустенита продолжается. Этому способствуют и конвективные токи, возможные в жидкой фазе при кристаллизации. Однако постепенно вся жидкость приобретает состав X_a и приходит в равновесие с аустенитом состава X_b .

Описанную изотермическую кристаллизацию аустенита при T_1 можно рассматривать как звено процесса выделения первичного аустенита при ступенчатом охлаждении чугуна в интервале $T_1 - T_2^c$. В начале следующего звена, когда чугун переохлажден, например, до T_2 , имеется готовый фронт кристаллизации — выделяющийся аустенит состава X_b наслаивается на поверхности ранее выделившихся кристаллов. В расплаве создается химическая неоднородность (отрезок $X_b - X_a$ характеризует степень пересыщения его железом), диффузия и конвекция обеспечивают дальнейшее выделение аустенита.

При достаточно малых ступеньках типа $T_1 - T_2$ выделение аустенита можно описать как процесс, происходящий при непрерывном охлаждении. Состояние жидкости характеризуется точками на линии BC' . Она обогащается углеродом вплоть до эвтектического состава XC' . Состояние равновесного аустенита описывается точками на линии IE' . Однако из-за меньшей, чем в жидкости, скорости диффузионных передвижек углерода в аустените выравнивание его состава до равновесного в реальных условиях кристаллизации задерживается. Аустенит кристаллизуется химически неоднородным: сердцевина кристалла, образовавшаяся вначале, беднее углеродом, чем

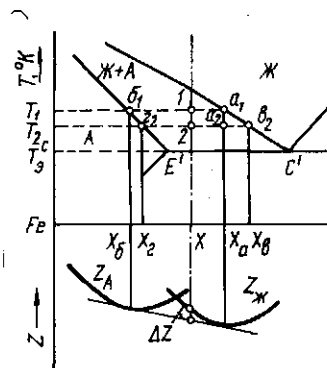


Рис. 6. Участок диаграммы состояния Fe—C и кривые термодинамического потенциала фаз при температуре T_1

периферия. Микроликвация примесей, входящих в аустенит по принципу замещения и обладающих меньшей, чем углерод, диффузионной подвижностью, имеет большие масштабы.

Морфологической особенностью роста первичного аустенита в чугунах является образование трехмерных дендритов со взаимно перпендикулярными ветвями, растущими по направлениям $\langle 100 \rangle$. Это отвечает общей закономерности дендритного разветвления металлических г.д.к. фаз: их ветви растут в кристаллографических направлениях, каждое из которых является осью пирамиды с гранями, представляющими собой наиболее плотно упакованные плоскости. В аустените такими гранями являются



2

Рис. 7. Этапы роста аустенитного дендрита. Закалка от температур между ликвидусом и солидусом. Травление HNO_3 , $\times 300$

октаэдрические. На первых этапах роста кристалл аустенита имеет форму октаэдра (рис. 7,а, здесь показано сечение октаэдра плоскостью $\{001\}$). Разрастание вершин октаэдра, являющихся упомянутыми пирамидами, приводит к образованию ветвей первого порядка (рис. 7,б). На них периодически возникают аналогичные пирамидальные выступы, дающие начало ветвям второго и высших порядков (рис. 7,в).

Разветвлению благоприятствуют условия роста выступов, появляющихся на поверхности аустенита в результате естественного процесса ограничения ее плоскостями с наиболее плотной упаковкой и концентрационного переохлаждения прилегающего к кристаллу жидкого раствора. Помимо кристаллохимических факторов, ускоренному росту этих выступов способствуют благоприятные

теплофизические факторы (большой эффективный объем жидкости, поглощающей и рассеивающей тепло кристаллизации) и малый экранирующий эффект примесей.

В связи с плотнейшей упаковкой атомов в аустените и преобладанием ненаправленных межатомных связей отмеченная тенденция к равновесному ограничению у различных элементов роста аустенитного дендрита выражена слабо. Обычно сечения ветвей имеют округлую форму. Это обусловлено, по-видимому, незначительной разницей в поверхностном натяжении граней с различной упаковкой.

Формирование правильной объемной решетки ветвей аустенитного дендрита часто нарушается вследствие неоднородности фронта кристаллизации. Некоторые ветви вскоре после начала роста выклиниваются из-за ускоренного роста соседей. Другие же, напротив, растут быстрее и, отбрасывая ветви высшего порядка, препятствуют росту соседей. Нередко блокирующие ветви срываются или же искривляются при сближении (рис. 7,в).

Степень разветвленности дендритов первичного аустенита увеличивается с ускорением охлаждения чугуна. Это объясняется уменьшением времени для диффузионного отвода примесей, что может способствовать росту новых ветвей на поверхности аустенита.

Влияние скорости охлаждения на разветвленность первичного аустенита наглядно проявляется в структуре доэвтектического чугуна, закаленного после начала выделения аустенита при медленном охлаждении. На массивных ветвях малоразветвленных дендритов, сформировавшихся во время медленного охлаждения, при закалке образуются многочисленные тонкие ответвления [2].

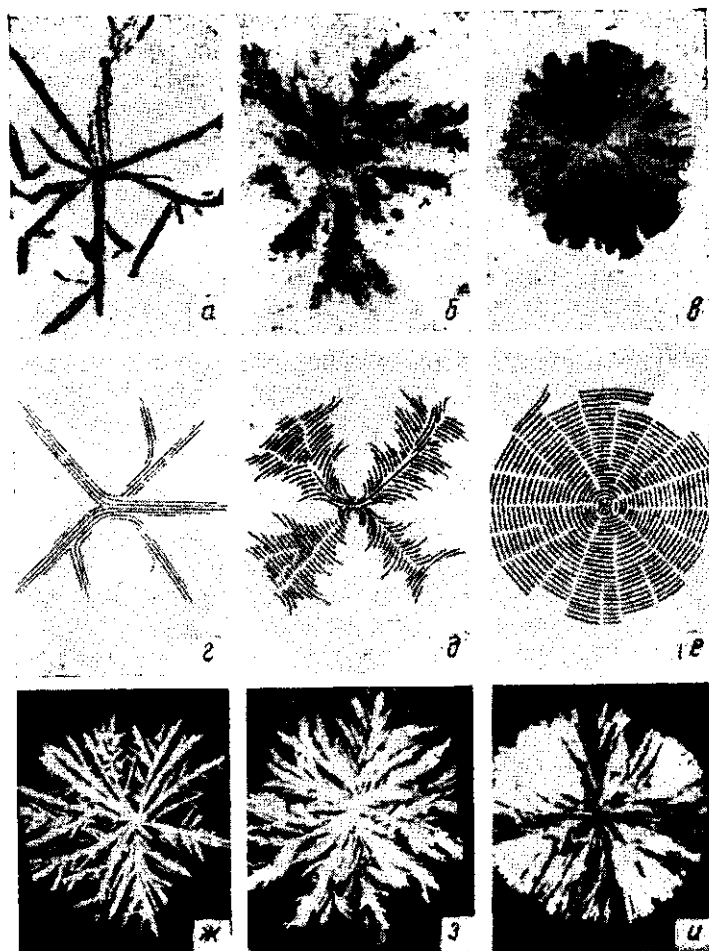
При усилении разветвления дендритов первичного аустенита площадь межфазной поверхности растет и объемная скорость кристаллизации увеличивается.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНОГО ГРАФИТА

Кристаллизация первичного графита в заэвтектическом чугунах состава X (рис. 8) начинается при достижении графитной границы метастабильности жидкого раствора, т. е. при переохлаждении ниже ликвидуса $C'D'$ — например, до T_1 . При этой температуре концентрация

таких опытов, иллюстрируемые рис. 10, убеждают в том, что графитное включение представляет собой поликристалл, выросший из одного центра. Разориентировка даже близко расположенных микрообъемов часто измеряется десятками градусов.

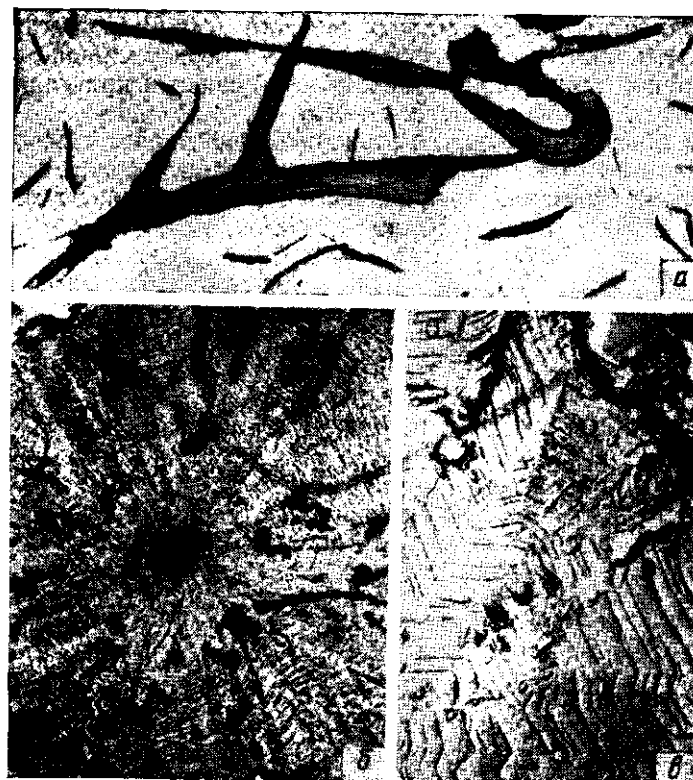
Результаты исследования большого числа протравленных включений обобщены в виде ряда кристаллографических схем (рис. 9, *г* — *е*). Линии на схемах отмечают положение базисной плоскости. Между полярными типа-



4

Рис. 9. Морфологические типы фаз, склонных к расщеплению при росте:

а — *в* — графит; *г* — *е* — схема; *ж* — *и* — полипропилен



5

Рис. 10. Тонкая структура пластинчатого (*а*, $\times 400$) и шаровидного (*б* — $\times 1200$, *в* — $\times 3000$, угольная реплика) графита, выявляемая ионной бомбардировкой в вакууме

ми включений — пластиной (розеткой), рис. 9, *а*, *г*, и сферокристаллом, рис. 9, *в*, *е* — располагается большая гамма переходных форм. Анализ таких форм (рис. 9, *б*, *д*) показывает, что они сочетают в себе элементы роста, характерные для розетки и для сферокристалла.

Прежде чем приступить к выяснению причин многообразия графитных включений, следует указать, что подобный приведенному на рис. 9, *а* — *в* набор морфологических типов поликристаллов не является спецификой графита. Аналогичный переход от пластинчато-разветвленных образований к сферокристаллам наблюдается при кристаллизации многих веществ (полимеров, сплюд и др.), характеризующихся подобно графиту сильно выраженной анизотропией межатомной связи и кристаллического строения — рис. 9, *з* — *к*.

В обычных чугунах первичный графит растет в виде пластины или слабо разветвленной розетки с пластинчатыми лепестками — рис. 11, *а*. Наблюдаемый на мик-

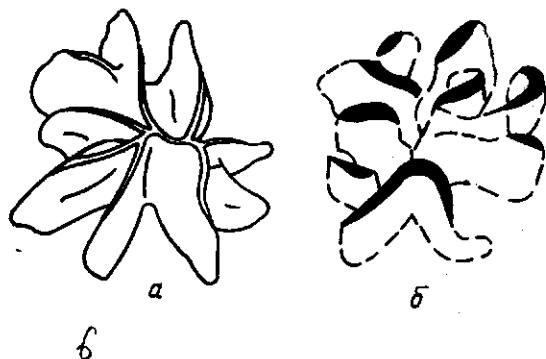


Рис. 11. Модели розеток графита

рошлифе пучок изолированных и беспорядочно расположенных сечений такого включения (рис. 11, *б*) воспринимается как группа отдельных пластин, выросших независимо одна от другой. Еще недавно принималось, что все включения графита — не только первичного, но и эвтектического, наблюдаемые на шлифах, зарождаются и растут независимо друг от друга. Однако стереометаллографические исследования строения чугуна с применением последовательных сошлифовок [12, 13], светового микроанализа или электронномикроскопического сканирования пофазово растравленных образцов [14, 15] показали, что пучкообразное расположение сечений отвечает существованию разветвленного графитного включения, выросшего из одного центра.

Основным структурным элементом такого включения является графитная пластина. Ее вид и выявляемое при ионной бомбардировке слоистое строение естественно связывать с гетеродесмичностью межатомных сил в графите. Значительная разница поверхностных энергий базисной и призмной граней кристалла графита должна приводить к анизотропии скорости роста граней. С позиций классической теории роста кристаллов преобладание продольного разрастания пластины (вдоль плоскости базиса) представляется закономерным, так как критическая величина двумерного зародыша на базисной грани велика. Наличие же сильных ненасыщенных связей на призмных гранях позволяет предположить, что здесь критическая величина зародыша мала и даже возможен беззародышевый нормальный рост — путем последовательного присоединения атомов. До последнего времени обычно и принималось, что графитная пластина формируется путем послойного нарастания гексагональных сеток, берущих начало от редко возникающих двумерных зародышей.

Однако оценка степени пересыщения жидкого раствора углеродом при температурах, когда наблюдается выделение графита, показывает [16], что вероятность образования двумерных зародышей на базисной грани мала. Определенный вклад в формирование зародышей может вносить оседание на базисной плоскости углеродных комплексов, имеющих в расплаве [17]. Основную же роль в утолщении пластины играет, по-видимому, дислокационный механизм роста графита.

Применение графита в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах, в виде особо термостойкого материала — в ракетной технике — явилось причиной детальных исследований его кристаллического строения. В настоящее время дислокационная структура графита изучена очень подробно. Этому способствовало и то обстоятельство, что графит представляет собой удобный объект для трансмиссионной электронной микроскопии. Он обладает низким коэффициентом поглощения электронов и легко препарируется в виде тонких образцов — чешуек.

Основным типом дислокаций, выявляемым при электронномикроскопическом анализе графита, является расщепленная дислокация с вектором Бюргерса, параллель-

ным базисной плоскости. Она состоит из двух частичных дислокаций, разделенных полосой дефекта упаковки. На электронных микроснимках такие дислокации выявляются в виде парных линий (рис. 12,а). На рис. 12,б показана

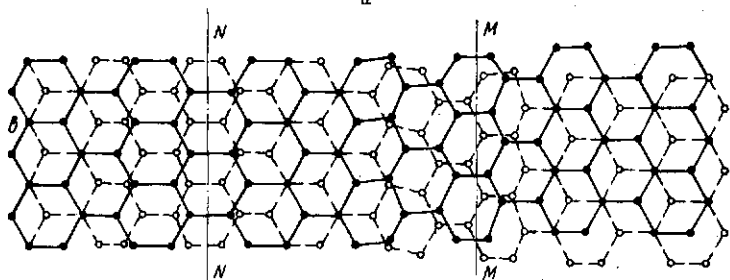
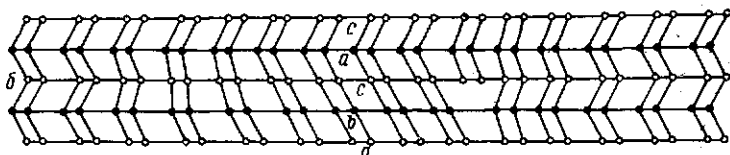
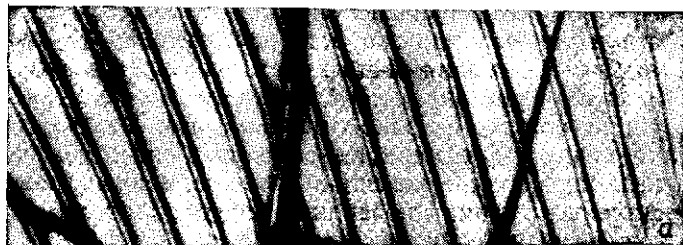


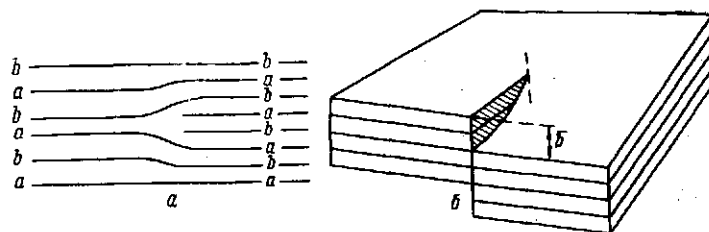
Рис. 12. Ряды расщепленных дислокаций в графите (а, $\times 15000$) и модели одной расщепленной дислокации (б, в)

на модель одной дислокации. Сечения NN' и MM' отвечают положению частичных дислокаций, ограничивающих участок с ромбоэдрической структурой, расположенной между участками гексагонального графита [18].

Линейные ряды дислокаций, подобные приведенному на рис. 12,а, обнаруживаются и в других слоистых веществах. Их образование облегчено малой энергией сдвига в базисной плоскости (из схемы на рис. 12,б видно, что

ни одна из прочных связей $C-C$ не нарушена). Такие дислокации могут возникать в ходе роста кристалла графита при релаксации напряжений, но они не влияют на кинетику роста.

Дислокации с вектором Бюргерса, перпендикулярным базисной плоскости, могут быть краевыми (рис. 13,а) и винтовыми (рис. 13,б). При возникновении последних на



8

Рис. 13. Схемы краевой (а) и винтовой (б) дислокаций, имеющих вектор Бюргерса $[000c]$

поверхности кристалла образуются ступеньки, закрепленные в точке выхода дислокации на поверхности и играющие большую роль при росте кристалла. Электронномикроскопические наблюдения пока не дают сведений о таких дислокациях, но на их наличие указывает световой микроанализ топографии поверхности естественных граней кристаллов графита, обнаруживающий на этих гранях спиральные холмики роста и другие детали микро-рельефа, связанные с присоединением атомов углерода к исчезающим ступенькам.

Рельефная поверхность пластинок первичного графита, обнаруживаемых в усадочных раковинах отливок из заэвтектического чугуна или увлекаемых потоками горячего воздуха с зеркала расплава, включает в себя различные элементы дислокационного роста (рис. 14). Значительные участки поверхности пластин представляют систему гексагональных пирамид со ступенчатыми гранями. Образование таких пирамид происходит, по-видимому, тем же путем, каким генерируются дислокации источником Франка — Рида (рис. 15). Присоединение атомов углерода к ступеньке, соединяющей точки выхода двух разноименных винтовых дислокаций (рис. 15,а), приводит к формированию нового слоя (рис. 15,а, в), который разрастается вдоль базисной грани (рис. 15, г, д),

сохраняя гексагональные очертания. При этом начальная ступенька периодически воспроизводится, и в ходе многократного повторения циклов спирального роста возникает пирамидальный холм, состоящий из концентрически расположенных слоев. Толщина элементарного слоя роста мала и не разрешается при микроанализе. Поэтому вершина каждой пирамиды имеет вид плато. Однако по мере центробежного разрастания слоев скорость продвижения их кромок снижается. Это связано с уменьшением диффузионного напора углерода при сближении соседних пирамид и с консолидацией элементар-

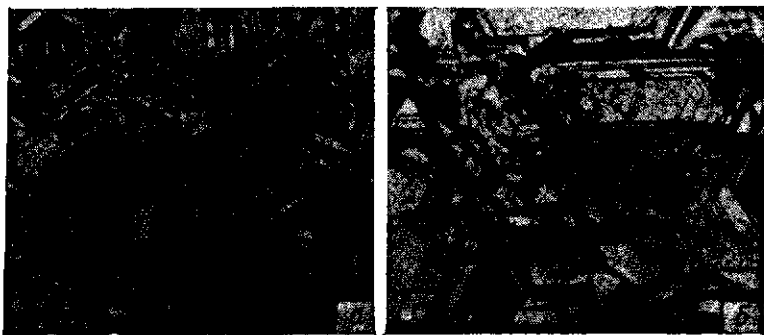


Рис. 14. Рельефная структура поверхности графитных включений, извлеченных из чугуна:

а — графитная спель; *б* — графит из усадочной раковины отливки

ных ступенек в крупные уступы. Последнее явление обусловлено замедлением продвижения крупных уступов, вызванным уменьшением переохлаждения жидкости из-за выделения тепла кристаллизации.

Анизотропия сил межатомной связи в графите делает возможным множественное зарождение винтовых дислокаций на грани растущего кристалла. Наиболее вероятным представляется возникновение винтовой дислокации (и в дальнейшем — спирального холмика роста) на базе клещевидного дефекта — характерного для графита несовершенства структуры, связанного с отсутствием атома в гексагональной сетке. На рис. 15, *е* схематически показано начало формирования клещевидного дефекта на кромке растущего графитного слоя. Незаполнение одной

позиции атомом углерода может быть вызвано локальными конвективными токами, экранирующим влиянием примесей и другими причинами. Если исходить из атомного механизма роста кромки, образование такого

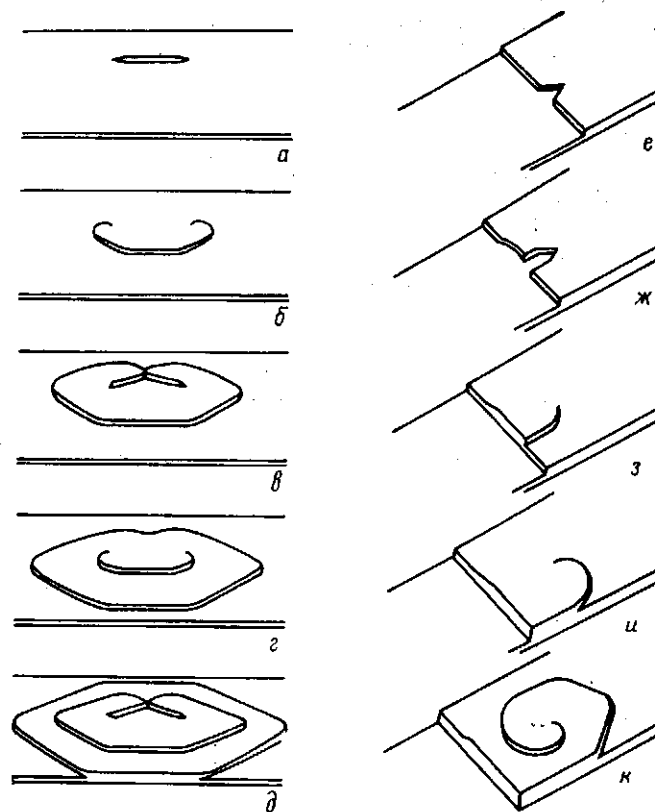


Рис. 15. Схема образования пирамид роста на источнике Франка — Рида (*а* — *д*) и на одиночной винтовой дислокации (*е* — *к*)

дефекта можно связывать со слабым диффузионным напором углерода. Поверхностная миграция атомов вдоль кромки растущего слоя и заполнение образовавшегося уступа, являясь обычными элементарными процессами роста плотноупакованных металлических фаз, в данном

случае не могут иметь большого значения. Они связаны с разрывом сильных ковалентных связей $C-C$ и поэтому маловероятны.

В месте образования клещевидного дефекта гексагональная сетка может изгибаться при взаимодействии с инородными атомами — например, атомами железа (рис. 15, ж). Этот процесс требует малых энергетических затрат, поскольку растущий слой слабо связан с нижележащим подкладочным слоем. Изменение же расстояний $C-C$ в месте изгиба облегчается тем, что для атомов, расположенных у дефекта, электроны оказываются несвязанными, способными перемещаться в решетке лишь с изменением пространственных соотношений между атомами [19].

Изгиб части растущего слоя при продолжающемся продвижении кромки приводит к возникновению самовоспроизводящейся ступеньки (рис. 15, з, и). Если процесс образования клещевидного дефекта и изгиба кромки повторяется, то на базисной грани возникает складка, соединяющая две дислокации противоположных знаков. На ней начинается формирование гексагональной пирамиды так, как показано на рис. 15, а—д.

Как видно из рис. 15, в основе процесса зарождения винтовых дислокаций в графите лежит расщепление вдоль базисной плоскости и веерное некристаллографическое разветвление графита. Склонность к такому расщеплению при росте в растворе является характерной для кристаллических фаз со слоистым строением. Ее следует считать основной причиной сферолитной кристаллизации.

Кристаллический зародыш слоистой фазы в соответствии с ее кристаллохимической природой должен иметь пластинчатую форму. Благодаря расщеплению по схеме Лемана — Шубникова уже на первых этапах роста он может разрастаться в кристалл-двулистник. Соответствующую микрокартину трудно обнаружить в графите — возможно и по той причине, что в чугунах реализуются и другие механизмы образования шаровидных зародышей [20—23]. При кристаллизации же многих графитоподобных полимеров стадия образования двулистника выявляется отчетливо как на начальных этапах роста сферокристаллов, так и в их конечном облике (рис. 16).

При завершении формирования двулистника в контакте с жидкостью находятся лишь базисные плоскости кристалла. К такому же результату должны приводить и другие пути образования шаровидных зародышей. Высо-



Рис. 16. Образование двулистника как начальная стадия роста сферокристалла дифениламина $\times 200$ [24]

кая плотность дислокаций, поддерживаемая на базисных плоскостях постоянно повторяющимся расщеплением, обеспечивает относительно большую скорость роста графита в жидком растворе. В ходе такого поперечного роста на винтовых дислокациях и формируется сферокристалл, форма которого макроскопически может выглядеть идеально шаровидной, но в действительности всегда является полиэдрической, с большим или меньшим числом граней.

Таким образом, анизотропия кристаллического строения графита в сочетании с условиями его роста в жидком растворе углерода в железе должна приводить к образованию сферокристаллов. Однако при затвердевании обычных серых чугунов сферолитная кристаллизация графита, как правило, не наблюдается. В соответствии с изложенным выше это следует связывать с торможением процесса расщепления, что может быть вызвано увеличением сил связей между базисными плоскостями.

При изучении кристаллизации полимеров такое предположение находит экспериментальное подтверждение [25]. Например, при затвердевании жидкости, состоящей из 90% изотектического и 10% атектического пропилена, образуются типичные сферокристаллы. Морфологически они идентичны графитным: длинноцепочным ламелли пропилена подобно чешуйкам графита располагаются по нормали к радиусу — вектору сферокристалла. Увеличение доли атектического пропилена в жидкости изменяет строение и форму кристаллов, и при 90%-ном его содержании наблюдается кристаллизация розеток, сходных с графитными розетками обычного серого чугуна. Атектический пропилен отличается от изотектического неупорядоченным расположением радикалов по бокам углеводородных цепочек (что подчеркивают названия разновидностей полимера) и, вследствие этого более прочным сцеплением ламеллей. Поэтому с увеличением в жидкости доли атектического полимера склонность растущего кристалла к расщеплению уменьшается и образование сферокристаллов затрудняется.

Пониженная склонность графита к расщеплению обусловлена, по-видимому, влиянием поверхностно активных элементов шестой группы Периодической системы — прежде всего кислорода и серы, всегда имеющих в обычных чугунах.

Механизм влияния этих примесей на кристаллизацию чугуна мало изучен. Для создания рабочей гипотезы полезно рассмотреть некоторые данные о структуре химических соединений на базе графита [19, 26].

Специфика структуры графита позволяет атомам углерода проявлять сравнительно высокую реакционную способность. Малая величина энергии связи между гексагональными углеводородными сетками делает межбазисное пространство уязвимым в отношении внедрения в него примесных атомов и атомных комплексов. Известна, например, реакция окисления графита нагретой смесью серной, азотной и хлорноватистой кислот. Кристаллическая структура образующегося при этом бисульфата графита (называемого «синим» графитом) характеризуется расположением в межбазисных пространствах комплексных анионов HSO_4^- . Строение гексагональных сеток практически не изменяется, увеличиваются лишь рассто-

яния между ними. Рассматривая эти сетки как большие комплексные катионы, можно говорить об упрочнении связей в синем графите благодаря взаимодействию углеродных сеток с внедренными анионами.

При обработке графита сильными окислительными смесями получается окись графита C_2O . Образование окиси, так же как и синего графита, сопровождается увеличением межбазисных расстояний, расположение же атомов углерода в базисных плоскостях остается неизменным. Окись в отличие от синего графита обладает ничтожной электропроводностью. Это можно объяснить локализацией валентных электронов возле атомов кислорода, т. е. увеличением энергии связи в межбазисных пространствах. При оценке связей в гидратированной окиси графита $\text{C}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, образующейся при окислении его смесью H_2O_4 и KMnO_4 , за катионы принимают базисные плоскости, а за анионы — группы $(\text{O}_x\text{H}_y)_n$. Возможно, однако, что группы OH и атомы O гомеоплярно связаны с атомами углерода, составляющими гексагональные сетки [19]. В таком случае увеличение энергии связи в межбазисных пространствах должно быть наибольшим.

Сейчас еще трудно определить, в какой мере образование C—O , C—S , C—OH и других связей реализуется при росте графита в жидком чугуне. Но такой возможностью нельзя и пренебрегать — даже если содержание указанных примесей в чугуне невелико. Начальный процесс образования графитного шарика имеет большое значение для дальнейшего роста графита в виде сферокристалла. Даже малого содержания кислорода может оказаться достаточно для адсорбционного насыщения графитных зародышей и предупреждения образования двулистников или других начальных форм сферокристалла. Не менее важную роль кислород и сера могут играть в процессе последующего роста графитных включений. Будучи поверхностно активными примесями чугуна, они адсорбируются на ступеньках спиралей, замедляют поперечный рост графита и, тем самым, препятствуют формированию сферокристаллов.

Экспериментальное подтверждение этой гипотезы, естественно, затруднено, но она хорошо согласуется с результатами изучения окислительных процессов на поверхности графита.

Согласно [19], вполне возможным является полное преобразование наружной углеродной сетки графитного кристаллика в окисленные производные (так называемый поверхностный окисел) раньше, чем наступает заметное разрушение графита из-за образования газообразных продуктов окисления. При использовании кислорода, обогащенного озоном, удается «напитать» графит кислородом до такой степени, что последний составляет до 40% от всего продукта. Рентгенографические исследования такого продукта приводят к выводу, что если адсорбция кислорода происходит с одной стороны гексагональной сетки, то образуется устойчивый поверхностный окисел в виде твердого соединения. В соответствии с этим углеродные комплексы в жидком чугуна при температурах несколько выше ликвидуса можно представить в виде пакетов гексагональных сеток, частично или полностью окруженных кислородными оболочками. Термическая устойчивость таких пленок велика. Они разрушаются лишь при больших перегревах и обычно применяемые методы газового анализа могут дать ошибочные сведения о содержании в чугуне кислорода. В связи с этим привлекает внимание ряд косвенных данных о влиянии элементов кислородной группы на формирование графита в чугуне.

Установлено, что процесс образования спели путем слипания частичек первичного графита доменного чугуна происходит не во всем объеме расплава, находящегося в ковше или в миксере, а лишь на поверхности [27]. Наиболее интенсивно спель образуется при движении чугуна открытой турбулентной струей по желобу и каналам литниковых систем, при переливании из одних емкостей в другие, т. е. в условиях контакта с кислородом воздуха. Стереомикроскопический анализ частиц спели выявляет многочисленные формы объединения микроскопических чешуек первичного графита в крупные агрегаты [28], что может свидетельствовать о цементирующей роли кислорода.

При исследовании влияния добавок серы на форму кристаллов первичного графита в особо чистых, но выплавлявшихся в атмосфере воздуха чугунах, установлено [29, 30], что с увеличением содержания серы наблюдается переход от тонкоразветвленных включений к грубопластинчатому графиту.

Радиоавтографические исследования чугунов и их аналогов (сплавы Ni—C; Co—C) выявили концентрирование серы в графитных включениях [31, 32].

Кроме того, очищение жидкого чугуна от кислорода и серы приводит к усилению расщепления графита при кристаллизации вплоть до образования сферокристаллов [33—36]. На рис. 17,а показаны включения первич-

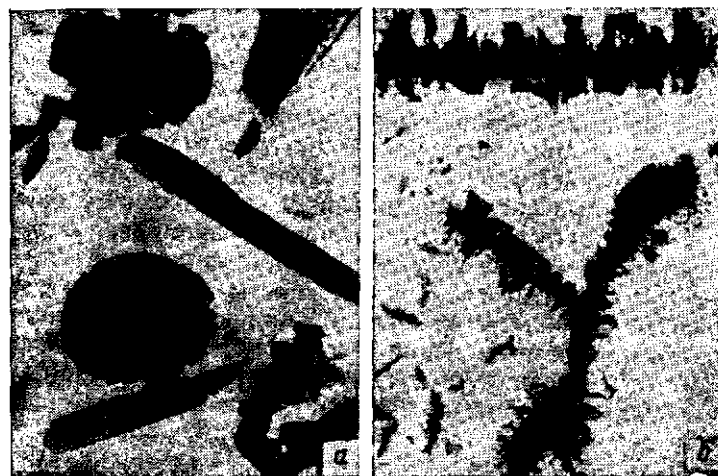


Рис. 17. Включения первичного графита в вакуумированном (а, $\times 500$) и периевом (б, $\times 400$) чугуне

ного графита в чугуне с 4,62% С и 1,88% Si, выплавленном в атмосфере очищенного аргона из особоистого карбонильного железа класса В-3, реакторного графита и зонноочищенного полупроводникового кремния. Путем вакуумного высокотемпературного (1500°C) переплава содержание кислорода в чугуне доводили до 0,0037% (содержание серы составляло менее 0,001%). Как видно из микроснимков, наряду с совершенными сферокристаллами в таком чугуне образовались пластины, точнее — толстые плиты графита. На первый взгляд, это противоречит предположению о влиянии глубокого рафинирования на склонность графита к расщеплению. В действительности же эти включения принципиально отличаются от розеточно-пластинчатого графита, даже са-

мого грубого. Большая толщина включений при малых длине и ширине свидетельствует о значительном ускорении поперечного роста графита. Пластинчатая форма включений обусловлена, по-видимому, тем, что на первых этапах их роста не создавались условия для формирования шаровидных зародышей.

В связи с этим представляют интерес результаты опытов по рафинированию заэвтектического чугуна присадкой церия при температурах между ликвидусом и солидусом (рис. 17, б). Кристаллизующийся при такой обработке первичный графит имеет форму утолщенных пластин и розеток. Строение их наружных зон, сходное со строением секторов сферокристаллов, свидетельствует о доминирующей роли поперечного роста графита после рафинирующей обработки расплава церием.

Обработка расплавов церий- и магнийсодержащими модификаторами является основой современной технологии производства чугуна с шаровидным графитом. Более того, практическая возможность получения такого графита в процессе кристаллизации впервые выявилась только при их применении. Это послужило причиной разработки многочисленных гипотез о прямом влиянии этих «глобуляризирующих» модификаторов на рост графитных сферокристаллов.

Предполагалось, что образование сферокристаллов инициируется включениями окислов, карбидов или силицидов модификатора; что модификаторы существенно сдвигают линии диаграммы равновесия, увеличивая растворимость углерода в жидком растворе и способствуя выделению графита из пересыщенного твердого раствора. Широко распространено предположение об образовании на кристаллизующемся графите адсорбционных пленок модификатора, нивелирующих скорость роста граней с различным натяжением. Предполагалось также, что в модифицированных чугунах шаровидный графит появляется после затвердевания в результате быстрого (и даже «взрывообразного») распада карбидов.

Однако по мере накопления экспериментальных данных о морфологии графитных включений и распределении в них примесей все отчетливее выявляется то обстоятельство, что влияние модификаторов сказывается главным образом через раскисление и десульфурацию чугуна. Обладая большим сродством к кислороду и сере, мо-

дификаторы выводят эти поверхностно активные примеси из игры на всех этапах формирования графитных включений: начиная от стимулирующей расщепление графита десорбции примесей на углеродных сетках и до устранения пассивации самовоспроизводящихся ступенек базисных граней, тормозящей поперечный рост графита на дислокациях.

Наряду с образованием сферокристаллов графита в вакуумированном чугуне интересны еще два экспериментальных факта.

При большом избытке модификаторов наблюдается «перемодифицирование» чугуна: в ходе его затвердевания образуется не шаровидный, а пластинчатый графит [37—40]. Электронное зондирование такого графита выявляет высокую концентрацию модификатора, превышающую обычное содержание его в первичных сферокристаллах [13]. Это явление можно объяснить следующим. Будучи введены в чугун в количестве, превышающем необходимое для рафинирования расплава, модификаторы, также являясь поверхностно активными примесями, как бы заменяют группы кислорода. Адсорбируясь на растущих графитных включениях, они затрудняют расщепление графита, замедляют его поперечный рост из-за блокировки дислокационных ступенек, препятствуя тем самым образованию графитных сферокристаллов.

Важным экспериментальным фактом является еще то, что и сферокристаллы, и пластины первичного графита можно получить в немодифицированном чугуне одного и того же состава, кристаллизующемся в различных условиях. В работе [41] это показано на примере нескольких отливок, затвердевавших в формах с различным тепловым сопротивлением. В качестве другого примера на рис. 18 приведены микроснимки толстого (рис. 18, а) и тонкого (рис. 18, б) участков клиновидной кокильной отливки из относительно чистого (0,007% S) высококремнистого чугуна с 1,8% С и 11,22% Si. Осциллограммная запись кривых охлаждения позволила установить, что переход от пластинчатой к шаровидной форме включений первичного графита происходит при увеличении скорости охлаждения чугуна от 2 до 60 град/сек.

В отмеченном опыте важное значение имело высокое содержание кремния, что препятствовало образованию цементитной эвтектики. Чистота расплава по кислороду

и сере играет в этом случае второстепенную роль. При большой скорости охлаждения шаровидный графит можно получить в обычном промышленном чугуна. На рис. 18, а показана структура выплавленного на воздухе чугуна с 0,027% S, 2,8% C и 3,6% Si, изотермически затвердевавшего в тонких кварцевых ампулах при 1020°C.

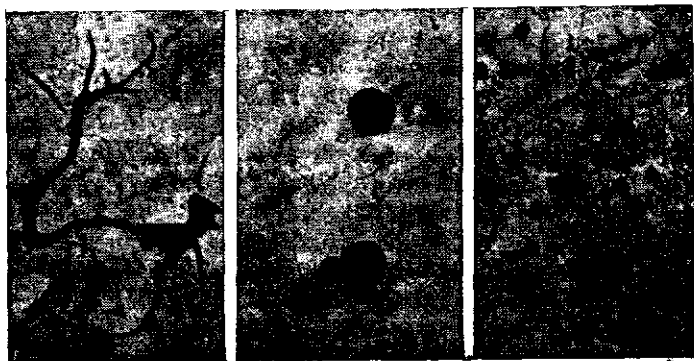


Рис. 18. Первичный графит в высококремнистом (а, б, $\times 600$) и быстроохлажденном (в, $\times 250$) чугуна. Травление HNO_3

Влияние скорости охлаждения, отмеченное также в [42, 43], следует, по-видимому, связывать с тем, что увеличение вязкости переохлажденного жидкого раствора при возрастающем термодинамическом стимуле фазового перехода приводит к подавлению влияния поверхностно активных примесей, укрепляющих связь между слоями графита, и к усилению расщепления его при росте.

В заключение отметим, что сферокристаллы графита являются термодинамически более устойчивыми образованиями, чем розетки. Кристаллическая фаза с большой анизотропией поверхностного натяжения может иметь меньшую свободную энергию в поликристаллическом состоянии, чем в монокристаллическом — при одном и том же объеме. Стабильным оказывается поликристалл, сложенный из пирамидальных кристаллов таким образом, что на его внешнюю поверхность выходят лишь грани с малым натяжением. Дополнительная свободная энергия внутренних межзеренных границ перекрывается тем выигрышем свободной энергии, который получается

благодаря отсутствию на внешней поверхности граней с большим натяжением. Графитный сферокристалл и представляет собой поликристалл такого типа.

Образование розеточно-пластинчатого графита в технических чугунах, содержащих кислород, серу и другие примеси, также имеет термодинамическое обоснование. Располагаясь в первую очередь на призматических гранях графита, эти примеси снижают их поверхностную энергию, а следовательно, и соотношение призматического и базисного поверхностных натяжений. Устойчивой становится пластинчатая форма графитных кристаллов, так как образование межзеренных границ в этом случае приводит к значительному повышению термодинамического потенциала сплава. Таково же, по-видимому, и действие большого избытка модификаторов, замещающих поверхностно активные элементы группы кислорода и в свою очередь понижающих поверхностное натяжение призматических граней. Предлагаемый выше механизм формирования сферокристаллов графита является дискуссионным, его уточнение требует проведения дальнейших исследований.

ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕРОГО ЧУГУНА

Эвтектическая кристаллизация серого чугуна заключается в одновременном выделении из жидкого раствора кристаллов аустенита и графита. Она происходит при переохлаждении до температуры ниже эвтектической линии $E'C'F'$, например до T_1 , когда жидкость состава X_c' пересыщается обоими компонентами (рис. 19). Степени пересыщения углеродом и железом при этой температуре характеризуются отрезками $X_c' - X_a$ и $X_c' - X_c$. Термодинамический потенциал жидкости оказывается на ΔZ выше потенциала смеси аустенита и графита, что и стимулирует распад $J \rightarrow A + G$.

При появлении твердых фаз жидкий раствор становится химически неоднородным. У поверхности G/J его состав близок к X_a , а у A/J — к X_c . Диффузионный перенос углерода, обусловленный градиентами его химического потенциала, нарушает метастабильное равновесие жидкого раствора с обоими твердыми фазами. Вблизи поверхности G/J жидкость пересыщается углеродом и

способна выделять графит. На границе A/J , наоборот концентрация углерода в расплаве уменьшается, он обогащается железом и в этом случае создается возможность кристаллизации аустенита. Рост кристаллов обеих фаз продолжается до израсходования жидкого раствора.

В кинетике роста графитных кристаллов и эвтектического превращения в целом важную роль играет не только диффузия углерода, но и передвижение атомов железа от поверхности J/J , осуществляющееся диффузией и конвекцией.

Кристаллы эвтектических фаз могут возникать в жидкости порознь и одновременно. Но рост одной из фаз увеличивает пересыщение жидкости другим компонентом, что облегчает зарождение и рост второй фазы. При дальнейшем совместном и одновременном росте двух кристаллов образуются двухфазные зерна эвтектики, называемые, по А. А. Бочвару, эвтектическими колониями.

Фазой, инициирующей формирование колоний, обычно является графит. Он возникает в жидкости эвтектического состава первым и растет в виде розеток или сферокристаллов, аналогичных кристаллам первичного графита.

Прилегающая жидкость обедняется углеродом, и на отдельных участках графита зарождается аустенит. Механизм и кинетика дальнейшего совместного роста фаз зависят от формы графитного кристалла и линейной скорости его кристаллизации.

Если эвтектический графит растет в виде розетки, то продвигающиеся в жидкости с большой скоростью кромки ее ответвлений опережают эвтектический аустенит, кристаллизующийся на боковых поверхностях ответвлений. В этом случае эвтектическую кристаллизацию называют нормальной в том смысле, что обе твердые фазы

эвтектики выделяются непосредственно из распадающегося жидкого раствора.

Сферокристаллы графита растут с относительно малой линейной скоростью. Легко убедиться в том, что она остается сравнительно малой даже тогда, когда объемная скорость кристаллизации, т. е. количество графита, выделяющегося из жидкости в единицу времени, выше при образовании сферокристалла, а не графитной розетки. В связи с этим сферокристалл обволакивается аустенитом и начинается аномальный эвтектический распад жидкости, при котором непосредственно из жидкости выделяется лишь одна твердая фаза — аустенит, а графит выделяется из аустенита.

Обычным серым чугунам присуща нормальная эвтектическая кристаллизация. Морфология образующихся при этом графито-аустенитных колоний связана со степенью переохлаждения жидкого раствора.

При малых переохлаждениях розетки эвтектического графита, подобно первичному, разветвляются слабо. Их

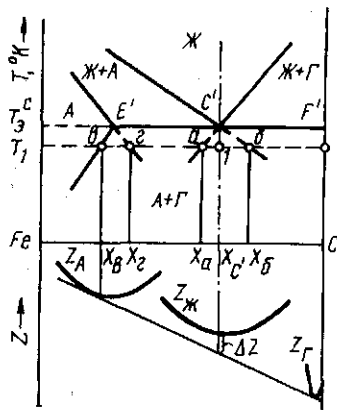


Рис. 19. Участок диаграммы состояния Fe—C сплавов и кривые термодинамического потенциала фаз при T_1

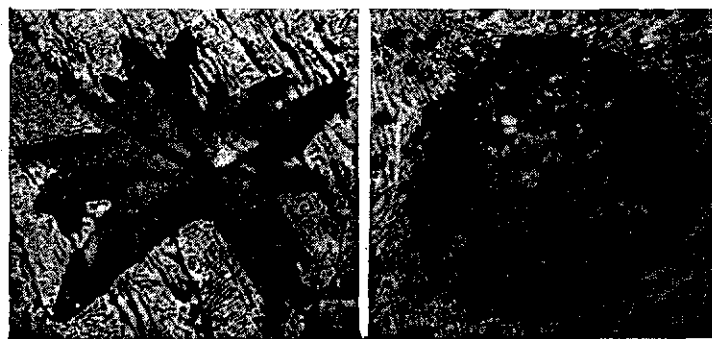


Рис. 20. Колонии графито-аустенитной эвтектики, образующиеся при малом (а, $\times 200$) и большом (б, $\times 350$) переохлаждении. Травление HNO_3

ответвления обрастают аустенитом, и колония в целом приобретает крабообразную форму (рис. 20, а). Кристаллизацию эвтектики ведет графит. Графит первым вращает в жидкость и образует скелет колонии. А аустенит же, являясь ведомой фазой, откладывается в промежутках.

По мере удлинения происходит и поперечный рост

графито-аустенитных ветвей колонии, приводящий к утолщению графитных пластин и аустенитных оболочек. В этом случае графит выделяется не из жидкости, а из аустенита. В связи с меньшей скоростью диффузии атомов в аустените скорость поперечного роста мала, и ветви графитного скелета колонии утолщаются незначительно.

С увеличением переохлаждения графитный скелет разветвляется больше. Это связано с усилением расщепляемости графитной пластины при ускоренном продвижении ее кромок в жидкости. Такая связь между линейной скоростью кристаллизации и дифференцировкой графито-аустенитной эвтектики (под дифференцировкой эвтектики здесь и далее понимается расстояние между осями двух соседних ответвлений ведущей эвтектической фазы) установлена в работе [44] при исследовании направленной кристаллизации серого чугуна. Эта зависимость подтверждена и для ступенчатого охлаждения эвтектического чугуна в процессе затвердевания. Если на первой ступени с малой скоростью охлаждения образуются графито-аустенитные колонии с грубоответвленным скелетом, то на второй ступени с ускоренным охлаждением разветвление графита усиливается и периферийная часть колонии приобретает тонкую дифференцировку. При равномерном охлаждении чугуна в процессе затвердевания обычно наблюдается обратная картина: в периферийных зонах колоний разветвленность графитного скелета уменьшается. Это можно объяснить снижением линейной скорости кристаллизации, вызываемым уменьшением переохлаждения расплава в результате выделения теплоты кристаллизации и накопления примесей.

Форма эвтектических колоний по мере увеличения переохлаждения расплава изменяется от крабообразной до шаровидной (рис. 20,б). Это также связано с увеличением разветвленности ведущей фазы. В слабо переохлажденном расплаве немногочисленные графито-аустенитные ответвления колонии далеко вдаются в жидкость. Их разделяют глубокие заливы жидкой фазы, которые могут утратить связь с основным объемом расплава и затвердевать изолированно. При больших переохлаждениях рельеф фронта кристаллизации нивелируется. Конкурирующие в отборе углерода из расплава кромки

многочисленных графитных пластинок лежат близко друг к другу. Условия для преимущественного роста какого-либо ответвления не создаются, колонии приобретают шаровидную форму.

Дальнейшее увеличение переохлаждения жидкости еще больше усиливает разветвленность эвтектического графита и утонение его ветвей. Графитный скелет колоний становится настолько ажурным, что под микроскопом обычно обнаруживаются мелкие, часто точечные сечения графитных ответвлений, усеивающие металличе-

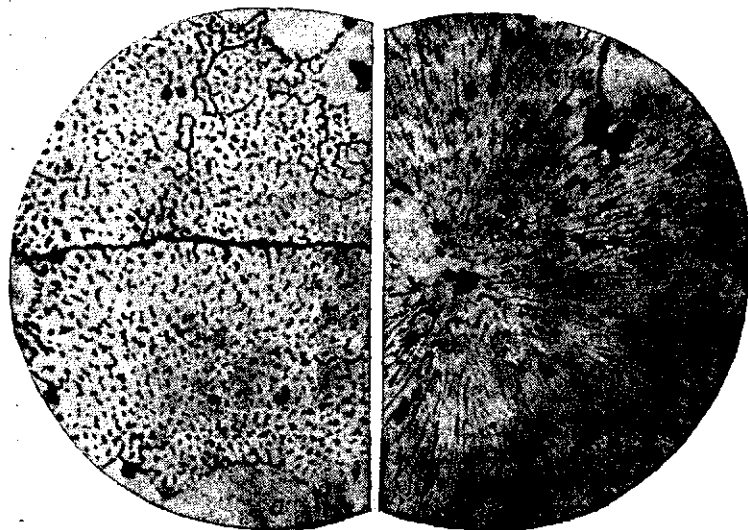


Рис. 21. Тонкий графит в сечениях А + Г-колоний, образовавшихся при большом переохлаждении. Травление пикриновой кислотой, $\times 600$

скую основу (рис. 21,а). Вид этой структуры, уязвимый с условиями ее получения, породил такие наименования графита, как переохлажденный, эвтектический, точечный, завихренный, высокодисперсный. Многие из них характеризуют графит, как тонкодиспергированную фазу, распределенную в матрице в виде многочисленных включений. Действительно, анализируя структуры подобного рода, трудно предположить, что показанные на рис. 21,а графитные частицы растут из одного центра.

Это и привело к появлению ошибочных представлений о независимом возникновении и изолированном росте графитных частиц в жидком растворе [45] или о формировании их в твердом состоянии, в процессе распада цементита, образующегося в сильно переохлажденной жидкости [45, 46].

Стереометрический микроанализ при помощи последовательных сошлифовок и электронномикроскопического сканирования показывает, однако, что и в случае тонкой дифференциации графитный скелет каждой колонии непрерывен. В связи с большими размерами колоний их разрезы, лежащие вблизи структурного центра, при микроанализе отливок встречаются редко. Разрез такого рода, полученный при последовательных сошлифовках (рис. 21, б), наглядно демонстрирует радиально-ветвистое строение графитной составляющей колоний тонкодифференцированной графито-аустенитной эвтектики.

В структурном центре таких колоний обнаруживается компактное графитное включение, что, как указывалось выше, естественно для сильно переохлажденной жидкости. Причины же разрастания компактного центра в систему тонких пластин и нитей, по-видимому, связаны с влиянием примесей. Возможно, что определенную роль в этом играет и вторая фаза эвтектики.

Изучение микрорельефа поверхности тонкодифференцированных графито-аустенитных колоний показывает, что при значительном переохлаждении аустенит в ряде участков опережает кромки графитных ответвлений. Увеличение скорости роста аустенита в сильно переохлажденных расплавах эвтектического состава закономерно. Об этом свидетельствует и тот факт, что в пределах колоний тонкой эвтектики часто обнаруживаются дендриты аустенита вне зависимости от степени эвтектичности расплава. С этим связано и одно из наименований тонкодифференцированного графита — междендритный.

Зачатки дендритных форм разрастания аустенитной оболочки наблюдаются и при росте колоний в слабо переохлажденном расплаве. С увеличением переохлаждения может формироваться более густая сетка ветвей, хотя в основном направление роста аустенита определяется разветвлением графитного скелета колонии. Некоторые ветви аустенита опережают фронт двухфазной кристаллизации, и колония прорастает между ними, в

общем сохраняя сферические очертания. В этом случае при росте аустенита между двумя графитными ветвями они могут расщепляться в результате адгезивного взаимодействия с аустенитом, превышающего слабые межбазисные силы сцепления в графите [2].

Создание условий, обеспечивающих сферолитную кристаллизацию графита (вакуумирование расплавов, обработка их щелочноземельными или редкоземельными модификаторами, глубокое переохлаждение), приводит к аномальной эвтектической кристаллизации чугуна. При этом механизм и кинетика роста эвтектических фаз изменяются. Однако аномальную кристаллизацию не следует принципиально отделять от описанного выше порядка изменений, вносимых в эвтектический распад $J \rightarrow A + \Gamma$ увеличением переохлаждения. Она является логическим завершением схемы, согласно которой усиление факторов, способствующих расщеплению графита, изменяет его облик от пластины до сферокристалла.

Аномальная эвтектическая колония также представляет собой бикристаллитное образование (рис. 22).

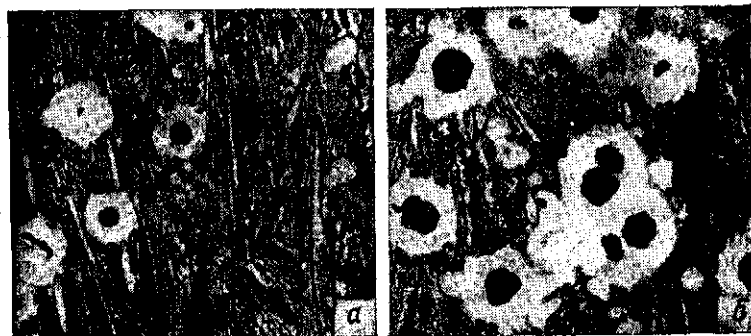


Рис. 22. Этапы роста (а — начало, б — продолжение) аномальных колоний в магниевом чугуне. Травление пикратом натрия, $\times 200$

Как и при нормальной эвтектической кристаллизации, в переохлажденной жидкости первыми возникают включения графита. В хорошо очищенных или глубокопереохлажденных расплавах образование базовых шариков обусловлено, по-видимому, интенсивным расщеплением графита при росте. В модифицированных чугунах оно

может быть связано и со специфическим влиянием модификатора, с образованием инокулирующих частиц или газовых микропузырьков, заполняемых углеродом [20, 22, 48], с локальным повышением активности углерода в микрообъемах расплава, обогащенных плохо растворимым магнием [49] и др.

Эвтектический аустенит, зарождающийся на поверхности графита (или прививаемый околорастущими дендритами), обволакивает графитное включение, изолируя его от жидкости.

Аустенитная оболочка колонии химически неоднородна. У графита состав ее близок к X_0 (см. рис. 19), а около жидкости — к X_2 . Благодаря возникающим градиентам химического потенциала, углерод диффундирует в аустените от поверхности A/J к поверхности A/G . При этом аустенит выводится из равновесия и с жидкостью, и с графитом. В контакте с жидкостью он обедняется углеродом, что приводит к переходу углерода от жидкости к аустениту. Она обогащается железом и продолжает выделять аустенит. В контакте с графитом аустенит обогащается углеродом и здесь продолжается выделение графита.

Это выделение связано и с передвижением атомов железа от поверхности A/G , осуществляющимся прежде всего, по-видимому, за счет притока вакансий. Генерация вакансий во внешнем обводе колонии, на дислокациях и на границе с жидкостью (при кристаллизации которой происходит уменьшение объема) и их «погашение» атомами углерода на границе с графитом выливается в направленный поток вакансий к эвтектическому графиту. Об определяющем влиянии этого процесса на кинетику роста колоний свидетельствуют морфологические особенности включений эвтектического графита, формирующихся в аустените. В отличие от совершенных сферокристаллов первичного графита они, как правило, имеют полиэдрические очертания и секториальное внутреннее строение [2]. Возникновение граней и совпадающих с ними секторов следует связывать с закономерностями передвижения атомов железа в аустените, обусловленными анизотропией его кристаллического строения и субзеренной структурой.

Кроме пластин (розеток) и сферокристаллов графита возможны промежуточные формы, что свидетельству-

ет о существовании интервала изменения линейной скорости кристаллизации графита в жидкости. В соответствии с этим переход к абнормальному росту колоний может наблюдаться не только на начальной стадии эвтектического превращения. Замыкание аустенитной оболочки возможно и после некоторого периода роста колонии в условиях контакта обеих твердых фаз с жидкостью. Таким путем формируются неравноосные включения эвтектического графита с разной степенью компактности, характерные для слабо модифицированных чугунов. Образование таких включений может вызываться химической и физической неоднородностью аустенитной оболочки колоний, приводящей к неравномерному притоку вакансий и атомов углерода к поверхности A/G .

Особенности эвтектического распада жидкого раствора в чугунах неэвтектического состава связаны с предшествующей кристаллизацией избыточных фаз.

В доэвтектическом чугуне расположение и количество дендритов первичного аустенита отражается на строении колоний, растущих в междендритных и межветвиевых промежутках. Если они тонки, то при малых переохлаждениях может идти раздельная кристаллизация эвтектических фаз: углерод откладывается на графитных пластинах, а эвтектический аустенит — на поверхности дендритных ветвей. В сплавах с малой степенью эвтектичности при этом наблюдается не характерное для скелета обычных графито-аустенитных колоний параллельное расположение графитных ответвлений.

Формирование первичного аустенита сопровождается перераспределением примесей. Наиболее обогащаются примесями участки жидкости, расположенной в узких межветвиевых промежутках, практически не участвующей в конвективном перемешивании расплава. Это обстоятельство играет особую роль при абнормальной кристаллизации модифицированных чугунов. Обогащение жидкости магнием, повышающим термодинамическую активность углерода, способствует зарождению здесь графитных сферокристаллов. В результате расположение графита наследует рисунок первичного аустенита.

В заэвтектических чугунах — обычных и модифицированных — кристаллы первичного графита служат базой для зарождения эвтектических колоний. Так как

они нередко приобретают до начала эвтектического распада значительные размеры, то это сказывается на величине колоний.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Структурные изменения в твердом состоянии при охлаждении отливок из серого чугуна начинаются с выделения вторичной высокоуглеродистой фазы из аустенита. Согласно диаграммам состояния $Fe-C$ и $Fe-C-Si$ (с рис. 1, 2) растворимость углерода в аустените с понижением температуры от эвтектической до эвтектоидной уменьшается. Аустенит при охлаждении чугуна пересaturруется углеродом и в зависимости от условий происходит выделение либо графита, либо цементита. В условиях медленного охлаждения и при повышенном содержании кремния в чугуне вторичная высокоуглеродистая фаза выделяется в виде графита. При этом пересaturация аустенита углеродом невелика: она характеризуется обычно точками, лежащими между линиями $E'S'$ и E . При таких пересaturациях выделение цементита термодинамически невозможно и при всех температурах от эвтектической до эвтектоидной из аустенита может выделяться лишь графит.

Многие исследователи долгое время принимали, что в железных сплавах при твердофазных превращениях графит всегда образуется в результате распада предельно выделившегося цементита [4, 50, 51]. Обосновывалось это правилом ступеней Оствальда и большим кристаллохимическим сходством аустенита с цементитом, чем с графитом. Эти соображения, однако, могут иметь силу лишь для переохлаждений аустенита до температур ниже линии ES , когда достигаются пересaturации углеродом, при которых термодинамически возможно выделение не только графита, но и цементита. В этом случае выделение цементита, кинетически более выгодное, часто предшествует формированию графита. При малых же пересaturациях, характеризующихся точками, лежащими между линиями $E'S'$ и ES , обращение к правилам ступеней Оствальда и кристаллохимического соответствия неправомерно, поскольку появление цементита в сплавах еще невозможно.

Выделяющийся из аустенита вторичный графит обычно наслаивается на имеющихся графитных включениях, образовавшихся при затвердевании чугуна. При этом они утолщаются, заметно не меняя своей формы, оставаясь либо шаровидными, либо пластинчатыми. В чугунах, содержащих свинец, олово и висмут [52], вторичный графит может расти в аустените и в виде видманштеттовых пластин (рис. 23).

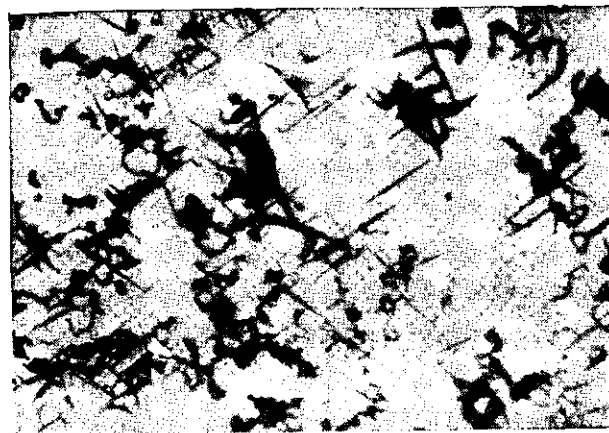


Рис. 23. Вторичный графит в чугуне, содержащем висмут, $\times 600$

Отличить наслаившийся вторичный графит от эвтектического под микроскопом обычно не удается. В некоторых случаях, однако, отличие обнаруживается, что связано, по-видимому, с изменением строения вторичного графита и содержанием в нем примесей.

Другим важнейшим для отливок из серого чугуна структурным преобразованием, является эвтектоидный распад. Именно он чаще всего и определяет окончательное строение металлической основы серых чугунов. В зависимости от состава и условий охлаждения аустенит распадается по-разному. В одних случаях происходит лишь реакция $A \rightarrow \Phi + \Gamma$, и тогда создается ферритная матрица. В других — превалирует реакция $A \rightarrow \Phi + C$, и

возникает перлитная матрица. В третьих — развязываются обе реакции, и тогда образуется феррито-перлитная основа.

Как указывалось выше, при медленном охлаждении чугуна до температуры A_1^c аустенит приобретает эвтектоидный состав S' . Термодинамический стимул эвтектоидного распада такого аустенита появляется при переохлаждении чугуна ниже линии $P'S'K'$. Допустим, что чугун переохлажден до температуры T_1 (рис. 24). В этом случае распад эвтектоидного аустенита на феррит и графит снижает термодинамический потенциал на ΔZ .

Если температура T_1 выше линии PSK , то реакция $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ еще термодинамически невозможна, и происходит лишь распад $A \rightarrow \Phi + \Gamma$. Это имеет место и в условиях

охлаждения, если оно настолько медленное, что аустенит успевает полностью превратиться в феррит и графит прежде, чем достигается линия PSK .

Из переохлажденного аустенита первым начинает выделяться графит. Новых включений он не образует, а наслаивается на имеющихся. Это выделение является, естественно, безинкубационным. Эвтектоидный же феррит выделяется после некоторого инкубационного периода, тем большего, чем меньше переохлаждение (см. рис. 5).

В зависимости от размещения феррита эвтектоидный распад проходит

либо абnormally или нормально. Если феррит обволакивает включение графита (рис. 25, а, б) то при дальнейшем распаде аустенит непосредственно выделяет лишь феррит, а графитная фаза выделяется из феррита. Условия для диффузионного переноса углерода

от аустенита к графиту создаются потому, что феррит, сосуществующий с этими фазами, в условиях переохлаждения химически неоднороден. В контакте с аустенитом он имеет состав, близкий к X_s , а в контакте с графитом — к X_δ . В этих условиях химический потенциал углерода в феррите у поверхности Φ/A выше, чем у поверхности Γ/A , углерод диффундирует к графиту, феррит поддер-

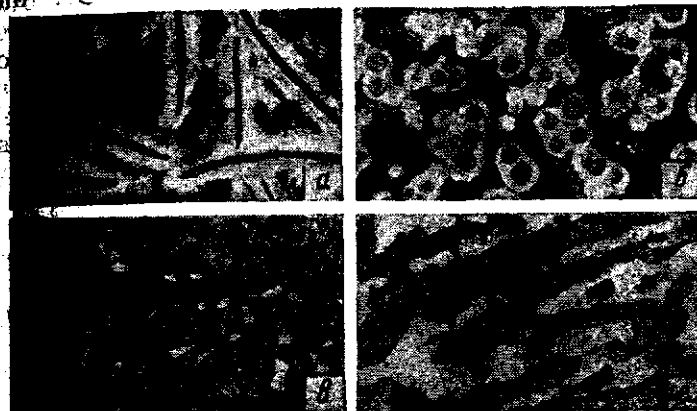


Рис. 25. Начальные этапы абnormalного (а, б) и нормального (в, г) эвтектоидного распада в чугунах с пластинчатым (слева) и шаровидным (справа) графитом. Травление HNO_3 , $\times 100$

живается здесь в состоянии пересыщения углеродом и тем самым стимулируется выделение графита по мере того, как атомы железа отступают от поверхности графитных включений. На поверхности же A/Φ по мере оттока углерода продолжается выделение феррита. В результате распад $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ завершается и матрица полностью ферритизируется.

При нормальном ходе эвтектоидного распада аустенит контактирует не только с ферритом, но и с графитом и возможно выделение графита из аустенита (рис. 25, в, г). В этом случае углерод перераспределяется в аустените. Он диффундирует от поверхности A/Φ к A/Γ вследствие перепада концентраций $X_s - X_\delta$.

Нередко принимается, что создание ферритных оболочек вокруг графита при абnormalном распаде затруд-

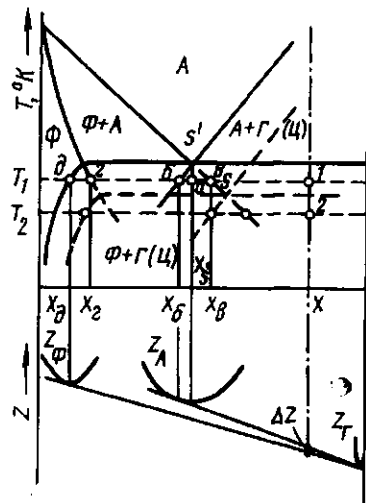


Рис. 24. Участок диаграммы состояния Fe—C сплавов и кривые термодинамического потенциала фаз при T_1

лияет транспортировку углерода от аустенита к графиту тормозит поэтому рост графита. Это не так, поскольку скорости диффузии углерода и самодиффузии железа феррите на несколько порядков выше, чем в аустените.

В пределах одной и той же отливки эвтектоидный распад аустенита обычно происходит и нормально и аномально. В одних участках контакт графита с аустенитом устраняется уже в начале превращения, а в других

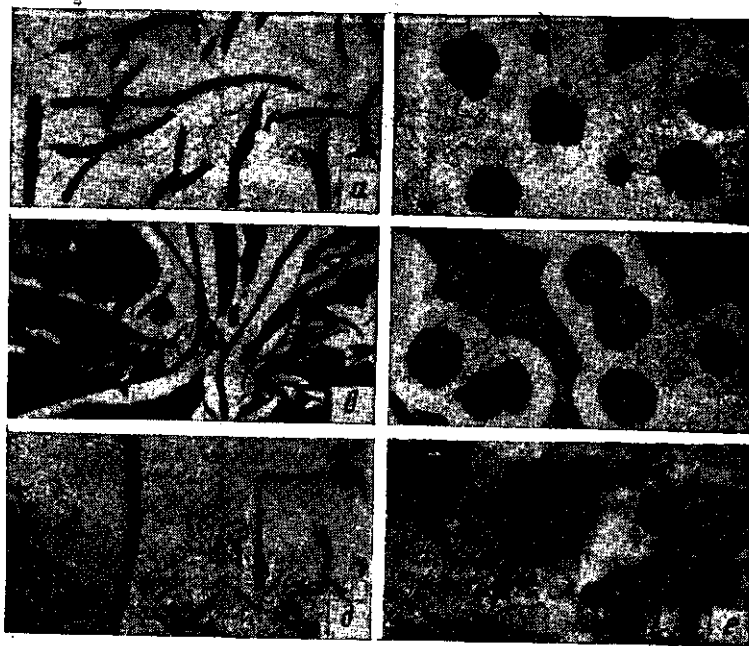


Рис. 26. Ферритные (а, б, $\times 100$), феррито-перлитные (б, в, $\times 200$ и перлитные (г, д, $\times 400$) серые чугуны с пластинчатым (слева) и сферическим (справа) графитом. Травление HNO_3

сохраняется и на заключительных стадиях распада. В обоих случаях эвтектоидное превращение приводит к формированию грубого конгломерата феррита и графита, поскольку весь эвтектоидный графит наслаивается на имеющихся графитных включениях (рис. 26, а, б). Тонкодифференцированных продуктов при распаде $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ в виде колоний «графитного эвтектоида» не создается.

Уже при небольшом ускорении охлаждения аустенит перестает охлаждаться до температур ниже A_1^M , и развязывается эвтектоидная реакция $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ с образованием тонкодифференцированных перлитных структур. Сначала основная часть аустенита распадается по реакции $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ в интервале температур $A_1^c - A_1^M$, т. е. в интервале между температурами стабильного и метастабильного эвтектоидного равновесия, и лишь небольшая доля переходит в перлит. Ускорение охлаждения уменьшает долю аустенита, распадающегося по реакции $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ и увеличивает объем аустенита, переходящего в перлит. Количество феррита в матрице уменьшается, а перлита растет. Так, создается феррито-перлитная основа серых чугунов (рис. 26, в, г). Когда же реакция $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ подавляется, весь аустенит испытывает распад $A \rightarrow \Phi + \Gamma$. В этом случае матрица серых чугунов приобретает перлитное строение (рис. 26, д, е).

При исследовании начальных стадий перлитного превращения в чугунах обнаружено два механизма зарождения эвтектоидных колоний. Наиболее часто формированию перлита предшествует выделение из аустенита цементитной каймы (рис. 27, а). От нее растет группа ответвлений, в промежутках между которыми прорастает феррит. С этого и начинается кооперативный рост чередующихся слоев феррита и цементита, создающий колонию перлита.

В серых чугунах обнаружен и второй механизм зарождения перлита — на базе группы нитевидных кристаллов цементита. Разрастаясь в аустените, нитевидные кристаллы становятся пластинами и вместе с ферритом, прорастающим между ними, порождают зародыш перлитной колонии (рис. 27, б). Как показано на рис. 27, б, можно предположить, что формирование нитевидных кристаллов связано с дислокационной структурой аустенита. Этому способствует обогащение дислокационных трубок атомами углерода, а также меньшие энергетические затраты, связанные с объемным эффектом фазового перехода. В соответствии с описанной ниже кристаллохимической природой цементита нитевидные кристаллы ориентированы вдоль оси Y , т. е. по направлению $[010]$.

Нередко перлит представляют как систему отдельных параллельных пластин цементита, разделенных слоями феррита. Стереометаллографический анализ показывает,

однако, что эта модель плохо отражает действительность. В процессе роста каждая пластина в одних участках объединяется с соседними, в других дает ответвления, базе которых вырастают новые пластины. В конечном счете все цементитные пластины колони оказываются связанными в одну систему (рис. 27, б). Даже в колониях, полученных при малых переохлаждениях, при шлифовке не обнаруживается ни одной правильной, отделенной от других, пластины цементита. Искривленность и связанность пластин цементита увеличивается с увеличением переохлаждения, и модель перлита системы плоскопараллельных пластин становится совершенно неприемлемой.



Помимо ферритных, ферритно-перлитных и перлитных серых чугунов могут быть и перлитно-цементитные. В этом случае выделение графита из аустенита предотвращается не только при эвтектоидном превращении, но частично и при надэвтектоидных температурах при выделении вторичной высокоуглеродистой фазы. Если во время охлаждения серого чугуна от эвтектической до эвтектоидной температуры создаются в какой-то момент пересыщенные аустенита углеродом, характеризующиеся точками, лежащими правее линии ES , то наряду с выделением вторичного графита может начаться и выделение вторичного цементита. В дальнейшем

аустенит превращается в перлит, в котором, кроме графита, будут залегать пластины и сетка заэвтектоидного цементита (рис. 28).

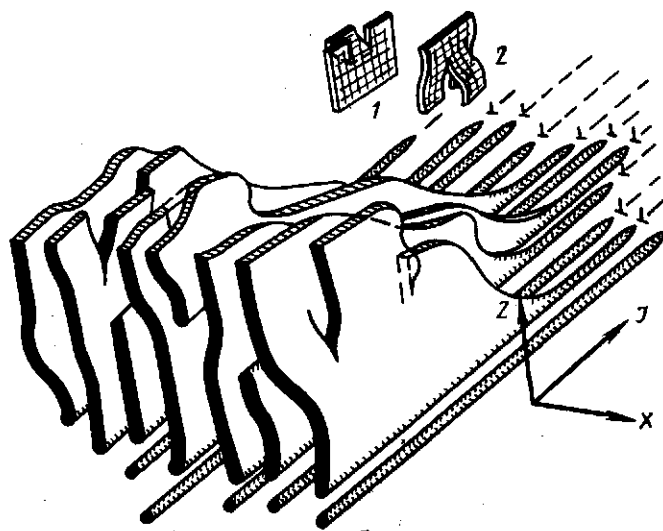


Рис. 27. Начальные стадии образования перлита (а, $\times 1000$, травление HNO_3), б — то же, схема

цементитные. В этом случае выделение графита из аустенита предотвращается не только при эвтектоидном превращении, но частично и при надэвтектоидных температурах при выделении вторичной высокоуглеродистой фазы. Если во время охлаждения серого чугуна от эвтектической до эвтектоидной температуры создаются в какой-то момент пересыщенные аустенита углеродом, характеризующиеся точками, лежащими правее линии ES , то наряду с выделением вторичного графита может начаться и выделение вторичного цементита. В дальнейшем

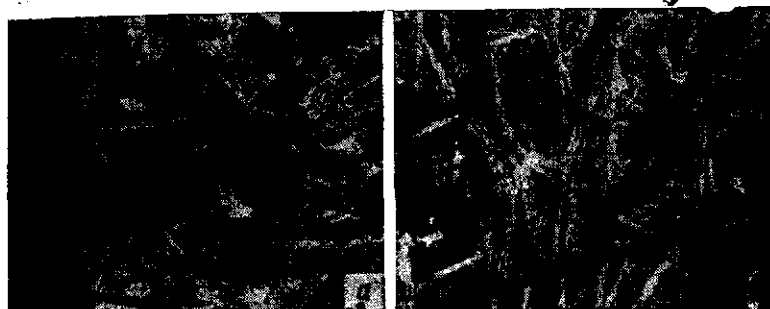


Рис. 28. Перлитно-цементитный серый чугун с сеткой (а, $\times 100$) и видманштеттовой структурой (б, $\times 200$) вторичного цементита. Травление HNO_3

аустенит превращается в перлит, в котором, кроме графита, будут залегать пластины и сетка заэвтектоидного цементита (рис. 28).

Мы рассмотрели эвтектоидный распад аустенита в чугунах, характеризующихся диаграммой превращений с низкой ($T_B < T_P$) цементитной границей метастабильности аустенита (см. рис. 5). В этом случае эвтектоидный распад $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ в интервале температур $T_P - T_B$ может пройти до конца без появления в матрице цементита (перлита). Поэтому ферритизация этих чугунов может быть завершена при медленном охлаждении и изотермической выдержке в результате реакции $A \rightarrow \Phi + \Gamma$. Такие диаграммы превращений характерны для чугунов с повышенным содержанием кремния.

Для малокремнистых чугунов, особенно если они содержат элементы, стабилизирующие цементит (хром,

марганец), вид диаграмм меняется (рис. 29). Цементитная граница T_B метастабильности аустенита располагается выше T_p , и полный распад аустенита по реакции $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ становится невозможным. Поскольку полного распада аустенита можно добиться лишь при температу-

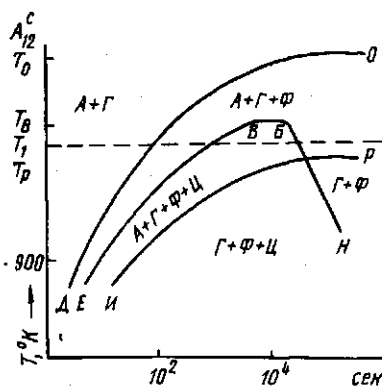


Рис. 29. Кинетическая диаграмма распада аустенита

рах не выше T_p , то он всегда будет происходить двумя путями: $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ и $A \rightarrow \Phi + \Psi$, и структура матрицы будет феррито-перлитной. В этом случае ферритизация матрицы потребует дополнительных выдержек для графитизации перлитного цементита.

Большое влияние на ход эвтектоидного превращения аустенита в серых чугунах имеет предыстория отливок.

Аустенит отливок, охлаждающихся после затвердевания, обнаруживает при эвтектоидном распаде большую устойчивость, чем аустенит, полученный при нагреве до температуры выше точки A_1 после того, как чугун был охлажден до комнатной температуры. Можно предположить, что накапливающиеся при охлаждении отливок и затем в процессе аустенитизации матрицы дефекты типа дислокаций, субгранц и границ облегчают зарождение цементита и феррита при эвтектоидном превращении.

Кинетика и полнота реакции $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ зависят от числа и разветвленности графитных включений, полученных при затвердевании. Чем их больше и чем они разветвленнее, тем быстрее и полнее идет распад $A \rightarrow \Phi + \Gamma$. В связи с этим на ход этого распада влияют и условия приготовления расплава (модифицирование, вакуумирование, продувка газами и др.), поскольку они могут изменять число и разветвленность графитных включений, формирующихся при затвердевании.

Эвтектоидный распад аустенита в серых чугунах является диффузионным фазовым превращением. Эвтекто-

идные фазы формируются путем нормальной перестройки решетки аустенита, заключающейся в индивидуальных переходах термически активированных атомов через границу раздела, и диффузионного перераспределения между фазами растворенного в аустените углерода. Такое превращение происходит при температурах выше 550°C .

При более низких температурах наблюдается сдвиговый механизм фазового превращения. В его основе лежит упорядоченная (когерентная) перестройка решетки $\gamma \rightarrow \alpha$, в ходе которой тепловое движение атомов не играет существенной роли. В этом случае нормальная межфазовая граница, характеризующаяся рыхлой упаковкой атомов, не образуется, решетки обоих твердых растворов сопряжены (припасованы). Формирование нового твердого раствора происходит путем кооперативных, взаимосвязанных перемещений атомов на расстояния меньше межатомных. Механизм этих перемещений является дислокационным, в отличие от самодиффузионного механизма атомных переходов при эвтектоидном распаде аустенита. Сопровождающее сдвиговую перекристаллизацию перераспределение углерода между фазами зависит от температурных условий превращения.

При переохлаждении чугуна до температур в интервале $550\text{—}200^\circ\text{C}$ в аустенитной матрице происходит бейнитное (промежуточное) превращение: сдвиговая $\gamma \rightarrow \alpha$ -перестройка решетки железа сочетается с диффузионным перераспределением углерода. Превращение начинается обычно около графитных включений, что связано, по-видимому, с пониженной устойчивостью аустенита, поскольку он обеднен здесь углеродом. Бейнит формируется путем образования пластин α -фазы; окружающий их γ -раствор обогащается углеродом, в результате происходит выделение карбидных частиц и рост пластин α -фазы продолжается. При понижении температуры бейнитного превращения увеличивается пересыщенность углеродом пластин α -раствора и карбидные частицы становятся более мелкими. Различают высокотемпературный («верхний») бейнит (рис. 30,а) и низкотемпературный («нижний») бейнит (рис. 30,б).

При переохлаждении до 200°C и ниже сдвиговое превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит уже без перераспределения углерода; выделение карбидных частиц предотвращается,

и аустенит трансформируется в мартенсит — α -раствор того же состава. Бездиффузионное мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит в интервале температур. Поскольку в охлаждающихся после затвердевания серых

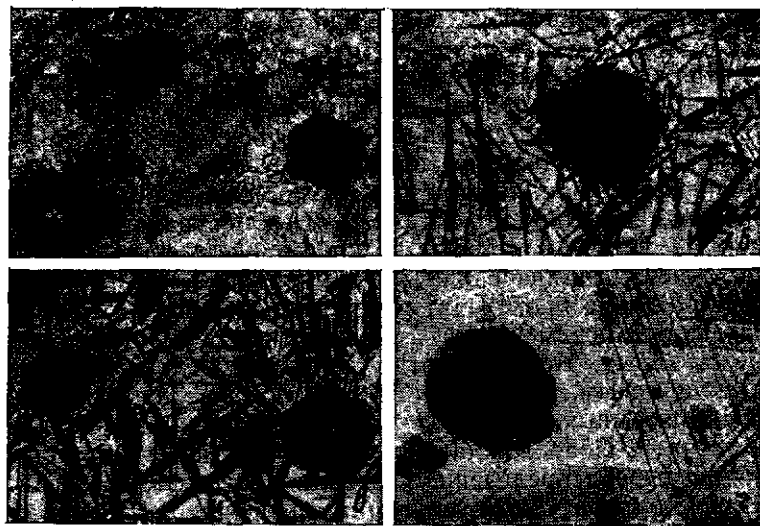


Рис. 30. Верхний бейнит (а), нижний бейнит (б), мартенсит (в) и аустенит (г) в матрице серого чугуна с шаровидным графитом. Травление пикратом натрия, $\times 400$

чугунах концентрация углерода в аустените не меньше эвтектоидной, температура окончания мартенситного превращения лежит ниже комнатной. Поэтому часть аустенита охлажденных до комнатной температуры отливок сохраняется, и матрица приобретает мартенсито-аустенитную структуру (рис. 30, г).

Аустенитную матрицу в отливках из серого чугуна, устойчивую при комнатных температурах, получают легированием элементами, стабилизирующими аустенит (Ni, Mn, Cu). В этом случае при охлаждении отливок предотвращается не только эвтектоидный распад, но и бейнитное, и мартенситное превращения (рис. 30, г).

Механические свойства серого чугуна определяются видом графитных включений и строением металлической матрицы. При общей оценке свойств серого чугуна его

можно рассматривать как сталь, ослабленную графитными включениями. Если литая низкоуглеродистая сталь, структурную основу которой составляет феррит, имеет предел прочности 400 Мн/м^2 (40 кг/мм^2) и отличается высокой пластичностью [относительное удлинение 20—25%, ударная вязкость $0,5 \text{ Мдж/м}^2$ (5 кг·см/см^2)], то обычный серый чугун с той же ферритной основой имеет более чем в два раза меньшую прочность [предел прочности 150 Мн/м^2 (15 кг/мм^2)] и незначительные удлинение и ударную вязкость.

Снижение механических свойств при переходе от стали к обычному серому чугуну обусловлено большой протяженностью в нем межфазовых границ Γ/Φ и малой прочностью сцепления слоев в графите.

Уменьшения протяженности границ Γ/Φ можно достичь при замене пластинчатого графита включениями компактной формы. При этом улучшаются и свойства чугуна, в особенности, его прочностные характеристики.

В случае шаровидных включений, при той же ферритной основе в чугунных отливках можно получить предел прочности примерно такой же, как у литой стали с ферритной структурой. Относительное удлинение хотя и возрастает при этом до 10—15%, остается меньшим, чем у стали.

Соотношения, подобные приведенным, наблюдаются и при других структурных основах сопоставляемых сплавов. Литая углеродистая сталь с перлитной структурой имеет предел прочности около 600 Мн/м^2 (60 кг/мм^2), перлитный серый чугун с пластинчатым графитом $300—350 \text{ Мн/м}^2$ ($30—35 \text{ кг/мм}^2$), магниевый перлитный чугун с шаровидным графитом 600 Мн/м^2 (60 кг/мм^2) и выше. И в этом случае характеристики пластичности чугуна, даже при наиболее благоприятной шаровидной форме графитных включений, ниже соответствующих характеристик стали. Это обусловлено более высоким содержанием в феррите чугуна кремния, а также марганца и других примесей.

В современном производстве ответственного литья из серого чугуна широко используют бейнитные и мартенситные превращения. При сдвиговой $\gamma \rightarrow \alpha$ -перекристаллизации создаются кристаллы с большим числом дислокаций и двойников, что приводит к значительному упрочнению.

Таким образом, высокое содержание углерода в сером чугуна снижает механические свойства, в особенности пластичность отливок. Однако оно же определяет специфические свойства чугуна, выгодно отличающие его от стали.

Прежде всего следует указать на хорошие технологические свойства чугуна, проявляющиеся при изготовлении отливок и обработке их резанием. По сравнению со сталью чугун характеризуется относительно низкой температурой плавления, хорошей жидкотекучестью, заполняемостью формы, малой усадкой. Хорошая обрабатываемость чугуна резанием связана с образованием крошащейся стружки.

Серый чугун отличается низкой чувствительностью к надрезам. На первый взгляд, это качество трудно отнести к преимуществам чугуна, поскольку оно обусловлено тем, что тело чугунной отливки уже ослаблено многочисленными графитными включениями. Однако тот факт, что сложная конфигурация отливки, наличие в ней резких переходов, глубоких выемок, отверстий мало влияют на прочность привлекает внимание к чугуну как конструкционному материалу.

Высокая циклическая вязкость, способность гасить вибрации является ценным качеством серого чугуна, определяющим его применимость для изготовления деталей машин, эксплуатация которых связана с опасностью разрушения из-за вынужденных или резонансных колебаний. При напряжениях, составляющих треть предела текучести, циклическая вязкость серого чугуна втрое превышает циклическую вязкость среднеуглеродистой стали, а в случае пластинчатого графита она на порядок выше циклической вязкости стали.

Хорошие смазочные свойства графита, обусловленные легким отслоением чешуек ввиду слабости поляризационных сил связи между ними, определяют широкое применение серого чугуна как антифрикционного материала.

Глава II

БЕЛЫЕ И ПОЛОВИНЧАТЫЕ ЧУГУНЫ

Первичная структура белого чугуна формируется в результате роста в расплаве кристаллов аустенита и цемента.

При затвердевании доэвтектических чугунов вначале кристаллизуется избыточный аустенит. Как и в сером доэвтектическом чугуне, он растет в виде трехмерных дендритов. Их количество, величина и разветвленность определяются степенью эвтектичности чугуна и условиями охлаждения. Затем происходит одновременная кристаллизация аустенита и цемента в ходе эвтектического распада жидкого раствора.

При затвердевании заэвтектических чугунов эвтектическому превращению предшествует выделение первичного цемента.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНОГО ЦЕМЕНТА

Кристаллизация первичного цемента в заэвтектическом чугуне состава X (рис. 31) начинается при достижении цементитной границы метастабильности жидкого раствора, например, при переохлаждении до T_1 . При этой температуре концентрация углерода в жидком растворе превышает равновесную в метастабильных условиях X_a (отрезок $X-X_a$ характеризует степень пересыщения раствора углеродом), в связи с чем возможно выделение и графита и цемента. Выделение цемента приводит к меньшему снижению термодинамического потенциала системы, чем выделение графита ($\Delta Z_1 < \Delta Z_2$). Но в условиях охлаждения, обеспечивающих затвердевание чугуна белым, выделение цемента кинетически более выгодно. Как указывалось выше, это обусловлено тем, что его образование почти не связано с удалением атомов железа от фронта кристаллизации.

Рост кристаллов цемента при T_1 приводит к обеднению окружающей жидкости углеродом до состава, близкого к X_a . Этот состав жидкость приобретает в первую очередь у поверхности растущего кристалла. Дальнейший рост его происходит по мере поступления атомов углеро-

да к поверхности раздела. Отвод атомов железа играет ~~незначительную~~ роль, так как плотность цементита мало отличается от плотности жидкого раствора, и почти все атомы железа, прилегающие к поверхности, используются при формировании кристалла. Это продолжается до тех пор, пока жидкость повсеместно не обеднится углеродом до состава X_a . При дальнейшем снижении температуры снова стимулируется кристаллизация и создается неоднородность жидкости, в результате чего углерод диффундирует к растущим кристаллам цементита. По мере выделения первичного цементита при непрерывном охлаждении состав жидкости будет изменяться по линии ликвидуса DC и при эвтектической температуре приобретает значение X_c .

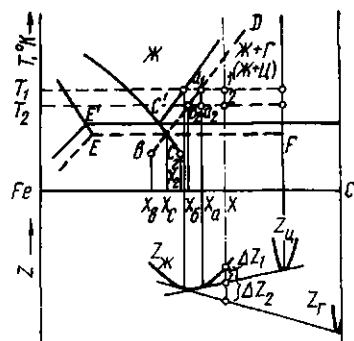


Рис. 31. Участок диаграммы состояния Fe—C сплавов и кривые термодинамического потенциала фаз при T_1

Кристаллы первичного цементита имеют форму пластин (рис. 32, а). Это связано с анизотропией его кристаллического строения и сил межатомной связи. Результаты выполненных в последние годы нейтронографических [53] и рентгенографических [54] исследований позволили уточнить представления о кристаллохимической природе цементита.

Цементит характеризуется ромбической решеткой. В элементарную ячейку с параметрами $a=0,45144$ нм ($4,5144$ Å); $b=0,50787$ нм ($5,0787$ Å); $c=0,6729$ нм ($6,7287$ Å) входят 12 атомов железа и 4 атома углерода. Упаковку атомов железа можно представить (рис. 32, б) в виде цепочек трехгранных призм, располагающихся слоями, параллельными (001). Атомы углерода расположены в призматических порах. В каждой призме ковалентные связи Fe—C осуществляются четырьмя валентными электронами атома углерода и $3d$ -электронами четырех ближайших атомов железа, занимающих вершины

призмы. Остальные два атома железа принадлежат соседней призме. Там они находятся на меньшем расстоянии от следующего атома углерода и ковалентно связаны с ним. Таким образом, наиболее прочные связи локали-

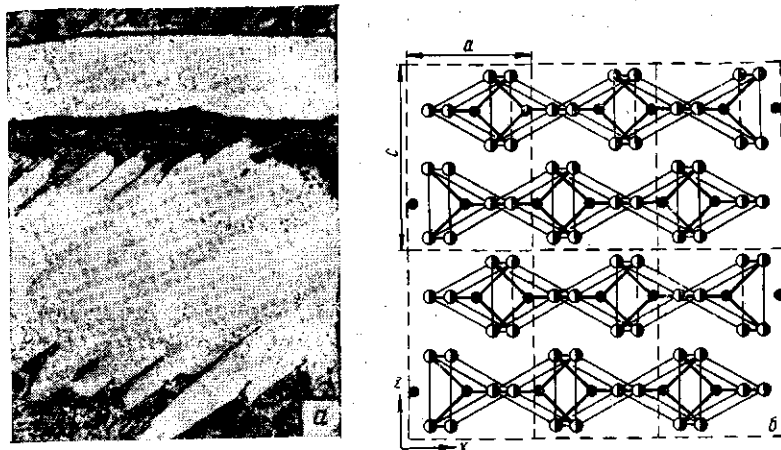


Рис. 32. Пластина первичного цементита (а):

вверху — сечение плоскостью (010), внизу — плоскостью (001) (травление HNO_3 , $\times 50$); б) слоистая кристаллическая структура цементита — проекция на плоскость (010) (б). Светлые кружки — атомы Fe, темные — атомы C, утолщенные линии — направленные связи

зованы в слоях и образуют непрерывные цепочки, вытянутые в направлении $[010]$. Между слоями существует металлическая связь.

Комплексный характер межатомной связи и слоистая структура цементита обуславливают анизотропию свойств. При деформации [55] кристаллы цементита расщепляются по плоскости (001). Вдоль этой плоскости прежде всего происходит переход цементита в аустенит при обезуглероживании [56]. Значения коэффициента термического расширения (α) цементита вдоль главных осей, подсчитываемые по относительному изменению периодов решетки [57], сильно разнятся: $\alpha[001]$ на порядок выше $\alpha[100]$ и $\alpha[010]$. Особенности роста и облик кристаллов первичного цементита также связаны с анизотропией межатомной связи.

Форма зародыша первичного цементита экспериментально не установлена. На первых же стадиях его роста

образуется пластина с базисной плоскостью (001). Стереомикроскопический анализ кристаллов, образующихся в закрытой усадочной раковине отливки белого чугуна, позволил наблюдать различные этапы их роста.

Установлено, что пластина первичного цементита формируется путем послойного нарастания. Критические размеры зародыша на базисной грани цементита в отличие от графита, по-видимому, относительно невелики. Определенную роль в зарождении нового слоя играют винтовые дислокации. Они связаны с геликоидально закрученными слоями призм — в этом случае их образование не требует разрыва ковалентных связей.

Возникающие на дислокационных холмиках или двумерных зародышах элементарные слои роста при продвижении вдоль грани консолидируются в многоатомные. Это является результатом различия скорости тангенциального роста тонких и толстых слоев кристалла. При продвижении небольшой ступеньки выделяется меньше теплоты кристаллизации и меньше накапливается примесей, чем около крупных ступенек. Большая скорость роста тонкого слоя объясняется и тем, что для его перемещения нужно меньше атомов, адсорбированных на плато перед ступенькой и поступающих к ней путем поверхностной миграции. Все это приводит к тому, что мелкие ступеньки растут быстрее и, догоняя более крупные, группируются в уступы многоатомной толщины, легко выявляемые под микроскопом. На поверхности цементита, извлекаемого из раковин, виден ступенчатый рельеф, аналогичный наблюдаемому на поверхности декантированных монокристаллов. Это сходство объясняется ступенчатым понижением уровня жидкости в усадочной раковине, приводящим к естественному декантированию.

Особенности рельефа отражают анизотропное строение цементита. На рис. 33, а показан участок поверхности кристалла первичного цементита с зубчатой границей нарастающего слоя. С помощью лауэ-анализа подобных кристаллов установлено, что направление зубцов совпадает с [010], т. е. с направлением цепочек ковалентной связи в цементите. Рост слоя поэтому можно представить как последовательное формирование элементов субструктуры — ориентированных вдоль направления [010] цементитных блоков. Их выступающие концы создают пилообразную окантовку слоя.

По мере разрастания слоя он разделяется на отдельные ветви (рис. 33, б). Это следует связывать с ячеистым формоизменением фронта кристаллизации. В жидкости перед кромкой растущего слоя накапливаются примеси. Создающееся концентрационное переохлаждение способствует ускоренному росту выступов. Происходит расчленение слоя на ветви. Жидкость, заполняющая

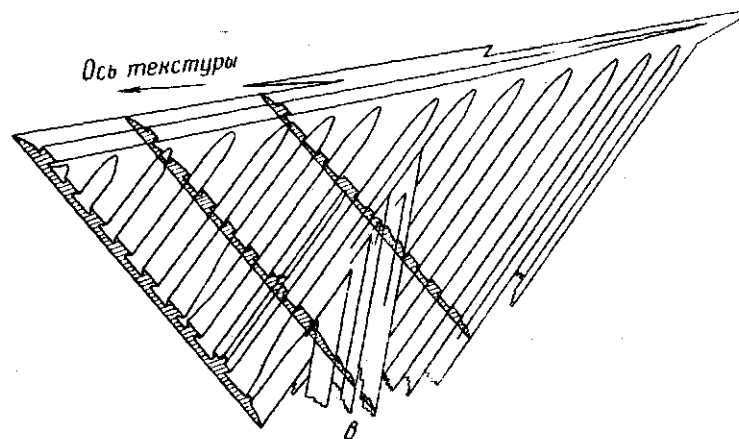
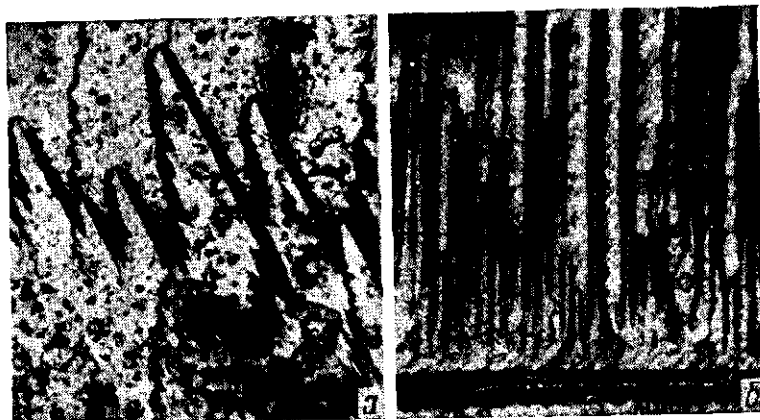


Рис. 33. Форма слоя (а, $\times 28$), ветвистый рельеф поверхности (б, $\times 28$) и изометрическая проекция модели пластины первичного цементита (в)

промежутки между ветвями, обогащена примесями, понижающими температуру ликвидуса. Периодическое повторяющееся расчленение последовательно нарастающих слоев приводит к образованию дендритной структуры,

присущей кристаллам первичного цементита (рис. 33, б).

Рост первичного цементита в виде плоских дендритов отмечен в работах [58, 59]. Механизм этого процесса можно представить следующим образом (рис. 34). Появление выступов на кромке слоя является началом расчленения его на ветви (рис. 34, а, б). В качестве «примеси», вызывающей концентрационное переохлаждение, в первую очередь следует отметить железо, а также кремний, марганец, серу и другие элементы. Каналы, образующиеся между ветвями, служат резервуарами для размещения жидкости, обогащенной железом и примесями.

В ходе послойного нарастания цементита каналы между ветвями расширяются и углубляются (рис. 34, в). Поверхность пластины приобретает дендритный рельеф. В поперечном сечении ветви имеют прямоугольную или тавровидную форму (рис. 34, г, д). При достаточном первоначаль-

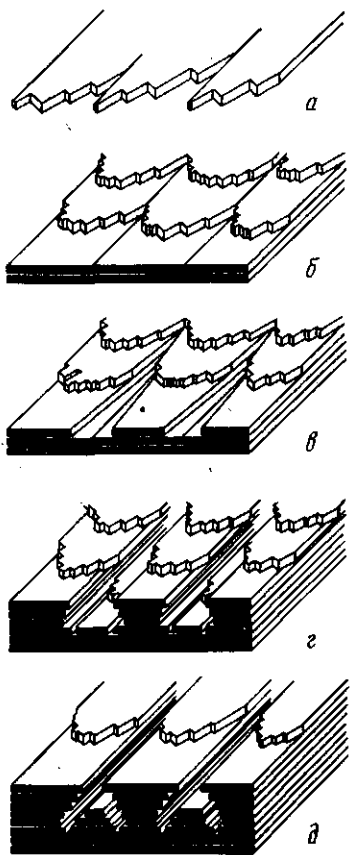


Рис. 34. Схема послойного роста участка цементитной пластины

ном расширении канала рост очередных слоев возможен до полного смыкания выступов. В таком случае микрообъемы малоуглеродистой жидкости, обогащенной примесями, могут полностью отделяться от расплава. При

проведении карбидного анализа это приводит к ошибочным определениям дефицита углерода или обогащения цементита кремнием и другими плохо растворимыми в нем примесями.

Из-за отмеченных особенностей слоистого роста плоские дендриты первичного цементита могут формироваться без главного ствола или иметь ложный ствол, когда каждая предыдущая ветвь дает начало последующей. Нередко наблюдается одностороннее разветвление, при котором в роли «ствола» выступает начальная часть пластины, выросшая в относительно чистой жидкости.

Углы между ветвями соседних порядков изменяются при переходе от одного кристалла к другому. Они определяются не кристаллографическими факторами, как при росте дендритов первичного аустенита, а обстановкой, создающейся в расплаве: направлением теплоотвода, конвективными токами, распределением примесей. Направление роста ветвей может изменяться и в пределах одного кристалла, при переходе от слоя к слою. На поверхности многих кристаллов, извлеченных из усадочных раковин, выявляются сложные переплетения систем ветвей, принадлежащих разным слоям. Такая же картина обнаружена и при фрактографических исследованиях расколов цементитных пластин. Однако при любых направлениях ветвей ориентация блоков в одном кристалле остается одинаковой — первичный цементит характеризуется четко выраженной блочной текстурой роста.

При всем различии состава и свойств высокоуглеродистых фаз чугуна — графита и цементита их объединяет сходное слоистое строение, обусловленное гетеродесмичностью межатомных связей. Это определяет похожую пластиновидную форму кристаллов графита и цементита и принципиально одинаковое влияние скорости охлаждения на их морфологические особенности. Основным результатом указанного выше влияния является разветвление (расщепление) при росте. Оно выражено слабее при кристаллизации первичного цементита. Этого следовало ожидать при количественном сопоставлении анизотропии межатомной связи в графите (ковалентная — поляризационная) и в цементите (ковалентная — металлическая).

Расщепление цементита наблюдается лишь при кристаллизации сильно переохлажденного чугуна. В поверх-

ностном слое тонкостенных кокильных отливок из заэвтектического белого чугуна обнаруживаются веерообразные пучки пластин первичного цементита. Типичные розетки цементита можно получить в тонких пленках чугуна, затвердевавших при скорости охлаждения $\sim 10^5$ град/сек [60].

ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕЛОГО ЧУГУНА

Эвтектическая кристаллизация белого чугуна заключается в одновременном росте цементита и аустенита. Термодинамическая возможность такого роста создается при переохлаждении эвтектического расплава ниже линии ECF (рис. 35). При этих температурах термодинамический потенциал переохлажденной жидкости на ΔZ_1

выше, чем потенциал аустенито-цементитной смеси. Он еще более превышает (на ΔZ_2) термодинамический потенциал аустенито-графитной смеси. Однако кристаллизация графита связана со значительным перемещением атомов железа, и кинетически более выгодным оказывается эвтектический распад жидкости с образованием аустенита и цементита.

Рис. 35. Участок диаграммы состояния $Fe-C$ сплавов и кривые термодинамического потенциала фаз при T_1

аустенита. Диффузионное перераспределение углерода поддерживает жидкость около аустенита в состоянии пересыщения железом, а около цементита — в состоянии пересыщения углеродом, и кристаллизация обеих фаз продолжается до исчезновения жидкости.

Кристаллы аустенита и цементита могут возникать в жидкости эвтектического состава пороань и неодноре-

менно. Но рост фазы, богатой одним компонентом, увеличивает пересыщение жидкости другим компонентом, что облегчает зарождение и рост второй эвтектической фазы. В дальнейшем, при одновременном выделении из жидкости аустенита и цементита возможен раздельный или совместный (парный) рост кристаллов эвтектических фаз. Обычно в чугунах эвтектического состава при практически используемых скоростях охлаждения в результате совместного роста образуются колонии цементито-аустенитной эвтектики, называемой ледебуритом.

Строение и дифференцировка ледебурита, как и графито-аустенитной эвтектики, зависят от степени переохлаждения расплава.

В большом интервале переохлаждений образуется ледебурит сотового строения. Колония сотового ледебурита представляет собой цементитную пластинку, проросшую аустенитом. Длина и ширина колонии обычно значительно превышает ее толщину. По данным рентгеновских исследований, базисом колонии является плоскость (001) цементитной пластины [61]. Ряды аустенитных стержней пронизывают цементитную матрицу в направлении $[001]$, придавая колонии вид пчелиных сот.

Фазой, инициирующей формирование ледебурита, является цементит. Об этом свидетельствует уже тот факт, что в доэвтектических чугунах структурная связь между первичными кристаллами аустенита и эвтектикой не обнаруживается. В заэвтектических же чугунах матрица колонии обычно является продолжением пластины первичного цементита.

Базовые пластинки цементита в колониях эвтектического чугуна невелики и микроскопический анализ начальных этапов формирования этих колоний затруднителен. Роль карбидной фазы в генезисе ледебурита хорошо выявляется при исследовании заэвтектического чугуна. Этому способствует склонность заэвтектического чугуна к хрупкому разрушению. Трещины деформируемого образца большей частью проходят по плоскости (001) пластин первичного цементита. Многократная переполровка раскола вскрывает основание колонии и ее продольные разрезы. Такой метод наблюдения за изменением строения колонии позволяет представить последовательные этапы ее формирования.

Рассмотрим механизм образования ледебурита в микрообъеме сплава состава X (см. рис. 31). Рост пластины первичного цементита продолжается и при переохлаждении ниже эвтектической линии ECF . Жидкость у поверхности пластины обогащается железом до состава X_B . Создаются благоприятные условия для образования аустенита, с появлением которого начинается эвтектический распад $Ж \rightarrow Ц + А$. Зарождаясь на поверхности цементитной пластины, аустенит растет в виде сильно разветвленного плоского дендрита в тонком слое жидкости, омывающей пластину (рис. 36, а; белые пятна — остатки не удаленного при полировке цементитного основания колонии).

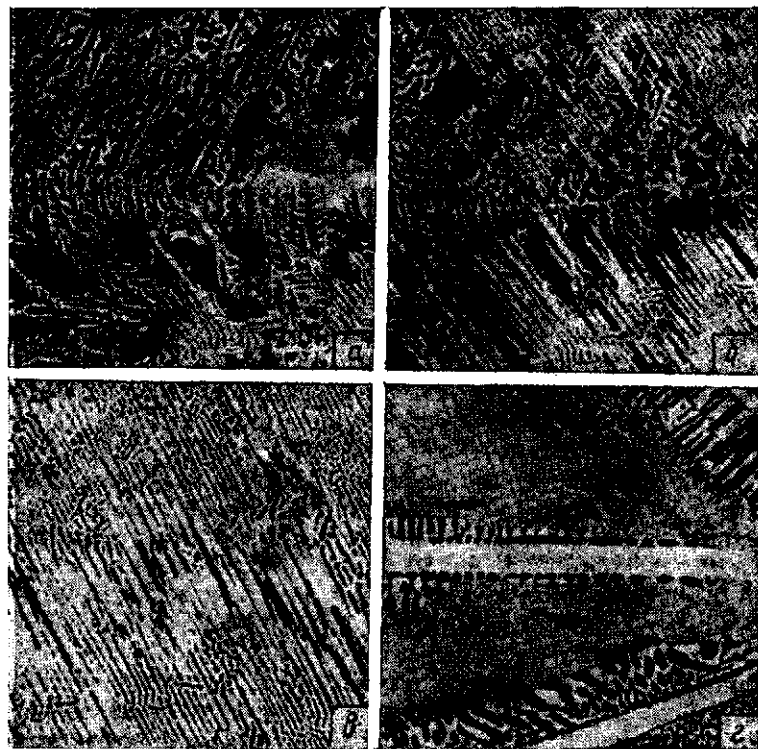


Рис. 36. Продольные (а — а') и поперечное (z) сечения ледебуритной колонии, формирующейся на первичном цементите. Травление HNO_3 , $\times 100$

Наиболее удобны для зарождения аустенита углубления между ветвями, зубчатые кромки ветвей и другие неровности на поверхности цементитной пластины. Жидкость здесь сильнее обеднена углеродом, а конвективное перемешивание затруднено. Возможно зарождение нескольких дендритов на поверхности одной пластины. Однако чаще встречается однообразная ориентация видманштеттовых пластин вторичного цементита в быстрой охлажденном чугуна, что свидетельствует о монокристалльности аустенитной составляющей колонии.

По мере роста плоского аустенитного дендрита близлежащая жидкость обогащается углеродом. Между ветвями прорастает цементитная пластина, образуя систему прожилок. От них ответвляются пачки цементитных блоков, растущих по поверхности аустенита в направлении $[010]$ базовой цементитной пластины (рис. 36, б). Зарождаясь от одних прожилок и пересекая другие, пачки цементитных блоков создают каркас, в каналах которого растет эвтектический аустенит, ответвляющийся от плоского дендрита (рис. 36, в).

Продольные сечения колонии можно дополнить поперечным разрезом (рис. 36, г). Здесь стадии формирования колонии видны на участках, последовательно располагающихся от кромки к центру поверхности базовой цементитной пластины (справа налево).

Вначале колония не имеет регулярной сотовой структуры. Часто между цементитными блоками растут пластинчатые ответвления аустенита. Но постепенно они разделяются на стержни. Механизм этого перехода связан с накоплением перед фронтом эвтектической кристаллизации примесей. Создающееся концентрационное переохлаждение благоприятствует росту выстулов. Однако из-за анизотропного строения цементита разветвление его в направлении $[001]$ маловероятно. Аустенит же как фаза с высокосимметричной структурой может разветвляться перпендикулярно основанию колонии. Рост аустенитных выстулов приводит к обогащению разделяющей их жидкости углеродом. Благодаря этому в промежутках между выступами прорастает цементит и аустенитная пластина оказывается расчлененной.

Таким образом, уже на первых этапах совместного роста цементита и аустенита возникает тонкоразветвленная стержневая структура. В жидкости перед фронтом

кристаллизации создается неравномерное распределение углерода с периодичностью, соответствующей чередованию аустенитных и цементитных участков в колонии. В контакте с цементитными участками жидкость обеднена углеродом примерно до X_B (см. рис. 31), а в контакте с аустенитными — обогащена примерно до X_2 . Из-за тонкой дифференцировки колоний градиенты химического потенциала углерода велики. Диффузионное перераспределение его происходит с большой скоростью, что предотвращает зарождение новых кристаллов аустенита у поверхности Ц/Ж и новых кристаллов цементита — у поверхности А/Ж. Кроме того, оно поддерживает возможность дальнейшего роста ответвлений эвтектических фаз и придает эвтекстическому распаду характер стационарного процесса.

В опытах по направленной кристаллизации белого чугуна установлено [62], что расстояние λ между одноименными кристаллами в ледебурите на фронте кристаллизации является функцией скорости продвижения этого фронта R :

$$\lambda = AR^{-0,34}.$$

Плавное изменение скорости охлаждения приводит к постепенному утонению (или огрублению) эвтектической структуры. Механизм таких структурных изменений выяснен в опытах с применением резкого увеличения скорости охлаждения затвердевающего чугуна. В этом случае вокруг растущей колонии образуется ледеburит более тонкого строения (рис. 37, а). Обычно это связывают с ускорением образования зародышей в сильно переохлажденной жидкости. В действительности же (рис. 37, б) происходит изменение разветвленности фаз в колонии, о чем свидетельствуют сечения ее плоскостью (100). В условиях скачкообразно увеличивающегося переохлаждения диффузионные потоки не успевают осуществить перенос атомов на прежние расстояния. Поэтому уже в первый момент дальнейшего продвижения двухфазного фронта с прежней дифференцировкой в жидкости перед аустенитными участками накапливаются атомы углерода. Это приводит к росту вдоль этих участков цементитных ответвлений. Вдоль цементитных участков растут ответвления аустенита (рис. 38, а, б). Поскольку разветвленность фаз при ускорении охлаждения увеличивается, то, прорастая одна в другой, они образуют

основание эвтектики с новой, более тонкой дифференцировкой (рис. 38, в). Благодаря этому поддерживается высокий уровень градиентов химического потенциала, и непрерывность роста фаз сохраняется.

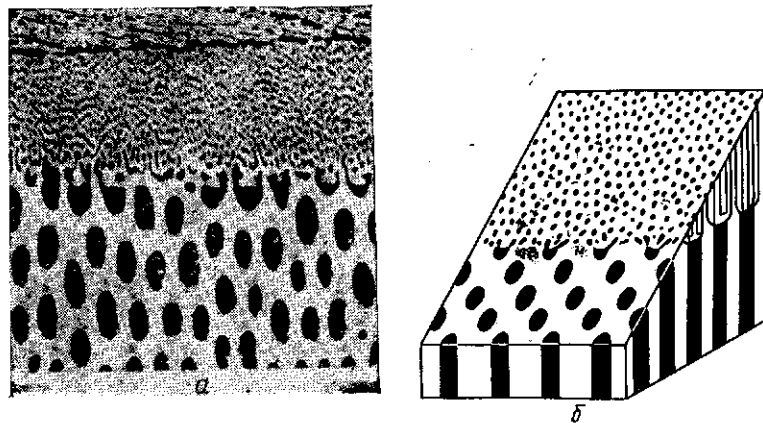


Рис. 37. Изменение дифференцировки ледебурита при ускорении охлаждения затвердевающего чугуна (а, травление HNO_3 , $\times 400$; б — то же, схема)

Ведущая фаза при образовании ледебурита — цементит. Это обнаруживается непосредственно при микроанализе продольного роста колонии (рис. 38, г) в направлениях $[100]$ и $[010]$. Поперечный рост в направлении $[001]$ также ведет цементит. Однако фронт поперечного роста настолько ровен, что выявить ведущую фазу можно лишь учитывая тонкие морфологические детали колонии, выросшей при резкой смене скоростей охлаждения (см. рис. 38, г). Как видно из рисунка, торцы толстых аустенитных стержней при резком ускорении охлаждения перекрываются цементитными пластинками, обозначающими положение фронта кристаллизации аустенита (уровень L на рис. 38). Разветвление же аустенита оконтуривает цементные промежутки, позволяя выявить их опережающее положение (уровень M на рис. 38).

Ведущая роль цементита проявляется и в том, что вид ледеburитной колонии повторяет форму кристалла первичного цементита.

В отдельных случаях кристаллизацию может вести и аустенит. Например, при сближении колоний разделяющая их жидкость обедняется углеродом и обогащается примесями. В этих условиях аустенитный фронт опере

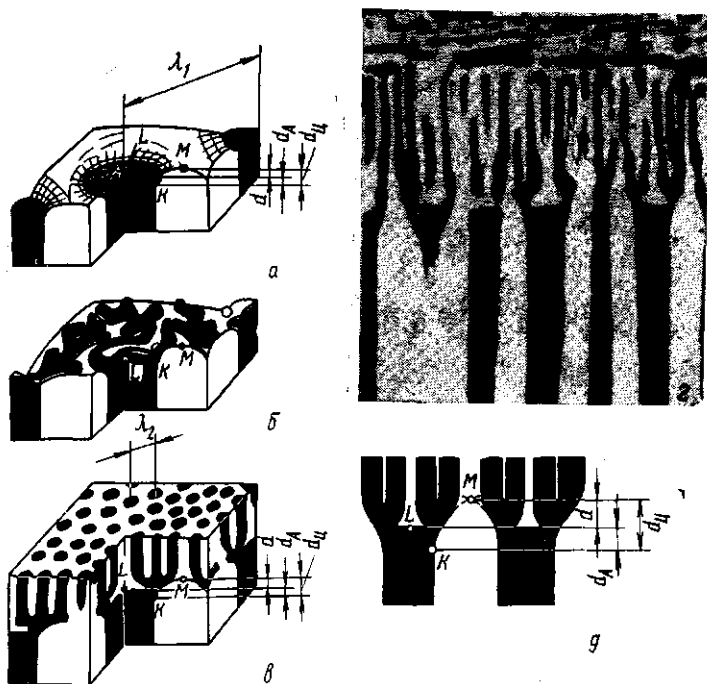


Рис. 38. Схема формирования (а — в) и микроструктура (г, травление HNO_3 , $\times 800$) переходной зоны ледобурита при резком ускорении кристаллизации ($d = d_{II} - d_A$ — опережение цемента на фронте кристаллизации)

жает цементитный. Разрастаясь по поверхности цемента, аустенит объединяется в более крупные стержни. Наряду с огрублением структуры искажается пластиновидная форма ледобуритной колонии.

Как известно, продвижение плоского фронта кристаллизации в жидкости сопровождается появлением ячеистого рельефа поверхности и образованием ячеистой субструктуры. Ледобуритные колонии также имеют ячеистое

строение (рис. 39). Помимо примесей, значительную роль в образовании ячеек играет разновременное начало роста ледобурита на разных участках базовой цементитной пластины, обусловленное температурной и концентрационной неоднородностью жидкости. Ранее зародившиеся



Рис. 39. Ячеистая субструктура ледобуритной колонии в сечении: а — (100); б — (150). Травление HNO_3 , $\times 150$

участки сотовой структуры в ходе продольного разрастания перекрывают позже возникшие участки (рис. 39.б). Жидкость на границах между ячейками обогащена примесями, понижающими температуру ликвидуса. Из-за уменьшения переохлаждения замедляется скорость роста пограничных участков ячеек и структура их грубеет. В продольных сечениях эти участки имеют веерное строение. Оно связано с изменением формы фронта кристаллизации и обусловлено тем, что вектор максимальной скорости роста эвтектических фаз нормален к поверхности фронта кристаллизации.

В эвтектических и доэвтектических чугунах формирование ледобуритной колонии начинается с образования пластинчатой цементито-аустенитной структуры. Пакет перемежающихся тонких пластин цемента и аустенита в этом случае играет роль базы колонии (рис. 40, а, б), подобно пластине первичного цемента в заэвтектическом чугуне. Обычно этот пакет представляют в виде разрозненных самостоятельно сформировавшихся мелких кристаллов эвтектических фаз. В работе [63] выдвинуто предположение, что центральный пакет образу-

ется путем раздельной кристаллизации фаз: вначале в жидкости растут многочисленные пластинки цементита, а между ними кристаллизуется аустенит. Однако стереометрический микроанализ показывает, что пластинчатый ледебурит, как и сотовый, является продуктом совмест-

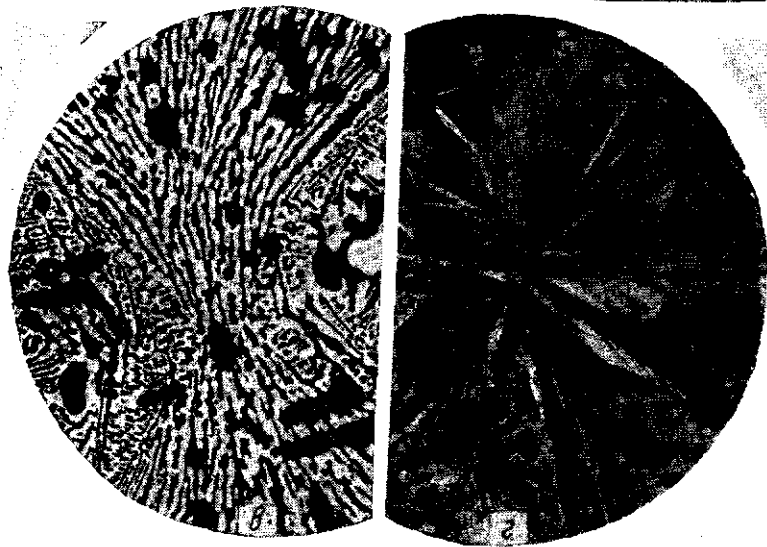


Рис. 40. Пластинчатая структура в ледебуритных колониях (а, б, $\times 100$), двулистник (в, $\times 200$) и сферолит (г, $\times 350$) ледебурита. Травление HNO_3

ного роста двух кристаллов эвтектических фаз. Механизм его образования можно представить следующим образом [2]. Первоначально возникает цементит. Опыт пока-

зывает, что зарождение колонии на кристалле фазы, ведущей рост колонии, является общей закономерностью кристаллизации эвтектик в металлических сплавах.

Размеры первой пластинки цементита невелики. В процессе ее роста прилегающая жидкость обедняется углеродом, и вскоре на поверхности цементита зарождается и растет плоский дендрит аустенита. Жидкая фаза около него обогащается углеродом, и формируется новый цементитный слой, берущий начало от цементитных прожилок, расположенных между ветвями. Вскоре он снова покрывается аустенитом, прививаемым нижележащими участками. В многократном повторении этого процесса заключается формирование пластинчатого пакета, разрастающегося с большой скоростью в продольном направлении, т. е. в плоскости (001).

Такое послойное утолщение эвтектического пакета продолжается до тех пор, пока очередной цементитный слой не начинает расти в виде пачек блоков. Прорастание аустенита между блоками создает тонкодифференцированный двухфазный фронт кристаллизации, на котором формируется уже сотовый ледебурит.

Изменение строения колонии в ходе ее образования следует связывать с изменением условий роста кристалла ведущей фазы. При значительном пересыщении жидкости углеродом ответвления цементита растут в виде сплошных пластин. Образование же пачек цементитных блоков происходит при меньшем диффузионном напоре углерода. В доэвтектических чугунах рост первичного аустенита (в том числе доращение кристаллов при переохлаждении ниже солидуса) создает дополнительный резерв углерода, способствующий образованию пластинчатой структуры на начальной стадии роста колонии. По мере увеличения степени эвтектичности доля пластинчатого ледебурита в колониях уменьшается. В заэвтектических чугунах в связи с ростом пластин первичного цементита (и доращением их при переохлаждении ниже солидуса) условия для формирования пластинчатой структуры обычно не создаются.

Увеличение степени переохлаждения жидкости также способствует кристаллизации пластинчатого ледебурита. При изучении изотермической кристаллизации чугуна по методике, описанной в работе [8], установлено, что в условиях значительных переохлаждений образуют-

ся колонии, основной объем которых составляет пластинчатый ледебурит (рис. 40, в). При продольном росте этих колоний наблюдается веерное расщепление цементита.

Поскольку цементит является фазой, ведущей эвтектическую кристаллизацию, его расщепление определяет веерное разрастание колонии в целом. Оно прогрессирует с увеличением переохлаждения. В тонких пленках белого чугуна, затвердевающих при скорости охлаждения 10^4 — 10^5 град/сек, благодаря расщеплению ведущей фазы образуются сферолиты ледебурита (рис. 40, г). Электронномикроскопическое исследование пленок показывает, что сферолиты состоят из тонкопластинчатой эвтектики с небольшой долей сотовой структуры, располагающейся между секторами сферолита.

До сих пор мы рассматривали эвтектическую кристаллизацию белого чугуна, происходящую путем совместного роста кристаллов цементита и аустенита. Возможен и их отдельный рост (рис. 41).

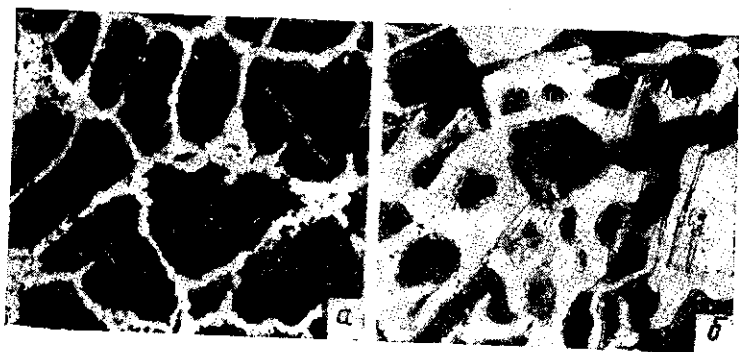


Рис. 41. Структура грубого конгломерата в доэвтектическом чугуне с малой (а) и большой (б) степенью эвтектичности. Травление HNO_3 , $\times 200$

Экспериментально возможность отдельного роста эвтектических фаз показана А. А. Бочваром при микроскопическом изучении эвтектической кристаллизации в системе азобензол-пиперонал [64]. Назвав продукт отдельной кристаллизации структурой грубого конгломерата фаз, А. А. Бочвар определил в качестве основного

условия ее образования малую степень переохлаждения жидкости.

Этот вывод обычно учитывается при характеристике влияния переохлаждения на эвтектическое превращение в металлических сплавах. Предполагается, что возникающие при малых переохлаждениях кристаллы немногочисленны, линейная скорость их роста мала. Диффузионные процессы, выравнивая состав жидкости, предотвращают зарождение одной фазы на поверхности другой. Образуется конгломерат кристаллов двух фаз, выросших без образования колоний. С увеличением же переохлаждения наблюдается совместный (кооперативный) рост кристаллов эвтектических фаз в виде колоний.

Экспериментальные попытки вызвать отдельную кристаллизацию в чистых металлических сплавах эвтектического состава путем регулирования степени переохлаждения (скорости охлаждения) жидкости наталкиваются на трудности. Так, в опытах по изотермической кристаллизации относительно чистых хромистых чугунов (хром вводили для предотвращения образования графита) структуру грубого конгломерата не удалось получить и при самых малых переохлаждениях, когда появление первых кристаллов в жидкости наблюдалось лишь после получасовой выдержки.

При объяснении этого факта следует учитывать описанный выше механизм формирования эвтектических колоний. В основе его лежит зарождение кристалла ведомой фазы на кристалле ведущей фазы и дальнейший совместный рост их ответвлений. Начальный контакт двух кристаллов является непременным условием образования колонии, важность его неоднократно подчеркивалась в работах А. А. Бочвара. Одним из факторов, способствующих возникновению контакта, является подкладочное влияние кристаллов. Из-за сложной структуры кристаллических фаз это влияние слабо выражено в органических и минералогических системах, где чаще всего наблюдаются конгломератные структуры.

В металлических сплавах условия, благоприятствующие отдельной кристаллизации, создаются при наличии в жидкости достаточно большого количества избыточных кристаллов ведомой фазы или в присутствии примесей, которые плохо растворяются в фазах эвтектики.

Примером первого случая является образование конгломератных структур в доэвтектическом белом чугуне с малой степенью эвтектичности. Когда жидкость в процессе кристаллизации приобретает эвтектический состав, она оказывается проросшей аустенитными дендритами. Если промежутки между их ветвями малы, то даже в условиях относительно больших переохлаждений диффузионное разделение жидкости приводит к наслаиванию эвтектического аустенита на ветвях первичного. Эвтекти-

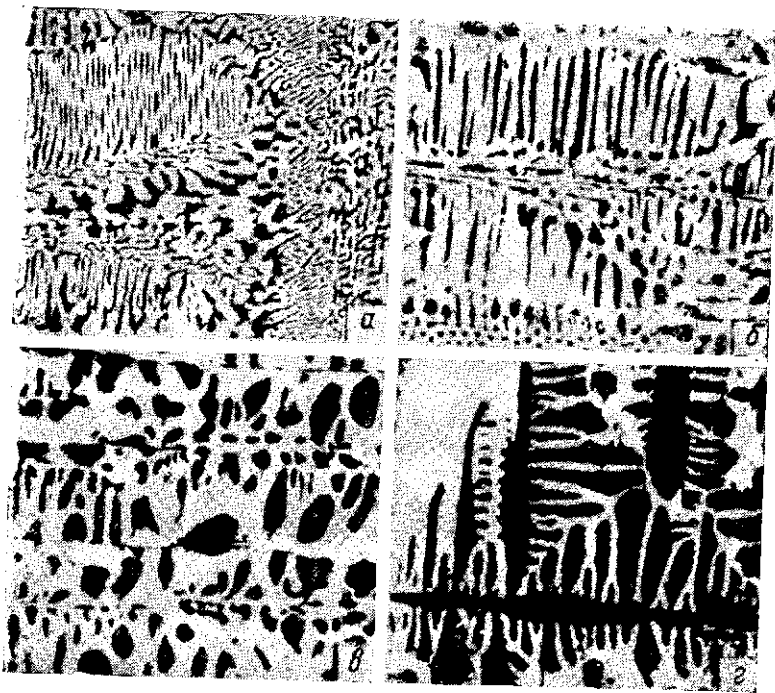


Рис. 42. Цементито-аустенитная эвтектика в чугуне с 4,22% С при содержании молибдена, %:
а — 1,02; б — 2,28; в — 4,57; з — 6,50. Травление HNO_3 , $\times 400$

ческий цементит при этом кристаллизуется в промежутках между этими ветвями (см. рис. 41).

Раздельная кристаллизация эвтектических фаз облегчается в присутствии таких примесей, как фосфор, молибден, вольфрам и др. В этом случае при росте кри-

сталла цементита близлежащая жидкость обогащается примесью. Уже это может затруднить зарождение здесь аустенита. Если, однако, аустенит и разрастается вдоль поверхности цементита, то условия для совместного роста фаз все же не создаются, поскольку жидкость между ветвями аустенита обогащена примесями. Это препятствует прорастанию цементита в промежутках между ветвями и образованию тонкодифференцированного фронта двухфазной кристаллизации. Рис. 42 иллюстрирует картину «вырождения» ледебурита в чугуне, легированном молибденом. Сопоставлены поперечные сечения ледебуритных колоний. С повышением содержания молибдена дифференцировка их грубеет. Начиная с определенного содержания молибдена, при неизменной скорости охлаждения, наблюдается раздельный рост дендритов аустенита и цементитных пластин. Колонии не образуются даже в тех участках, где раздельно растущие кристаллы эвтектических фаз соприкасаются.

Возможность раздельной кристаллизации эвтектических фаз зависит, естественно, и от скорости охлаждения (степени переохлаждения) расплава. Однако при кристаллизации белого чугуна это влияние условий охлаждения является менее сильным, чем влияние элементов.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОСЛЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Структурные изменения после затвердевания начинаются в белых чугунах с выделения вторичного цементита. В этом случае при охлаждении от эвтектической до эвтектоидной температуры наблюдаются переохлаждения аустенита ниже линии ES и создаются пересыщения, достаточные для выделения цементита.

Вторичный цементит в начале процесса выделения обычно наслаивается на поверхности имеющегося в белом чугуне цементита. Если охлаждение медленное, то из аустенита (первичного и эвтектического) путем такого наслоения выделяется весь вторичный цементит. Отличить его от имевшегося цементита микроскопически не удается.

При ускоренном охлаждении вторичный цементит не только наслаивается на имеющемся, но и растет в аустените в виде пластин (рис. 43). Это наблюдается прежде

всего в крупных ветвях дендритов первичного аустенита. В аустените же эвтектических колоний, имеющем вид тонких ветвей (в сотовом ледебурите) и тонких пластинок (в пластинчатом ледебурите) диффузионные расстояния невелики и весь вторичный цементит наслаивается на эвтектическом даже при ускоренном охлаждении.



Рис. 43. Вторичный цементит в белом чугуна. Травление пикратом натрия, $\times 400$

В некоторых условиях вторичный цементит белых чугунов может приобретать вид и сетки, и изомерных зерен.

При ускорении охлаждения изменяется не только вид кристаллов вто-

ричного цементита, но и количество его — оно уменьшается. В этом случае при охлаждении белого чугуна до эвтектоидной температуры средняя концентрация углерода в аустените выше, чем X_s . При быстром охлаждении (например, в жидких средах) выделение вторичного цементита вообще предотвращается, и аустенит сохраняет в себе весь имевшийся в нем при эвтектической температуре углерод ($\sim 2\% \text{C}$).

При переохлаждениях до температур, лежащих в интервале A_1 — 550°C , аустенит белых чугунов распадается на феррит и цементит. Ход эвтектоидной реакции $A \rightarrow \Phi + \text{Ц}$ в зависимости от условий может быть аномальным, нормальным и смешанным. В зависимости от этого меняется и структура белого чугуна.

Рассмотрим формирование структур для случая, когда весь вторичный цементит выделился и аустенит приобрел при температурах вблизи A_1 состав X_s .

При аномальном ходе эвтектоидного превращения, встречающемся при небольших переохлаждениях и в условиях очень медленного охлаждения, выделение эвтектоидного цементита начинается сразу же на поверхности имеющихся кристаллов цементита. Выделение же эвтектоидного феррита происходит после некоторого инкубационного периода. При аномальном распаде феррит образует оболочку вокруг цементита, изолируя его

от аустенита (рис. 44, а). При дальнейшем превращении эвтектоидный цементит выделяется уже из феррита по мере диффузионного переноса углерода через ферритную оболочку от Φ/A к $\Phi/\text{Ц}$ поверхности. Феррит при этом продолжает выделяться из аустенита, и оболочка

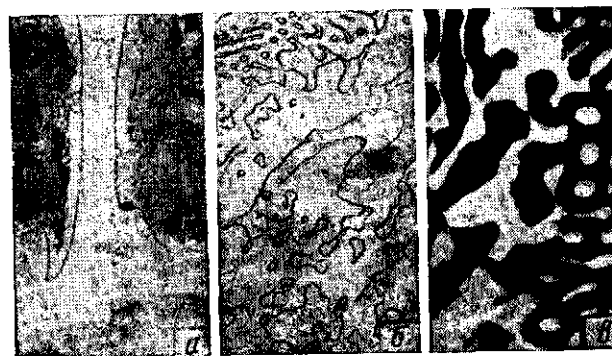


Рис. 44. Структуры белого чугуна, образующиеся при эвтектоидном распаде, $\times 500$:

а, б — травление HNO_3 ; в — травление пикратом натрия

утолщается. Если температуры близки к A_1 , то такой аномальный распад аустенита доходит до конца, и создаются конгломератные структуры $\Phi + \text{Ц}$ без формирования эвтектоидных колоний (рис. 44, б, в). Наиболее часто это происходит в небольших по объему участках аустенита (прежде всего в ледебурите), в которых пути диффузии углерода невелики.

Нередко механизм реакции $A \rightarrow \Phi + \text{Ц}$ меняется в ходе превращения: сначала он аномален, а потом нормален. В этом случае выделение цементита из феррита происходит лишь на первой стадии эвтектоидного распада. После того как между аустенитом и цементитом образуется ферритная прослойка, на поверхности Φ/A зарождается цементит, затем формируется система чередующихся пластин феррита и цементита, создается двухфазный фронт кооперативного распада $A \rightarrow \Phi + \text{Ц}$, и растут колонии перлита (рис. 45, а). Такие смешанные структуры, сочетающие в себе признаки нормального и аномального распада, встречаются в медленно охлаж-

денном белом чугуна — прежде всего в крупных ветвях дендритов аустенита, для полного абнормального распада которых требуется диффузия углерода на большие расстояния.

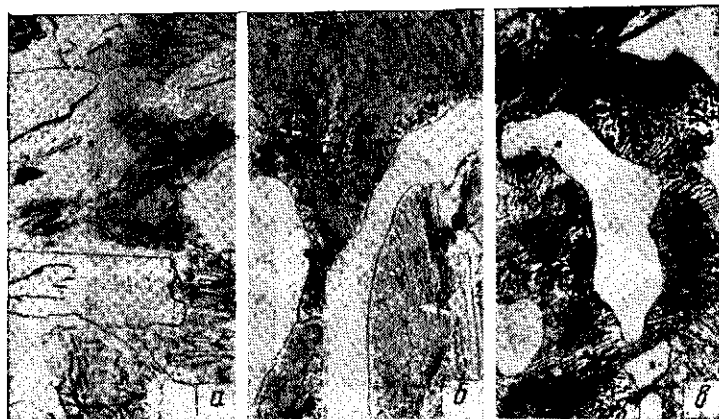


Рис. 45. Изменение структуры белого чугуна с увеличением переохлаждения. Травление HNO_3 , $\times 500$

При ускорении охлаждения белого чугуна абнормальный эвтектоидный распад полностью подавляется. В этом случае ферритные ободки вокруг цементита не создаются, весь аустенит превращается в перлит (рис. 45, б). Дифференциация перлитных колоний с увеличением переохлаждения становится все более тонкой (рис. 45, в).

Кинетику эвтектоидного распада аустенита белых чугунов в изотермических условиях можно характеризовать рис. 46. Линия начала выделения эвтектоидного цементита в белых чугунах совпадает с осью ординат. Это объясняется тем, что в исходном состоянии имеется цементит, и выделение эвтектоидного цементита начинается, естественно, безынкубационно. Появление эвтектоидного феррита характеризуется линией $ОД$. Оно связано с инкубационным периодом, длительность которого резко уменьшается с увеличением переохлаждения. Линия $РИ$ характеризует время окончания эвтектоидного распада аустенита.

Если после завершения эвтектоидного превращения белые чугуны не охлаждать, а длительно выдерживать, то можно вызвать в них и графитизацию цементита. Линии $ЕЖ$ и $БН$ характеризуют время, требующееся для начала и завершения этого процесса. Графитизация белых чугунов рассматривается в гл. IV.

Положение линий начала и окончания эвтектоидного распада зависит от предыстории белого чугуна. Для аустенита, распадающегося при охлаждении только что затвердевших отливок, эти линии сдвинуты вправо. Первородный аустенит обнаруживает повышенную устойчивость [14, 65]. Аустенит вторичного происхождения, полученный в результате нагрева до температур выше A_1 , после того, как затвердевшая отливка была охлаждена до комнатной температуры, менее устойчив, и линии $ОД$ и $РИ$ сдвигаются влево. Уменьшение устойчивости аустенита

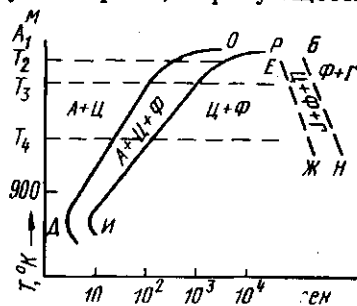


Рис. 46. Кинетическая диаграмма эвтектоидного распада аустенита белого чугуна



Рис. 47. Верхний (а) и нижний (б) бейнит, а также мартенсит (в) в структуре белого чугуна. Травление пикриновой кислотой, $\times 1000$

связано главным образом с накоплением в нем дефектов атомного строения при фазовых превращениях во время охлаждения и нагрева.

При переохлаждениях до температур ниже 550°C аустенит белых чугунов испытывает бейнитное, а ниже ~200°C мартенситное превращение (рис. 47). При этих превращениях в белых чугунах часть аустенита остается непревращенной, сохраняясь до комнатной температуры.

Получение бейнита и мартенсита приводит к повышению износоустойчивости белых чугунов и широко используется в практике. Однако бейнитные и мартенситные структуры создают не путем резкого охлаждения, что приводило бы часто к появлению закалочных трещин в отливках, а путем легирования элементами, стабилизирующими аустенит (Ni, Cr, Cu, Mn и др.), позволяющими подавить перлитное превращение и при медленном охлаждении.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛОВИНЧАТЫХ ЧУГУНОВ

Формирование структуры половинчатых чугунов происходит при таких составах сплавов и скоростях охлаждения, при которых в процессе затвердевания образуются и графит, и цементит. В половинчатых чугунах сочетаются рассмотренные ранее структурные составляющие серых и белых чугунов.

В чугунах заэвтектического состава возможны три типа половинчатых структур. При относительно малой скорости охлаждения (повышенном содержании кремния) из жидкости выделяется первичный графит, и эвтектический распад начинается с образования графито-аустенитных колоний. Однако время перехода всей жидкости в графит и аустенит может оказаться большим, чем инкубационный период зарождения цементита при данном переохлаждении. Поэтому часть жидкости затвердевает с образованием цементита и аустенита (рис. 48, а).

При ускорении охлаждения вся жидкость эвтектического состава распадается на цементит и аустенит. В этом случае структура чугуна после затвердевания состоит из первичного графита и цементито-аустенитной эвтектики (рис. 48, б).

Дальнейшее ускорение охлаждения приводит к тому, что уже в интервале между ликвидусом и солидусом наряду с выделением первичного графита происходит образование и первичного цементита. При эвтектическом распаде образуются цементит и аустенит. Структура чугуна после затвердевания состоит из первичного графита, первичного цементита и цементито-аустенитной эвтектики (рис. 48, в).

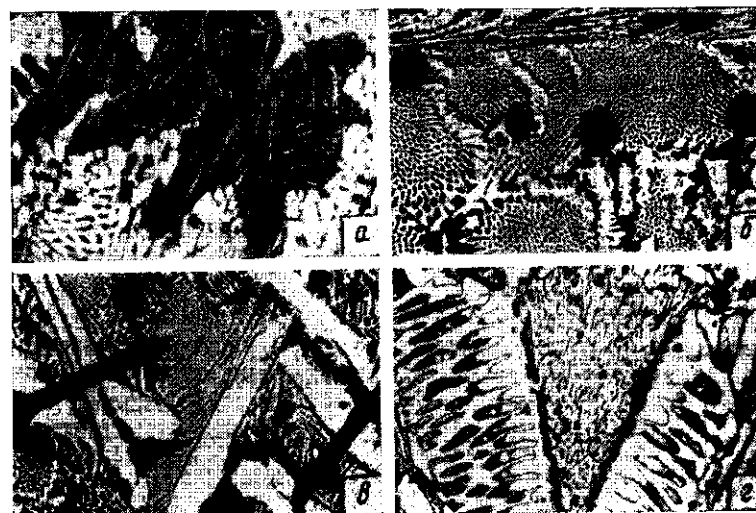


Рис. 48. Типы структур половинчатого чугуна (травление HNO_3): а, г — $\times 300$; б, в — $\times 100$

В чугунах эвтектического и доэвтектического состава половинчатая структура образуется в процессе эвтектического превращения, когда одна часть жидкости распадается на графит и аустенит, а другая — на цементит и аустенит.

Обычно в жидкости сначала зарождаются и растут графито-аустенитные колонии, затем кристаллизуется ледебурит. Он растет, как правило, с большей линейной скоростью, и поэтому основной объем жидкости, имевшейся к моменту появления первых цементитных кристаллов, распадается на цементит и аустенит.

Возможна и другая последовательность формирования графит- и цементит-содержащих эвтектик. Если переохлаждение жидкости перед началом эвтектического распада, минимально необходимое для зарождения цементита, то затвердевание ее начинается с образования грубодифференцированных колоний (или, в присутствии примесей, с раздельного роста кристаллов цементита и аустенита). Скорость их роста мала и прежде, чем вся жидкость превратится в цементито-аустенитную эвтектику, будет достигнут инкубационный период зарождения графита при данном переохлаждении. Часть жидкости превращается в графито-аустенитную эвтектику. При этом ранее выросший ледебурит определяет размещение и форму позже образующихся графито-аустенитных колоний (рис. 48, г).

В процессе охлаждения затвердевшего половинчатого чугуна происходят в основном такие же структурные изменения, как и в белом чугуне — выделяется вторичный цементит и образуется перлит. Это объясняется тем, что условия, способствующие образованию цементита уже при кристаллизации, обеспечивают его выделение и при более низких температурах в твердом растворе. В участках, окружающих графитные включения, возможно, однако, выделение и графита. Этому может способствовать неоднородное распределение кремния в аустенитной матрице чугуна, а также замедление охлаждения отливки при понижении температуры.

Механические свойства белых чугунов, проявляемые при изгибе, растяжении и сжатии [66], варьируют в широких пределах: предел прочности при изгибе $300\text{—}500 \text{ Мн/м}^2$ ($30\text{—}50 \text{ кг/мм}^2$), при растяжении $100\text{—}400 \text{ Мн/м}^2$ ($10\text{—}40 \text{ кг/мм}^2$), при сжатии $700\text{—}1400 \text{ Мн/м}^2$ ($70\text{—}140 \text{ кг/мм}^2$). В широких пределах изменяется твердость ($HV=300\div 700$). Уровень пластичности и вязкости белых чугунов низок: удлинение при разрыве $0,10\text{—}0,20\%$, стрела прогиба $2,0\text{—}3,5 \text{ мм}$, ударная вязкость при испытании образцов без надреза $0,01\text{—}0,05 \text{ Мдж/м}^2$ ($0,1\text{—}0,5 \text{ кг}\cdot\text{м/см}^2$).

Большое влияние на свойства оказывает степень эвтектичности. С увеличением количества эвтектики и с появлением первичного цементита растут твердость и хрупкость белых чугунов. Механические свойства зависят и от строения эвтектической структурной составляю-

щей. Наиболее хрупок чугун, содержащий эвтектику в виде грубого конгломерата. Чугуны с ледебуритом соетового строения характеризуются несколько большей прочностью и вязкостью. Наиболее благоприятна структура пластинчатого ледебурита. Как показано ниже, при легировании белого чугуна его первичная структура может значительно изменяться, что отражается на свойствах отливок.

Оказывает влияние на свойства белого чугуна и строение продуктов превращения аустенита. Чаще всего наиболее благоприятна бейнитная структура.

В связи с высокой твердостью белые чугуны получали наибольшее распространение как износоустойчивые материалы, особенно в условиях абразивного и гидроабразивного износа, когда повышенная хрупкость отливки не играет большой роли.

Глава III

ВЛИЯНИЕ ОБЫЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ И ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТРУКТУРУ ЧУГУНА

До сих пор при рассмотрении процессов структурообразования в серых, белых и половинчатых чугунах мы уделяли основное внимание влиянию теплофизических факторов. Однако в практике литейного производства изменение химического состава чугуна часто является более технологичным методом регулирования структуры и свойств отливок. Это важно при оценке роли примесей и специальных добавок.

Помимо общего для любых сплавов влияния примесей и легирующих элементов, заключающегося в упрочнении твердых растворов, изменении зернограницной энергии, образовании промежуточных фаз, можно отметить специфическое для чугуна влияние примесей и легирующих элементов — влияние на отбеливаемость.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ГРАФИТА И ЦЕМЕНТИТА

Это одно из важнейших специфических для чугуна воздействий, определяющих структуру отливок. Такие элементы, как кремний, алюминий и никель способствуют кристаллизации чугуна серым. Хром, марганец, сера и некоторые другие элементы затрудняют выделение графита из расплава и способствуют кристаллизации чугуна белым. Оценивают влияние разных элементов обычно путем определения отбеливаемости чугуна. Из-за более быстрого охлаждения наружного слоя расплава отливка отбеливается: поверхностная зона приобретает структуру белого чугуна, а внутренняя — серого. Между ними располагается переходная зона с половинчатой структурой. Отбеливаемость обычно характеризуют толщиной зоны полного (чистого) отбела и переходной зоны (рис. 49).

Отбеливание отливок увеличивается при создании условий, способствующих переохлаждению расплава: при повышении температуры перегрева и заливки, при увеличении скорости охлаждения, при введении элементов, которые затрудняют зарождение и рост графита. Верхней критической скоростью отбеливания, как указывалось выше, является наименьшая скорость охлаждения, при которой еще не образуется графито-аустенитная эвтектика. Наибольшая скорость охлаждения, при которой еще не образуется цементито-аустенитная эвтектика, называется нижней критической скоростью отбеливания.

Элементы, способствующие кристаллизации графита, уменьшают отбеливаемость. Но присутствие таких односторонних по общему направлению влияния элементов по-разному сказывается на размерах указанных зон. При уменьшении зоны полного отбела может наблюдаться плавное или резкое сужение переходной зоны, а иногда она утолщается. Элементы, способствующие кристаллизации цементита, могут сильнее увеличивать переходную зону (марганец) или резко увеличивать зону чистого отбела при очень узкой переходной зоне (теллур). Фосфор в доэвтектических чугунах не изменяет глубины полного отбела, но несколько расширяет переходную зону, а в

заэвтектических чугунах уменьшает полный отбел при резком переходе к серой зоне. Поэтому более точную характеристику отбеливаемости дает интегрирование кривой изменения относительного количества белой и серой структурных составляющих в функции расстояния от поверхности отливки. На рис. 49 приведены три варианта

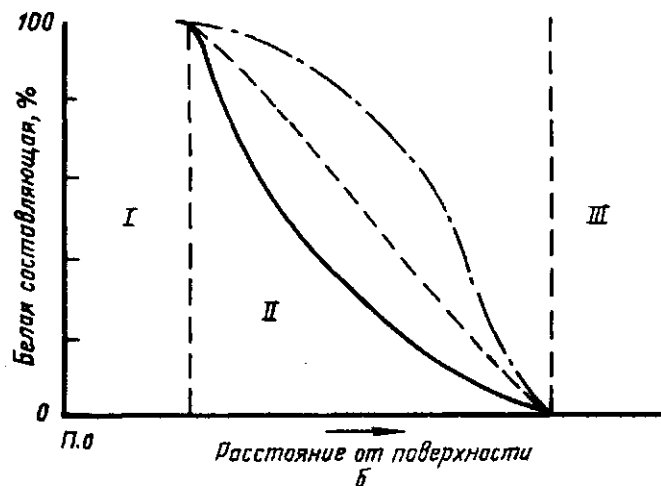
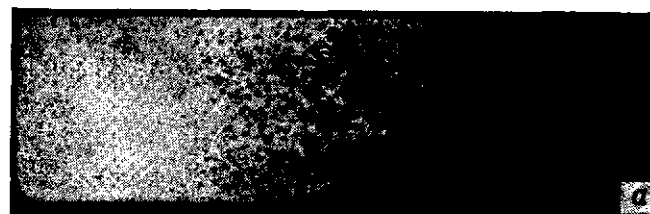


Рис. 49. Макроструктура темплета из отбеленной отливки (а) и кривые отбеливания (б):

I — зона полного отбела, II — зона частичного отбела или переходная зона, III — серая зона

кривых отбеливания для случая одинаковой толщины зоны полного отбела и переходной зоны.

Элементы, увеличивающие отбеливаемость, можно расположить в порядке возрастания эффективности их влияния следующим образом: Mn, Mo, Sn, Cr, V, S, Te.

Увеличивают склонность к отбеливанию модификаторы используемые для получения шаровидного графита — Mg, Ce. В группе элементов, уменьшающих отбеливаемость, эффективность их влияния нарастает в следующем порядке: Cu, Co, Ni, Al, Si.

В связи с разной степенью чистоты сплавов, используемых в практике или при экспериментальном определении отбеливаемости, данные об эффективности влияния того или другого элемента противоречивы. Сильно различаются и механизмы влияния элементов на кристаллизацию высокоуглеродистых фаз.

Увеличение отбеливаемости может быть вызвано снижением термодинамической активности и диффузионной подвижности углерода в расплавах, дезактивацией включений, инокулирующих образование графита, адсорбцией примеси на поверхности графитных кристаллов, уменьшением скорости роста графита из-за замедления эвакуации атомов железа от поверхности графит — раствор. Кристаллизации графита и уменьшению отбеливаемости могут способствовать повышение термодинамической активности углерода, пузыри газовой фазы и другие разрыхления раствора, неметаллические включения — инокуляторы, нейтрализация элементов, благоприятствующих отбеливанию.

Многообразие механизмов обрекает пока на неудачу попытки отыскания общей закономерности влияния разных элементов на отбеливаемость, в частности — путем установления связи между влиянием и положением элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева. Близкий по результатам структурообразования эффект действия разных элементов может обуславливаться разными термодинамическими и кинетическими причинами.

Например, в практике чугунолитейного производства в качестве наиболее сильных отбеливающих элементов используют серу и хром. Сера как поверхностно активный элемент в железных сплавах адсорбируется на графите. Блокировка дислокационных ступенек, уменьшение склонности к расщеплению замедляют рост графитных кристаллов. Это способствует увеличению переохлаждения жидкости и кристаллизации цементита. Хром же, напротив, хорошо растворяется в фазах чугуна. Обладая большим, чем железо, сродством к углероду, он снижает его термодинамическую активность в расплаве.

Понижение потенциала цементита уменьшает термодинамические преимущества кристаллизации графита, а при концентрациях более 2% Сг цементит становится стабильной высокоуглеродистой фазой чугуна.

Ряд элементов играет роль модификаторов, изменяющих характеристики зернистой структуры, а также относительное количество фазовых и структурных составляющих затвердевающего чугуна.

Инокулирующие модификаторы — кремний, кальций, углерод, алюминий, вводимые в расплав в виде ферросилиция, силикокальция, графита, алюминия и комплексных лигатур (Si — Ca — Al, Si — Mn — Al — Ca и др.), инициируют зарождение графита при кристаллизации. Число эвтектических колоний возрастает, а размеры их уменьшаются. Вместе с уменьшением протяженности непрерывных графитных ответвлений это приводит к повышению прочностных характеристик чугуна.

Указанные элементы повышают термодинамическую активность углерода в расплаве. Эффективность их действия, наибольшая непосредственно после присадки в расплав, уменьшается с увеличением выдержки модифицированного чугуна в жидком состоянии. Поэтому предполагается, что действие модификаторов связано с локальным растворением их в микрообъемах расплава. Эти микрообъемы оказываются сильно пересыщенными углеродом, что облегчает возникновение зародышей графита. Существуют также предположения, что влияние инокуляторов осуществляется через образование неметаллических включений (оксидов, сульфидов и др.), катализирующих зарождение графита.

Дезинокулирующие (стабилизирующие) модификаторы — Te, S, Bi, В — затрудняют зарождение и рост графита при кристаллизации чугуна, способствуя тем самым увеличению степени переохлаждения расплава. Их влияние связано, по-видимому, с адсорбционным торможением зарождения и роста графитных включений. Возможны и другие механизмы дезактивации зародышей.

Инокулирующее модифицирование применяется и в производстве отливок из белого легированного чугуна. В этом случае измельчение ледебуритных колоний достигается в результате обработки расплава титаном или азотом [67].

Механизм действия сфероидизирующих (глобуляризирующих) графит модификаторов — щелочноземельных и редкоземельных металлов — рассмотрен в гл. I. Способствуя кристаллизации шаровидного графита, они увеличивают отбеливаемость чугуна, что обусловлено кинетическими особенностями аномальной эвтектической кристаллизации $J \rightarrow \Gamma + A$.

Примеси и легирующие элементы оказывают влияние на выделение высокоуглеродистых фаз из твердых растворов при охлаждении или в процессе графитизации чугуна. В основном это влияние аналогично наблюдаемому при затвердевании. Элементы, способствующие отбеливанию, затрудняют образование графита в твердом состоянии. Но имеются и различия, объяснимые при учете механизма взаимодействия примесей и легирующих элементов с основными компонентами и фазами чугуна.

Так, сера, являясь сильнейшим отбеливающим элементом, гораздо слабее влияет на кинетику выделения графита из твердого раствора. В этом случае возможности адсорбционной блокировки роста графита меньше, так как они определяются диффузией серы в твердом растворе к поверхности графитных включений. В процессе графитизации наличие серы может и способствовать зарождению графита благодаря инокулирующей роли сульфидов, обеспечиваемой через возникновение несплошностей на границе сульфид — твердый раствор.

Хром же препятствует выделению графита из твердого раствора не менее интенсивно, чем из жидкого. В ходе распада пересыщенного твердого раствора и при графитизации стабилизирующее влияние хрома проявляется и в повышении термодинамической устойчивости легированного хромом цемента.

При оценке влияния элемента на формирование структуры и свойств отливок необходимо принимать во внимание неоднородность его распределения в чугунах.

МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Микронеоднородность распределения элементов имеет разную природу. Переход химически однородного жидкого раствора в многофазную кристаллическую смесь сопровождается неравномерным распределением

элементов между фазами. В процессе зарождения и роста избыточных кристаллов и эвтектических колоний наблюдается неравномерное внутрифазовое распределение элементов, т. е. внутрикристаллитная ликвация.

Возникая в процессе кристаллизации, ликвационные явления влияют на концентрационно-температурные условия образования кристаллических фаз, кинетику их роста и морфологические особенности. В ходе эвтектического распада жидкости эти явления стимулируют переход от стабильного варианта распада к метастабильному (и наоборот), способствуют разделению или совместному росту эвтектических фаз и влияют на дифференцировку и ячеечное строение колоний.

Неравномерное распределение компонентов в первичной структуре чугуна влияет на топографию и кинетику структурных изменений, происходящих при охлаждении затвердевших отливок или их термической обработке. В частности, ликвационная химическая неоднородность аустенита играет большую роль при эвтектичном распаде аустенитной матрицы чугуна. Структурные изменения при графитизации также зависят от характера распределения компонентов.

Совершенствование методов металлографического и химического фазового анализа чугуна [2,68], широкое применение электронного зондирования фаз на рентгеновских микроанализаторах [69] позволили в последние годы детально изучить распределение основных компонентов и примесей между фазами и в фазах чугуна. Особное внимание уделялось исследованию химической неоднородности серого чугуна [70—73].

Для общей характеристики распределения элементов рассмотрим данные локального рентгеноспектрального анализа чугуна, усредненные по результатам зондирования большого числа опытных сплавов.

Для исследования распределения элементов в аустените доэвтектические чугуны со степенью эвтектичности $S=0,7$ после охлаждения со скоростью $0,5 \text{ град/сек}$ до 1150°C резко охлаждадали в воде. Электронное зондирование осевых и периферийных участков ветвей дендритов аустенита, а также тонкого ледебурита, образовавшегося из жидкости эвтектического состава при закалке, выявило неравномерное межфазовое и внутрифазовое распределения элементов, чаще всего встречающихся в обыч-

ных и легированных чугунах. Неравномерность межфазового распределения характеризуется коэффициентом распределения K_p , представляющим отношение концентрации элемента в аустените X_A к средней концентрации его в чугуне $X_{\text{ч}}$. Коэффициент ликвации K_L оценивает степень внутрикристаллитной ликвации элемента в избыточном аустените как отношение содержания его в осевых участках дендритных ветвей X_A^o к содержанию в периферийных участках $X_A^п$.

Как видно из табл. 1, элементы, обладающие пониженным сродством к углероду и способствующие уменьшению отбеливаемости (1—5), преимущественно располагаются в аустените ($K_p > 1$).

Таблица 1

Распределение элементов
между аустенитом и эвтектикой

№ пп.	Элемент	Содержание элемента, %			Коэффициенты	
		в чугуне $X_{\text{ч}}$	в аустените		распределения K_p	ликвации K_L
			X_A^o	$X_A^п$		
1	Алюминий	0,68	0,74	0,67	1,07	1,10
2	Кремний	1,27	1,39	1,21	1,09	1,15
3	Медь	1,12	1,22	1,11	1,09	1,10
4	Никель	1,07	1,10	0,96	1,03	1,15
5	Кобальт	1,09	1,15	1,01	1,05	1,14
6	Марганец	1,07	0,75	1,00	0,70	0,75
7	Хром	0,98	0,50	0,59	0,51	0,85
8	Вольфрам	0,89	0,35	0,37	0,39	0,95
9	Молибден	1,13	0,39	0,45	0,35	0,87
10	Ванадий	1,48	0,56	0,58	0,38	0,97
11	Титан	0,26	0,03	0,04	—	—
12	Сера	0,12	Следы	Следы	—	—
13	Фосфор	0,58	0,09	0,13	0,16	0,69

Коэффициент ликвации этих элементов в аустените также больше 1. Следовательно, возникающие первыми осевые участки ветвей обогащены таким элементом. По мере их утолщения содержание рассматриваемого элемента в аустените уменьшается. Такая внутрикристаллитная ликвация называется обратной. Проиллюстриру-

ем ее на образце доэвтектического чугуна с высокой степенью эвтектичности, подвергнутом горячему щелочному травлению (рис. 50). Микрорентгеноспектральный анализ подобных образцов показал, что возникающая при травлении пикратом натрия окраска феррита или перлита (бывшего аустенита) является чувствительным индикатором концентрации многих элементов. На рис. 50 видны темно-травящиеся — обогащенные кремнием —

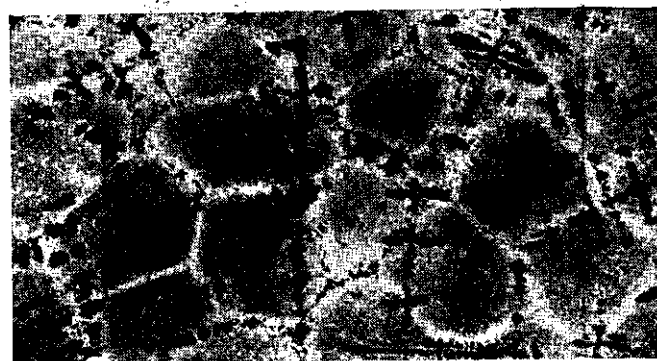


Рис. 50. Обратная ликвация кремния в сером чугуне с 4,0% С и 1,95% Si. Травление пикратом натрия, $\times 50$

остовы первичных дендритов на фоне тонкой графито-аустенитной эвтектики (границы эвтектических колоний — светлые).

Элементы, характеризующиеся большим, чем железо, сродством к углероду, способствующие увеличению отбеливаемости (6—10), концентрируются в эвтектической жидкости, $K_p < 1$. В этом случае наблюдается прямая ликвация элемента в аустените, $K_L < 1$. На рис. 51 она иллюстрируется результатами микрорентгеноспектрального исследования распределения молибдена в сером чугуне.

Противоположная, в целом, картина распределения элементов обнаруживается при электронном зондировании заэвтектических чугунов со степенью эвтектичности $S=1,1$, затвердевавших белыми благодаря стабилизации хромом (1,5%) при режиме охлаждения, использованном для доэвтектических чугунов (табл. 2).

Как видно из таблицы, элементы, обладающие пониженным сродством к углероду, концентрируются в эвтектической жидкости $K_p < 1$. Напротив, элементы, характеризующиеся повышенным сродством к углероду, обога-

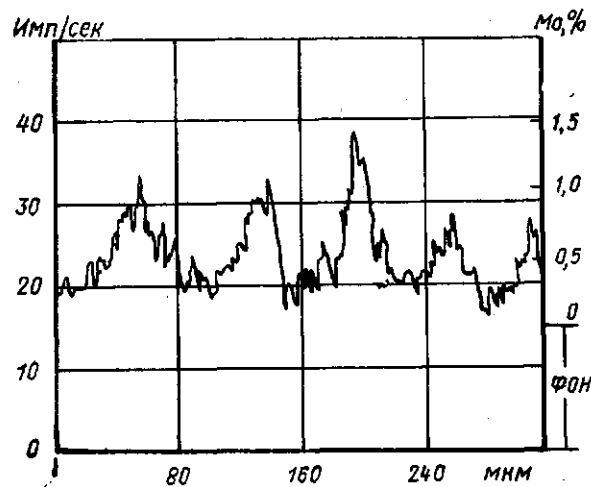
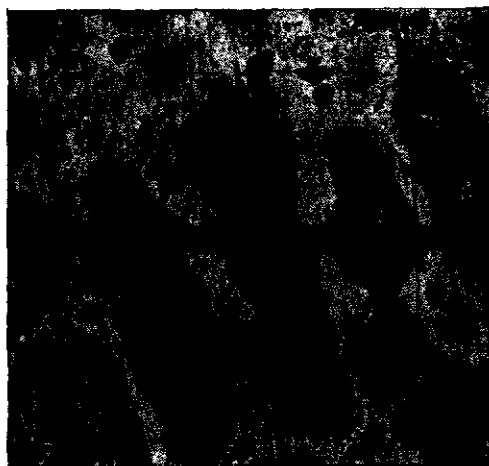


Рис. 51. Прямая ликвация молибдена в сером чугуна, содержащем 2,72% С; 2,2% Si и 0,88% Мо. Травление пикратом натрия

щают, как правило, цементит. При этом для хрома и ванадия, сильно увеличивающих отбеливаемость, характерна обратная ликвация ($K_l > 1$) в кристаллах цементита. На рис. 52 показан поперечный разрез цементитной пластины, пересеченной следом электронного зонда. Прилагаемый график характеристического рентгеновского излучения показывает обогащение хромом центральной части пластины.

Таблица 2
Распределение элементов между первичным цементитом и эвтектикой

№ пп.	Элемент	Содержание элемента, %			Коэффициенты	
		в чугуне $X_{\text{ч}}$	в первичном цементите		распределения K_p	ликвации K_l
			$X_{\text{Ц}}^o$	$X_{\text{Ц}}^п$		
1	Алюминий	0,57	0,038	0,029	0,05	1,3
2	Кремний	0,64	0,030	0,036	0,05	0,86
3	Медь	0,91	0,080	0,094	0,09	0,85
4	Никель	0,96	0,33	0,39	0,34	0,85
5	Кобальт	1,03	0,63	0,74	0,64	0,91
6	Марганец	0,98	1,26	1,34	1,30	0,94
7	Хром	1,32	2,77	1,96	2,10	1,4
8	Вольфрам	0,84	0,80	1,50	0,95	0,53
9	Молибден	0,79	0,71	1,63	0,90	0,44
10	Ванадий	0,90	1,80	1,61	2,0	1,1
11	Титан	0,43	0,13	0,11	0,29	1,2
12	Сера	0,12	Следы	Следы	—	—
13	Фосфор	0,53	0,051	0,064	0,10	0,80

Для вольфрама и молибдена, практически мало влияющих на отбеливаемость, наблюдается прямая ликвация ($K_l < 1$) в кристаллах цементита.

В процессе затвердевания чугуна компоненты неравномерно распределяются и по объему эвтектических колоний.

Электронное зондирование графито-аустенитных колоний серого чугуна показывает, что для элементов, способствующих понижению отбеливаемости, характерна обратная ликвация (табл. 3, элементы 1—5). Они обогащают аустенит центральных зон колоний, а в крупных малоразветвленных колониях — кристаллизующиеся в

первую очередь участки аустенита, прилегающие к графитным ветвям. В качестве примера на рис. 53 показана микроструктура алюминиевого чугуна, в котором с по-

Таблица 3

Распределение элементов
в эвтектических колониях серого чугуна

№ пп.	Элемент	Содержание элементов, %			Коэффициенты	
		в чугуне $X_{\text{ч}}$	в эвтектике		распре- деления K_p	ликвации K_l
			$X_{\text{А.Э}}$	$X_{\text{А.Э}}^{\text{п}}$		
1	Алюминий	0,81	1,56	0,63	1,9	2,5
2	Кремний	1,34	1,57	0,97	1,2	1,6
3	Медь	0,90	1,16	0,64	1,3	1,8
4	Никель	1,10	1,18	0,79	1,1	1,5
5	Кобальт	1,05	1,09	0,76	1,0	1,4
6	Марганец	0,93	0,76	1,20	0,82	0,63
7	Хром	0,52	0,46	0,55	0,89	0,84
8	Вольфрам	0,91	0,36	1,74	0,40	0,21
9	Молибден	0,70	0,29	1,21	0,41	0,24
10	Ванадий	0,51	0,39	0,67	0,76	0,53

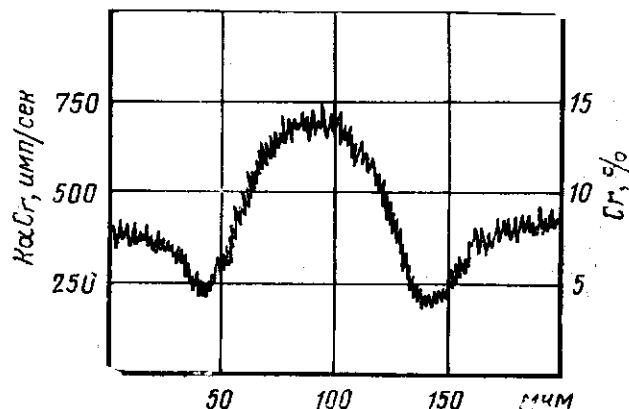


Рис. 52. Обратная ликвация хрома в белом чугуне, содержащем 5,14% С и 7,99% Cr. Травление HNO_3

мощью щелочного травления синтолом выявлены обогащенные алюминием центральные участки эвтектических колоний. Благодаря потемнению остовов дендритов выявлена обратная ликвация алюминия и в первичном аустените.

Для элементов, увеличивающих отбеливаемость (см. табл. 3, элементы 6—10), характерна прямая ликвация в аустените эвтектических колоний.



Рис. 53. Обратная ликвация алюминия в сером чугуне, содержащем 4,12% С и 2,4% Al. Травление синтолом, $\times 50$

Более сложное перераспределение примесей наблюдается в процессе ледебуритного превращения. С помощью электронного зондирования анализировали содержание элементов в аустенитной (X_A) и цементитной (X_C) составляющих ледебуритной колонии, начиная от

базовых участков до периферии. Чугуны со степенью эвтектичности, близкой к 1, затвердевали при сохранении описанных ранее условий: скорость охлаждения в интервале затвердевания 0,5 град/сек, после завершения затвердевания — резкое охлаждение в воде.

Как видно из табл. 4, все элементы, обладающие повышенным, по сравнению с железом, сродством к углероду (№ 6—10), концентрируются в ледебуритном цементите. При этом для хрома и ванадия характерна обратная ликвация в цементитной матрице ледебуритных колоний, т. е. такое же распределение, как и в объеме кристаллов первичного цементита.

Элементы, повышающие активность углерода в расплаве (№ 1—5), концентрируются в ледебуритном аустените, при этом обратная ликвация отмечается лишь для алюминия.

Сопоставление результатов исследования химической неоднородности эвтектического аустенита с имеющимися данными о фазовых равновесиях в легированных чугунах выявило связь между направлением ликвации и изменением эвтектической температуры при легировании [70, 72]. В случае прямой ликвации эвтектическая температура с увеличением содержания легирующего элемента понижается, в случае обратной ликвации — повышается. Физический смысл этой связи заключается, по-видимому, в том, что обратная ликвация отражает существование более сильных межатомных связей между железом и легирующим элементом (чем связи Fe—Fe в присутствии углерода), что должно сопровождаться повышением термодинамической устойчивости твердого раствора. Прямая ликвация отражает ослабляющее действие легирующего элемента на систему межатомных связей в твердом растворе и должна сопровождаться понижением его термодинамической устойчивости. Покажем это на примере хрома и кремния.

Из табл. 3 и 4 видно, что в аустените стабильной эвтектики наблюдается прямая ликвация хрома, в аустените ледебурита — обратная. Согласно экспериментальным данным, полученным в работе [74], хром повышает температуру равновесия Ж+А+Ц и понижает температуру равновесия Ж+А+Г. Наоборот, с увеличением содержания в чугуне кремния, распределение которого в аустенито-графитных колониях характеризуется обрат-

Таблица 4
Распределение элементов в эвтектических колониях белого чугуна

Элемент	В чугуне, $X_{\text{ч}}$	В аустените ледебурита			В цементите ледебурита			Коэффициенты распределения	
		содержание элемента, %		коэффициент ликвации $K_{\text{л}}$	содержание элемента, %		коэффициент ликвации $K_{\text{л}}$	$K_{\text{р}} = \frac{X_{\text{Ц}}^0}{X_{\text{А}}^0}$	$K_{\text{р}}^{\text{II}} = \frac{X_{\text{Ц}}^{\text{II}}}{X_{\text{А}}^{\text{II}}}$
		$X_{\text{А}}^0$ э	$X_{\text{А}}^{\text{II}}$ э		$X_{\text{Ц}}^0$ э	$X_{\text{Ц}}^{\text{II}}$ э			
1 Алюминий	0,62	1,09	0,96	1,1	0,041	0,037	1,1	0,04	0,04
2 Кремний	0,70	1,06	1,20	0,87	0,02	0,03	1,67	0,02	0,03
3 Медь	0,86	1,26	1,41	0,89	0,12	0,14	0,86	0,09	0,10
4 Никель	0,94	1,31	1,46	0,90	0,33	0,36	0,92	0,25	0,25
5 Кобальт	0,93	1,09	1,16	0,94	0,63	0,66	0,95	0,58	0,57
6 Марганец	1,06	0,77	0,94	0,82	1,20	1,37	0,88	1,6	1,5
7 Хром	0,94	0,46	0,30	1,50	1,83	1,22	1,5	3,9	4,1
8 Вольфрам	0,89	0,38	1,03	0,37	0,72	1,36	0,53	1,9	1,3
9 Молибден	0,99	0,36	1,26	0,28	0,62	1,78	0,35	1,7	1,4
10 Ванадий	0,82	0,35	0,30	1,2	1,59	1,42	1,1	4,5	4,7

ной ликвацией, температура равновесия $Ж+А+Г$, как известно, повышается. В ледебуритном аустените для кремния характерна прямая ликвация (см. табл. 4). Исследования последних лет показали [5, 6], что в белых чугунах с увеличением содержания кремния температура трехфазного равновесия $Ж+А+Ц$ понижается вплоть до точки тройной эвтектики, т. е. до температуры четырехфазного равновесия с участием силикокарбида: $Ж+А+Ц+СК$.

Рассмотрим индивидуальные особенности влияния некоторых элементов (кремний, марганец и другие) на структуру и свойства чугуна.

Кремний является базовым компонентом чугуна и привлекает внимание в первую очередь. Он повышает активность углерода в жидком и твердом растворах, способствует выделению графита при кристаллизации чугуна и при распаде аустенита.

Влияние кремния на кинетику образования высокоуглеродистых фаз в жидком растворе можно оценить с помощью диаграмм изотермической кристаллизации (рис. 54), построенных по результатам закалочно-микроструктурного анализа затвердевания чугуна в малых объемах [8].

На этих и приводимых далее диаграммах приняты следующие обозначения линий: $БЗ$ — линия появления аустенита, $ОФ$ — линия появления графита, $ЛИ$ — линия появления цементита, $РК$ — линия завершения затвердевания, $ФЧ$ — линия начала и $НХ$ — линия конца графитизации цементита.

На диаграммах отражено влияние кремния на степень эвтектичности чугуна: по мере увеличения его содержания снижается ликвидус $T_Б$ и сужается двухфазная область $Ж+А$.

С увеличением содержания кремния инкубационный период зарождения и роста кристаллов графита до обнаруживаемых под микроскопом размеров уменьшается — линия $ОФ$ сдвигается влево. Одновременно с понижением цементитной границы метастабильности жидкости $T_Н$ это приводит к расширению температурного интервала $T_О—T_Н$ кристаллизации чугуна серым. Расширяется и область формирования половинчатых структур $T_Н—T_Ф$. В случае низкокремнистых чугунов, исследованных при построении приведенных на рис. 54

диаграмм, эта область узка из-за относительно невысокого содержания углерода.

Форма линии появления графита $ОФ$, наиболее сложная в высококремнистых чугунах, отражает влияние переохладения на расщепление эвтектического графита

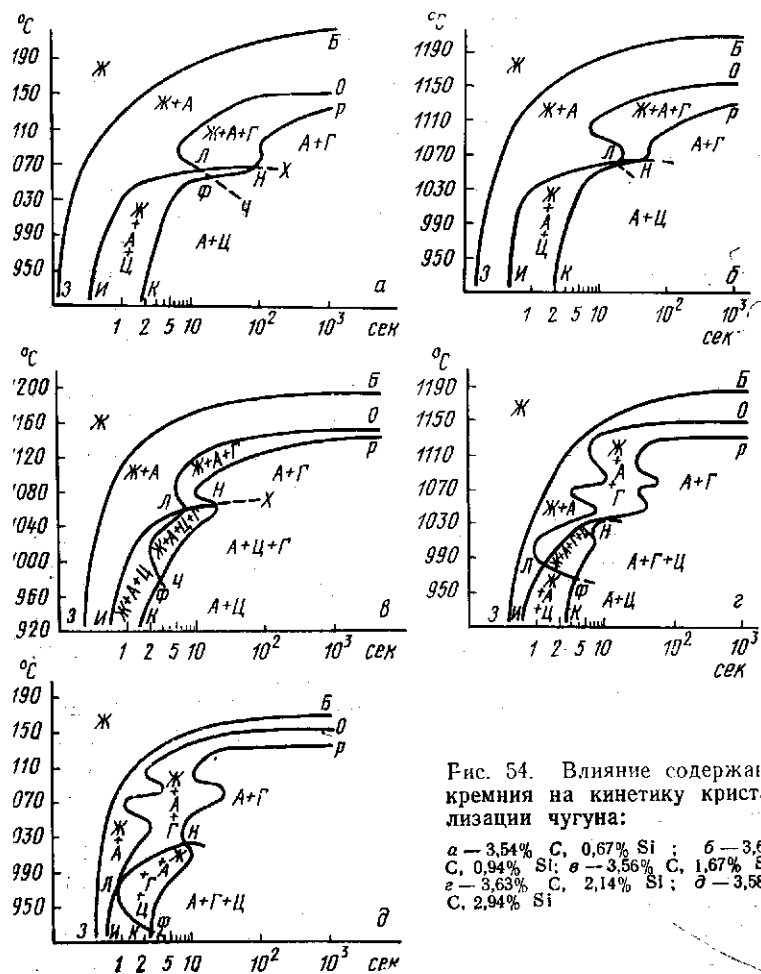


Рис. 54. Влияние содержания кремния на кинетику кристаллизации чугуна:

а — 3,54% С, 0,67% Si; б — 3,65% С, 0,94% Si; в — 3,56% С, 1,67% Si; г — 3,63% С, 2,14% Si; д — 3,58% С, 2,94% Si

та и соответствующие морфологические характеристики колоний. В области верхнего выступа кристаллизуются колонии с малоразветвленным графитом. Средний выступ

отвечает образованию тонкодифференцированных колоний $\Gamma + A$. Наконец, при больших переохлаждениях наблюдается третья область пониженной устойчивости жидкого раствора, связанная с образованием шаровидного графита. Шаровидный графит образуется в данном случае в отсутствие модификаторов и без какой-либо специальной обработки сплава. Возможность этого обоснована в гл. I и отмечается в других работах (например, в [41]).

Образование шаровидного графита в высококремнистых чугунах происходит лишь в условиях, обеспечивающих значительное переохлаждение расплава. В практике производства отливок большое значение имеет образование сильно разветвленного, в том числе междендритного графита при ускоренном затвердевании чугуна с повышенным содержанием кремния. В случае медленной кристаллизации чугуна, напротив, повышение содержания кремния приводит к образованию более грубого графита. Это является следствием повышения степени эвтектичности чугуна при добавке к нему кремния и обнаруживается прежде всего в малоуглеродистых чугунах.

Распределение кремния в структурных составляющих серого чугуна характеризуется, как показано выше, обратной микроликвацией. Однако при образовании первичного аустенита в малоуглеродистых чугунах ($< 2,5 - 2,7\%$ C) осевые зоны дендритных ветвей оказываются обедненными кремнием по сравнению с периферийными. Вместе с тем при эвтектической кристаллизации таких чугунов кремний обогащает первые участки эвтектического аустенита. Таким образом, в малоуглеродистых чугунах наблюдается смешанная микроликвация кремния, которую можно обосновать диаграммой сплавов Fe—C—Si [2].

Содержание кремния и характер его распределения в первичной структуре серого чугуна отражается на процессах структурообразования в твердом состоянии.

При охлаждении в интервале температур между эвтектической и эвтектоидной из пересыщающегося углеродом кремнистого аустенита выделяется вторичный графит.

Трехфазное эвтектоидное равновесие в Fe—C—Si сплавах, как и эвтектическое, существует в интервале

температур. С ростом содержания кремния в чугуне этот интервал расширяется с повышением температур. Для каждого чугуна с кремнием можно указать верхнюю и нижнюю температурные границы интервала стабильного эвтектоидного равновесия (соответственно A_{12}^s и A_{11}^s) и метастабильного эвтектоидного равновесия (A_{12}^m и A_{11}^m). Интервалы стабильного и метастабильного равновесий, как видно из рис. 55, частично накладываются один на другой [75, 76].

Анализ диаграммы фазовых равновесий Fe—C—Si сплавов показывает, что при распаде $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ выделяющийся феррит значительно беднее углеродом и богаче кремнием, чем аустенит. Остающийся аустенит обедняется кремнием и обогащается углеродом, избыток которого выделяется в виде графита. Выделяющийся по мере понижения температуры графит наслаивается на имеющихся включениях, а аустенит трансформируется в феррит, содержание кремния в котором постепенно понижается. Таким образом, при распаде однородного по кремнию аустенита образуется химически неоднородная ферритная матрица чугуна.

Чаще, однако, к моменту начала эвтектоидного распада аустенит химически неоднороден. Из-за обратной ликвации он обогащен кремнием в центральных участках колоний на границах с эвтектическим графитом. Здесь и начинается эвтектоидный распад и графитные включения обволакиваются ферритом. Удаленные же от графита, обедненные кремнием аустенитные участки, характеризующиеся более низким уровнем температур A_{12}^s , распадаются последними, часто путем зарождения и роста перлитных колоний.

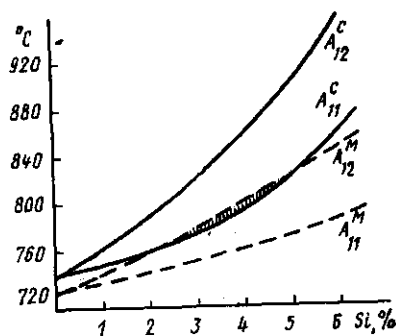


Рис 55. Зависимость положения эвтектоидного интервала стабильного и метастабильного равновесия от содержания кремния в чугуне

Образование ферритных оторочек вокруг графитных включений является характерным для обычных серых чугунов и, в особенности, для магниевых чугунов с шаровидным графитом. Последние, как правило, содержат повышенное количество кремния, нейтрализующего отбеливающее влияние магния. В связи с этим аустенит, окружающий сферокристаллы графита, сильно обогащен кремнием. Он распадается на феррит и графит даже при ускоренном охлаждении, когда при затвердевании отливки формируется половинчатая структура.

При достаточно высоком содержании углерода и кремния распад осевых участков ветвей дендритов первичного аустенита также начинается при повышенных температурах. Здесь, как и в центрах колоний, феррит образуется в первую очередь, а углерод, диффундирующий из высококремнистых ветвей, выделяется в виде графита на имеющихся графитных включениях. В малоуглеродистых серых чугунах, в которых наблюдается прямая ликвация кремния в первичном аустените, осевые малокремнистые участки ветвей распадаются в последнюю очередь при наиболее низких температурах, превращаясь в перлит.

В серых чугунах, содержащих более 3,5—4,0% Si, возможны два варианта эвтектоидного распада аустенита с образованием метастабильных фаз. В высококремнистых участках образуется силикокарбидный перлит, в низкокремнистых — цементитный. С увеличением содержания кремния количество цементитного перлита уменьшается, а силикокарбидного — увеличивается.

В белых чугунах рост содержания кремния до 2,5—3,0% не сопровождается появлением каких-либо особенностей в первичной структуре — если пренебречь трудностями, которые связаны с подавлением выделения графита. При большем содержании кремния в процессе затвердевания наблюдается выделение силикокарбида. Микроскопически силикокарбид легко отличить от цементита: при тепловом окислительном травлении он остается светлым, в то время как цементит приобретает кирпично-коричневую окраску.

Согласно уточненной диаграмме метастабильного равновесия Fe—C—Si сплавов (см. рис. 3, б), силикокарбид должен появляться в ходе эвтектического распада $J \rightarrow A + C + CK$. Существование тройной силикокарби-

до цементито-аустенитной эвтектики установлено авторами работ [23, 6]. Обычно она не образуется при содержании кремния менее 3,8%. При большем содержании кремния она выделяется из последних объемов жидкой фазы, располагаясь между ледебуритными колониями. С повышением содержания кремния в интервале 4—5% количество тройной эвтектики увеличивается, а ледебурита, строение которого становится более грубым, уменьшается. Вместе с возрастающей склонностью к раздельной кристаллизации аустенита и цементита это еще один пример отрицательного влияния элемента, плохо растворимого в ведущей фазе эвтектики, на возможность кооперативного роста эвтектических фаз.

В сплавах с 5—6% Si при относительно медленном охлаждении между дендритными ветвями аустенита кристаллизуется только тройная эвтектика, состоящая из че-

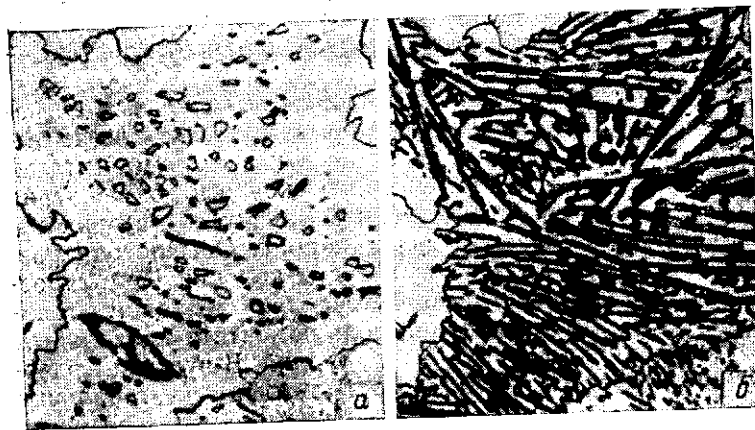


Рис. 56. Тройная эвтектика в быстроохлажденном чугуне с 1,5% C и 5,8% Si, $\times 1500$:
а — травление HNO_3 ; б — тепловое травление

редующихся пластиновидных отростков цементита, силикокарбида и аустенитных участков (рис. 56).

При дальнейшем повышении содержания кремния (>5,5% Si) в соответствии с диаграммой состояния эвтектическая кристаллизация белого чугуна начинается с образования двойной силикокарбида-аустенитной эвтек-

тики и завершается образованием тройной эвтектики. При 8% Si тройная эвтектика практически не образуется.

Двойная силикокарбидо-аустенитная эвтектика морфологически сходна с ледебуритом: силикокарбид составляет матрицу, в которой распределены нитевидные или эллипсовидные сечения ветвей твердого раствора. Однако в отличие от пластинообразных колоний ледебурита колонии этой эвтектики имеют форму ромбических или гексагональных призм, отражающую ведущую роль силикокарбида в процессе эвтектической кристаллизации.

Увеличение содержания кремния до 10—11% затрудняет получение чисто белого чугуна даже при скоростях охлаждения более 50 град/сек. Образуются графитные включения шаровидной формы, окруженные ферритными оторочками. В основном же структура состоит из дендритов феррита и силикокарбида в междуветвиях. Этот тип структуры высококремнистых чугунов связан, по-видимому, с переходом к новой двойной эвтектике — силикокарбидо-ферритной.

При охлаждении затвердевших белых чугунов с повышенным содержанием кремния из аустенита легко выделяется графит. Облегчена графитизация цементита и силикокарбида. При повышенной скорости охлаждения из высококремнистого аустенита наряду со вторичным цементитом выделяется силикокарбид. Обычно они растут совместно, образуя двухфазные колонии [78], строение которых хорошо выявляется при тепловом травлении (рис. 57, а). Ведущая роль цементита проявляется в пластиновидной форме этих колоний. В чугунах, содержащих более 5% Si, можно обнаружить гексагональные сечения $СК+Ц$ колоний, в их формировании ведущую роль играет, по-видимому, уже силикокарбид. Образование двухфазных карбидных колоний следует связывать в основном с локальным перераспределением кремния в процессе выделения цементита или силикокарбида из заэвтектоидного кремнистого аустенита [2].

Эвтектоидный распад аустенита в белых кремнистых чугунах, помимо реакций $A \rightarrow \Gamma + \Phi$ и $A \rightarrow Ц + \Phi$, может включать также реакцию $A \rightarrow СК + \Phi$ [79—81]. При этом распаде фазы легко разделяются: эвтектоидный силикокарбид наслаивается на кристаллах вторичного или эвтектического и образуется абнормальная

структура. Силикокарбидный перлит отличается от образующегося при той же скорости охлаждения цементитного перлита более грубой дифференцировкой (рис. 57, б). Расположение колоний силикокарбидного перлита в структуре отливки связано, естественно, с ликвацией.

Основная роль кремния в формировании свойств чугуна связана с предупреждением отбеливания.



Рис. 57. Цементито-силикокарбидный эвтектоид (а — $\times 150$, тепловое травление) и два типа перлита (б — $\times 600$) в чугуне с 4,9% Si

В обычном сером чугуне влияние кремния на свойства обусловлено отмеченным выше воздействием его на процессы структурообразования: погрубение эвтектического графита и ферритизация матрицы в ходе эвтектоидного распада вызывают снижение прочности чугуна, несмотря на упрочнение феррита под влиянием легирования его кремнием. В чугунах с малой степенью эвтектичности увеличение содержания кремния приводит к некоторому повышению прочности из-за предупреждения образования междендритного графита. Наоборот, в чугунах с высокой степенью эвтектичности быстрое охлаждение стимулирует образование тонкодифференцированной графитной эвтектики и понижает прочность.

В чугуне с шаровидным графитом легирование ферритной матрицы кремнием вначале приводит к повышению прочности, затем прочностные и, в особенности, пластические характеристики чугуна снижаются в результате возрастающей хрупкости кремнистого феррита. Согласно данным работы [41], наблюдаются два максимума конструкционной прочности: при чисто перлитной

структуре вследствие предотвращения образования вторичного цементита и при феррито-перлитной структуре до того момента, когда прочность начинает понижаться в связи с увеличением количества кремнистого феррита.

Кремний отрицательно влияет на ударную вязкость и снижает температурный порог хладноломкости, но повышает циклическую вязкость чугуна. Эти данные также согласуются со структурными особенностями кремнистого серого чугуна: значительной объемной долей графита и ферритной кремнистой матрицей.

Влияние марганца и серы на первичную структуру чугуна целесообразно рассматривать совместно. Являясь обычными примесями чугуна, они нейтрализуют друг друга путем образования тугоплавких сульфидов марганца. На структуру и свойства чугуна главным образом влияет избыток одного или другого элемента сверх соотношения $Mn=1,7\%$ $S+(0,2 \div 0,3)$, определяющего наиболее полную нейтрализацию.

Влияние марганца на образование графита или цементита в жидком растворе выявляется на кинетических диаграммах изотермической кристаллизации (рис. 58). Уже при 0,76% Mn линия начала образования цементита НИ полностью перекрывает линию начала выделения графита ОФ, выклинивая область существования серых чугунов (рис. 58, а). В то же время нижняя температурная граница выделения графита из жидкости при увеличении содержания марганца до 4,63% изменяется мало (рис. 58, б—г). Таким образом, способствуя увеличению отбеливаемости чугуна, марганец расширяет температурную область образования половинчатых структур. В соответствии с этим в отбеленных отливках увеличение содержания марганца вызывает главным образом увеличение толщины переходной зоны [82].

Марганец слабо влияет на строение колоний графито-аустенитной эвтектики. Незначительное увеличение разветвленности графита, наблюдаемое обычно при повышении содержания марганца, обусловлено нейтрализацией влияния серы.

Относительно слабое влияние марганца на торможение кристаллизации графита из жидкого раствора можно объяснить небольшой разницей в силах связи Fe—C и Mn—C и обусловленным этим незначительным снижением активности и диффузионной подвижности углерода.

Однако эти изменения играют значительную роль в твердофазных превращениях, происходящих к тому же при пониженных температурах. В противоположность кремнию марганец расширяет область существования аустенита,

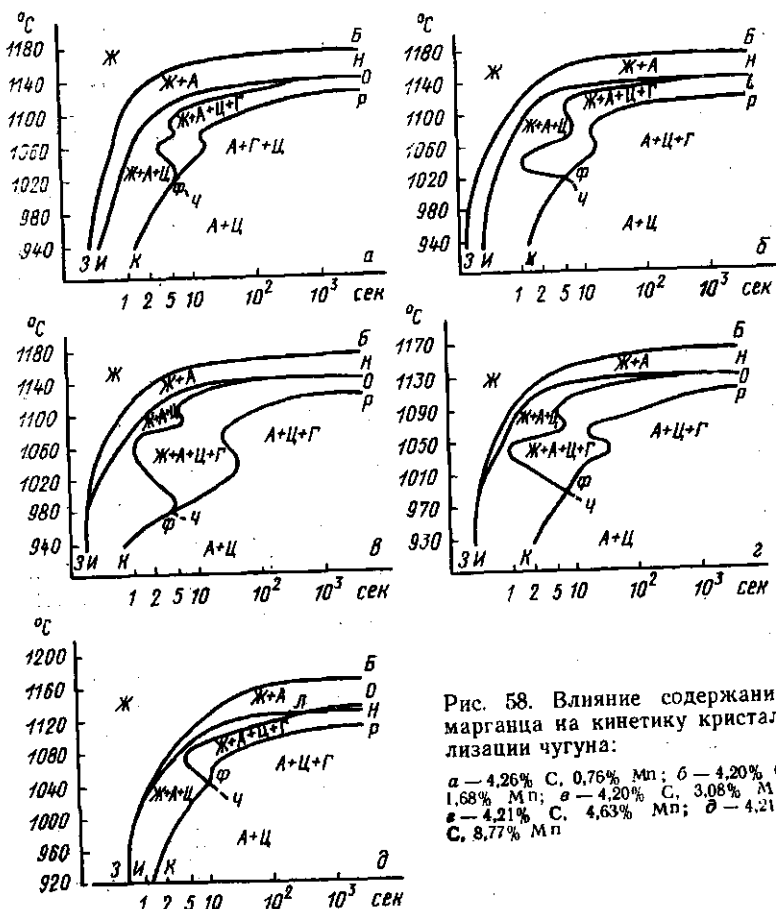


Рис. 58. Влияние содержания марганца на кинетику кристаллизации чугуна:

а — 4,26% С, 0,76% Мп; б — 4,20% С, 1,68% Мп; в — 4,20% С, 3,08% Мп; г — 4,21% С, 4,63% Мп; д — 4,21% С, 8,77% Мп

нита, снижает температурные интервалы эвтектоидного равновесия.

Исследование изотермического распада аустенита в сером чугуне с повышающимся содержанием марганца [10] показало, что уже при 2% марганца температурный интервал $A+Г+Ф$ резко сужается вследствие перекры-

тия его интервалом $A + \psi + \phi$. В соответствии с этим добавка 1—2% марганца способствует образованию перлитной матрицы отливок, повышению твердости и прочности серого чугуна. Характеристики пластичности серого чугуна с повышением содержания марганца снижаются, что связано не только с увеличением количества цементита, но и с легированием феррита.

При больших концентрациях марганца в сером чугуне (5—7%) устойчивость аустенита против перлитного и бейнитного распада возрастает настолько, что при практически используемых скоростях охлаждения формируется мартенситная матрица отливок. При построении диаграмм изотермического распада аустенита в сером чугуне авторы работы [10] не обнаружили продуктов бейнитного превращения при 6% Мп. При повышении содержания марганца до 11—12% температура начала мартенситного превращения опускается ниже комнатной и чугун сохраняет аустенитную матрицу.

При затвердевании чугуна белым 1—2% Мп не оказывают заметного влияния на первичную структуру. Как показано выше, в белом чугуне марганец концентрируется в карбидной фазе. Карбид марганца Mn_3C изоморфен с цементитом Fe_3C и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов. Обычно полагают, что и в высокомарганцевых чугунах карбидная фаза представлена как $(Fe, Mn)_3C$, хотя в работе [83] на основании морфологического анализа колоний карбидо-аустенитной эвтектики высказано предположение о возможности кристаллизации в чугунах, содержащих более 20% Мп, тригонального карбида $(Mn, Fe)_7C_3$. Однако и при меньших содержаниях марганца в первичной структуре отливок из белого чугуна наблюдаются некоторые особенности. Рентгенографические исследования цементита, выделенного из содержащих марганец сталей или чугунов [54, 84], выявили, например, сверхструктурные линии. Это позволяет сделать предположение, что атомы марганца вследствие большего сродства к углероду в первую очередь замещают в цементите те атомы железа, которые находятся на ближайших расстояниях от атомов углерода. Закономерное расположение атомов марганца, связанное с усилением гомеоплярных связей в решетке марганцевого цементита, увеличивает анизотропию скорости роста и свойств его кристаллов. С этим следует

связывать появление структурно свободных пластин цементита в ледебуритных колониях марганцевого чугуна доэвтектического состава. Образование цементитных пластин большой протяженности в структурах конгломератного типа ведет к повышению хрупкости отливок и появлению стекловидного излома. С увеличением линейной скорости роста цементита связано, по-видимому, и своеобразное влияние марганца на отбеливаемость чугуна.

Влияние избытка серы на кристаллизацию серого чугуна следует связывать, как показано в гл. I, с адсорбцией серы на графите. При этом меняется форма графита, кинетика его роста и отбеливаемость чугуна. На диаграммах изотермической кристаллизации линия появления графита значительно сдвигается вправо и вниз уже при малых концентрациях серы (рис. 59), и при содержании серы более 0,2% кристаллизуется только белый чугун. Этот рубеж, естественно, смещается при изменении степени эвтектичности расплава.

В отличие от кинетических диаграмм кристаллизации марганцевого чугуна (см. рис. 58) на диаграм-

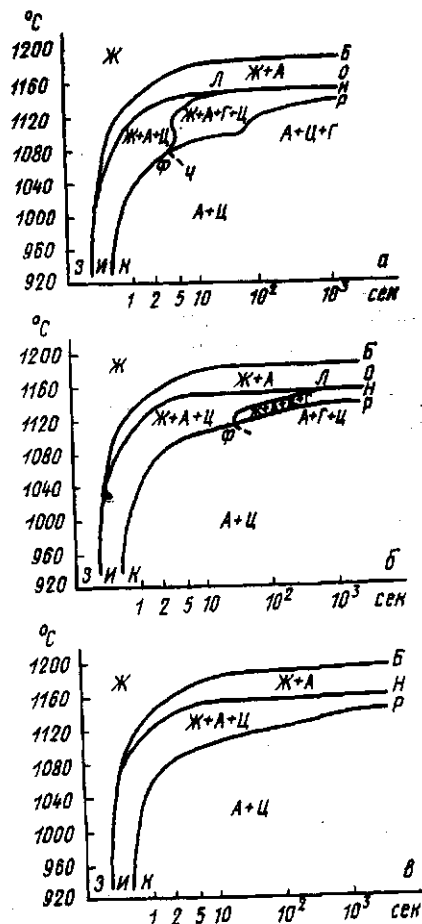


Рис. 59. Влияние содержания серы на кинетику кристаллизации чугуна:

α — 4,23% С, 0,068% S; β — 4,24% С, 0,183% S; β — 4,22% С, 0,356% S

мах кристаллизации сернистого чугуна нижняя температурная граница кристаллизации графита $T_{\text{Фс}}$ с увеличением содержания серы повышается. В связи с этим для сернистых чугунов характерен резкий переход от белой к серой части отливки, т. е. малая толщина переходной зоны.

Применять результаты исследования изотермической кристаллизации сернистых чугунов для оценки влияния серы на отбеливаемость реальных отливок следует с учетом сегрегации серы в условиях медленного охлаждения. В этих условиях жидкий раствор обедняется серой из-за образования сульфидов [85], причем в отсутствие марганца может наблюдаться эмульгирование FeS в расплаве. Повышенная же скорость охлаждения, применяемая, в частности, при построении диаграмм изотермической кристаллизации, препятствует выделению серы из раствора, обеспечивая большую эффективность влияния ее на кристаллизацию графита.

Избыток серы, хотя и способствует формированию перлитной матрицы, может вызвать и ослабление отливок из-за образования по границам зерен легкоплавкой сульфидной эвтектики.

В белом чугуне микроскопически определяемые количества сульфидной эвтектики $A + \text{Fe}_3\text{C} + \text{FeS}$ обнаруживаются при избытке серы ($>0,1\%$). Эвтектика представляет собой сотовый ледебурит с обычной для данной скорости охлаждения дифференцировкой, с диспергированными в нем включениями сульфида. Распространенное мнение о растворении серы в цементите опровергается результатами микроскопического анализа, обнаруживающего в цементите тонкие пленки сульфида, образующиеся в процессе слоистого роста кристаллов.

Следует отметить еще одно специфическое влияние серы на структуру и свойства отливок из модифицированного чугуна. При обработке расплавов модификаторами образуется большое количество сульфидов магния, церия и др. Скопления сульфидов (и окислов) модификаторов, которые выявляются в изломах в виде так называемых черных пятен, значительно ослабляют сечение отливок.

Фосфор содержится во всех промышленных чугунах. Растворимость его в твердых растворах и цементите невелика. В виде фосфида железа он располагается в ко-

лониях легкоплавкой тройной фосфидной эвтектики $A + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$.

На рис. 60 показаны кинетические диаграммы кристаллизации доэвтектического чугуна, содержащего раз-

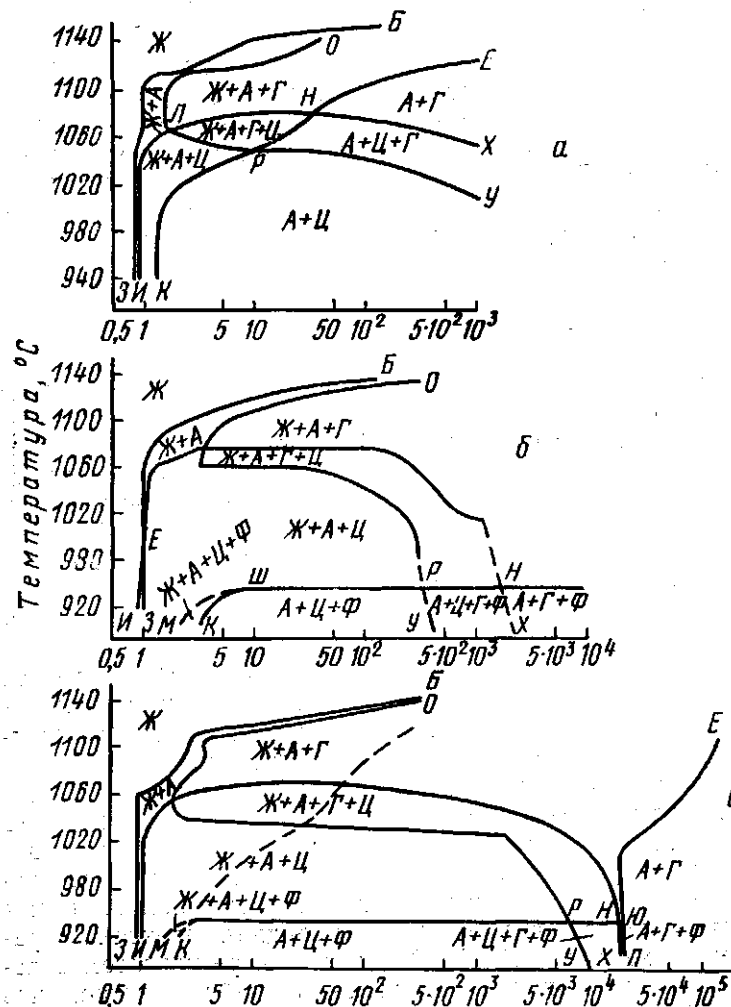


Рис. 60. Влияние содержания фосфора (%) на кинетику кристаллизации чугуна с 3,85% С и 1,35% Si:
а — 0,01; б — 0,49; в — 0,1

ное количество фосфора. При малом содержании его (рис. 60, а) вид диаграммы подобен приведенным ранее диаграммам кристаллизации кремнистого чугуна с аналогичным содержанием кремния. В сплавах с высоким содержанием фосфора (рис. 60, б) выше 1075°C при затвердевании выделяются аустенит и графит, а в интервале $1075\text{—}950^{\circ}\text{C}$ — аустенит, графит и цементит. Выше 950°C полное затвердевание не происходит — в равновесии с кристаллическими фазами остается много жидкости, обогащенной фосфором. Она кристаллизуется ниже 950°C , причем время затвердевания точно установить не удалось, поэтому линия начала кристаллизации фосфидов (МШ на рис. 60, б) показана пунктиром. Графитизация цементита при температурах выше 950°C происходит относительно быстро, что связано, по-видимому, с наличием жидкой фазы.

Затвердевание чугуна с $0,10\% \text{ P}$ (рис. 60, в) при температурах ниже 950°C также приводит к образованию фосфидов, входящих в состав фосфидной эвтектики. Однако при таком содержании фосфора в чугуне фосфид не является стабильной фазой [86]: длительная выдержка приводит не только к графитизации цементита, но и к растворению фосфида. При температурах выше 950°C из-за ликвации фосфора длительно сохраняется неравновесная жидкость, исчезающая лишь после больших выдержек. Поэтому линия полного затвердевания ЕЮ сдвинута вправо. Уменьшение периода полного затвердевания с понижением температуры, при которой осуществляется выдержка, объясняется, по-видимому, большим измельчением участков высокофосфористой жидкости (вследствие увеличения разветвленности дендритов аустенита и изменения величины зерен графито-аустенитной эвтектики), что облегчает их рассасывание. Можно предположить, что с понижением температуры уменьшается и степень ликвации фосфора. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что в медленно затвердевающих серых чугунах любой эвтектичности фосфидная эвтектика образуется уже при $0,05\% \text{ P}$. Это является результатом сильной прямой ликвации фосфора — из табл. 1 видно, что коэффициент ликвации фосфора в аустените серого чугуна отличается от единицы сильнее, чем коэффициент ликвации любого другого элемента. В связи с этим фосфор значительно обогащает последние участки затвердеваю-

щей жидкости. В быстроохлаждаемых чугунах, содержащих до $2,0\text{—}2,5\% \text{ Si}$, в связи с ухудшением условий диффузионного перераспределения элементов в жидкости ликвация фосфора ослабляется и фосфидная эвтектика не образуется даже при $0,15\% \text{ P}$.

При обычном травлении азотной кислотой участки фосфидной эвтектики имеют вид светлых полей (фосфид+карбид), на которых видны сечения аустенитных ветвей (рис. 61, а). Применяя при травлении реактив Му-

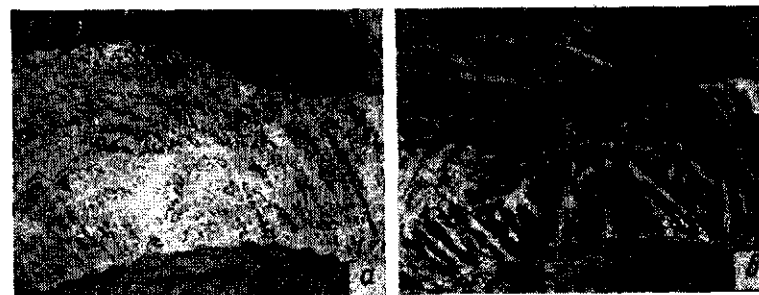


Рис. 61. Участок фосфидной эвтектики при травлении, $\times 500$:
а — HNO_3 ; б — HNO_3 + реактив Мураками

раками, можно убедиться в том, что колонии тройной фосфидной эвтектики состоят из фосфидной матрицы, проросшей ответвлениями цементита и аустенита (рис. 61, б).

Иногда в контакте с фосфидной эвтектикой располагаются пластины графита. Чаше же в эвтектических участках наблюдаются крупные цементитные пластины. Раньше эвтектику с такими пластинами принимали за тройную фосфидную эвтектику, а эвтектику без них считали двойной $\text{A} + \text{Fe}_3\text{P}$. Ошибочность этого представления показана в работе [86]. Это подтверждается также результатами комбинированного травления чугуна (см. рис. 61). Кристаллизация двойной эвтектики возможна в сталях. В чугунах кристаллизуется только тройная эвтектика аустенит+фосфид+графит или аустенит+фосфид+цементит, причем эвтектика с цементитом образуется даже при медленном охлаждении расплавов, содержащих до $2\% \text{ P}$. Наблюдающиеся в участках тройной эвтектики крупные структурно свободные пластины цементита яв-

яются продуктом реакции $J \rightarrow C + A$. Эта реакция происходит в последних изолированных от эвтектического графита участках жидкости, обогащенной углеродом и фосфором, еще до начала образования тройной эвтектики. В сущности мы сталкиваемся с характерным для действия фосфора предотвращением совместного кооперативного роста цементита и аустенита в эвтектической жидкости.

В связи с этим отметим, что фосфор, практически не изменяя строения графито-аустенитных колоний, сильно влияет на первичную структуру белого чугуна. Повышение содержания фосфора способствует раздельной кристаллизации фаз при эвтектическом превращении и образованию конгломератных структур.

На рис. 62, а показана структура тонкостенных (10 мм) отливок из высокофосфористого чугуна эвтектического

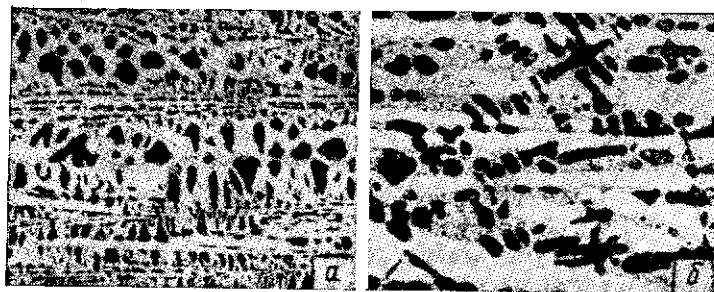


Рис. 62. Влияние содержания фосфора (%) на структуру эвтектического белого чугуна (травление HNO_3 , $\times 200$):
а — 1,0; б — 2,5

состава, кристаллизовавшегося в медных изложницах. Затвердевая в тех же условиях, чугун аналогичного состава, но с 0,5% Р, имел относительно тонкую ледебуритную структуру. Увеличение концентрации фосфора до 1%, привело к погрубению ледебурита. На стыках колоний, разделенных полями фосфидной эвтектики, крупные ветви эвтектического аустенита значительно опережают фронт кристаллизации цементита. Они разрастаются в жидкости, обогащенной фосфором и затвердевающей в последнюю очередь. Фосфидная эвтектика, кристаллизующаяся при таком быстром охлаждении, характеризует-

ся тонким строением и после травления имеет вид серых участков. В достаточно крупных объемах жидкости, разделяющей ледебуритные колонии, образуются структурно свободные дендриты аустенита. В чугуне с 2,5% Р ледебуритные колонии не образуются (рис. 62, б). Кристаллизация происходит путем раздельного независимого роста пластин цементита и аустенитных дендритов. Об этом свидетельствует не только различная ориентация дендритов и пластин, но и взаимное их экранирование. При росте аустенита вдоль поверхности цементитной пластины жидкость между ветвями аустенита обогащается фосфором. Это исключает прорастание цементита, прожилки между ветвями не образуются, и условия для совместного роста фаз не создаются.

Как видно из рис. 62, б, даже при быстром охлаждении в направленно затвердевающих отливках не создается сплошной фронт эвтектической кристаллизации. Между раздельно растущими кристаллами аустенита и цементита существуют сообщающиеся каналы большой протяженности, заполненные богатой фосфором жидкой фазой. Это обуславливает высокую жидкотекучесть фосфористого чугуна и хорошую заполняемость им литейной формы — благоприятные технологические свойства фосфористого чугуна, определяющие его использование при производстве художественного литья.

Влияние фосфора на механические свойства серого чугуна связано с измельчением эвтектического зерна и образованием твердой и хрупкой фосфидной эвтектики. Снижая конструкционную прочность чугуна, включения фосфидной эвтектики могут играть и благоприятную роль, способствуя улучшению антифрикционных свойств.

Влияние водорода, азота и кислорода на процессы структурообразования в чугуне в последние годы интенсивно исследуют. Несмотря на малое содержание этих примесей в чугуне, они сказываются на микроскопической картине и кинетике структурных изменений. Это следует связывать с адсорбцией их графитом и взаимодействием с дефектами матрицы.

Более подробно изучено влияние азота, усиливающего отбеливаемость чугуна и препятствующего выделению графита при эвтектоидном превращении [87]. Водород также усиливает отбеливаемость, однако влияние его на структурные превращения в чугуне, в особенности, проис-

ходящие в твердом состоянии, экспериментально мало изучено. То же следует сказать и о кислороде, снижающем, в отличие от других газообразных примесей, термодинамическую активность углерода в расплаве [88]. Кислород, как указано в гл. I, должен значительно влиять на форму графитных включений, выделяющихся из жидкости. Исследование содержания газов в чугунах, обработанных сфероидизирующими модификаторами, показывает [89], что образование шаровидного графита наблюдается в случае значительного уменьшения концентрации кислорода. Решение дискуссионного вопроса о том, что является фактором, определяющим форму графита: снижение концентрации кислорода или же остаточные количества модификатора, — во многом зависит от знания межфазового и внутрифазового распределения газообразных примесей и чугуна. В отличие от других примесей для газов оно мало изучено.

Влияние легирующих элементов (Cr, Ni, Mo, Cu и др.) на структуру и свойства серого чугуна проявляется в основном в процессе структурных изменений, происходящих в отливках при охлаждении после застывания. Наличие этих элементов мало сказывается на строении графито-аустенитных колоний. Основные результаты их действия заключаются в подавлении превращения $A \rightarrow F + \Phi$, в упрочнении феррита и в измельчении продуктов распада аустенита.

Увеличивая устойчивость аустенита, легирующие элементы позволяют в процессе относительно медленного охлаждения отливок в форме получить тонкодифференцированную перлитную матрицу или же бейнитную и мартенситную. В результате возрастают твердость и прочность чугуна, характеристики пластичности с увеличением степени легирования начинают снижаться. В связи с этим содержание легирующих элементов в конструкционном чугуне обычно находится в пределах, обеспечивающих оптимальное сочетание свойств. Лучшие результаты достигаются при комплексном легировании, позволяющем нейтрализовать нежелательное воздействие отдельных элементов. В качестве примера можно указать на легирование хромом и никелем — элементами, противоположно влияющими на отбеливаемость чугуна, температуры эвтектоидного равновесия, выделение карбидов из твердого раствора. Хромоникелевые чугуны — как серые, так и

белые — наиболее распространенный тип легированных чугунов. Используются также сочетания хрома и молибдена с никелем, хрома и молибдена с никелем и медью, другие сложные варианты комплексного легирования.

Благоприятное влияние легирующих элементов, естественно, сильнее сказывается на свойствах чугунов с шаровидным графитом, так как в этом случае структурные характеристики металлической основы вносят больший вклад в формирование свойств отливки.

Роль легирующих элементов в процессах структурообразования металлической матрицы чугуна оценивается с помощью диаграмм распада аустенита в изотермических условиях или термокинетических диаграмм.

На рис. 63 приведены диаграммы изотермического превращения серых чугунов с 2,5% C; 2,5% Si; 0,83% Mn и 0,5% Mo, содержащих разное количество никеля. При низком содержании никеля устойчивость аустенита мала и необходимо быстрое охлаждение, чтобы предотвратить перлитный распад в районе верхнего выступа. С повышением содержания никеля верхний и нижний выступы на кинетических

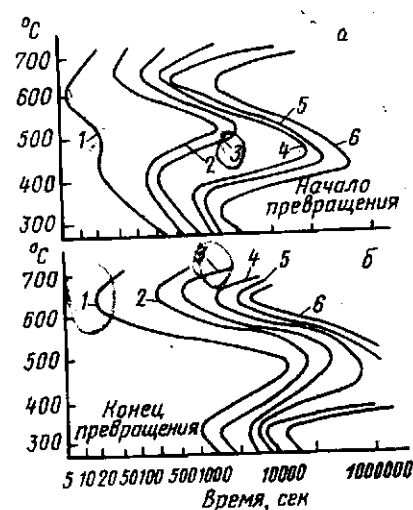


Рис. 63. Влияние никеля на время (а) начала (5%) и (б) конца (95%) распада аустенита в сером чугуне. Содержание никеля, %: 1 — 0,06; 2 — 1,0; 3 — 2,0; 4 — 3,0; 5 — 4,0; 6 — 5,0 [90]

кривых, а также температурная область бейнитной впадины снижаются. Кривые сдвигаются вправо, причем наиболее сильно повышается устойчивость аустенита в районе верхнего выступа. Это способствует промежуточному превращению и позволяет в условиях охлаждения чугуна в литейной форме получать бейнитную структуру матрицы, обеспечивающую большую прочность. По данным работ, опуб-

ликованных в сборнике [91], бейнитная матрица, получаемая в хромоникелевых чугунах с шаровидным графитом при 300°C — изотермической выдержке — обеспечивает повышение σ_b до 1500—1550 Мн/м² (150—155 кг/мм²) при $\delta=2 \div 4\%$.

Диаграммы, подобные приведенным на рис. 63, строят по данным закалочного-микроструктурного анализа, дилатометрических и магнитометрических исследований при аустенитизирующем нагреве образцов чугуна и их последующей изотермической закалке. Поэтому они не отражают всех особенностей распада первородного, образующегося при кристаллизации аустенита. Изучение превращений такого аустенита сопряжено с экспериментальными трудностями, однако оно представляет значительный интерес для разработки методов регулирования процессов структурообразования при охлаждении отливок непосредственно после затвердевания. Первые опыты построения соответствующих кинетических диаграмм выявили повышенную устойчивость первородного аустенита по сравнению с аустенитом вторичного происхождения [11, 65].

В практике изготовления отливок особое место занимает применение хрома, одного из основных легирующих элементов в конструкционных чугунах. Хром широко используют также в качестве регулятора отбеливаемости и стабилизатора карбидной фазы; он увеличивает твердость и износостойкость инструментальных отливок, придает чугуну специфические свойства, высокую окалиностойкость, жаростойкость и теплоустойчивость.

Сопоставление кинетических диаграмм кристаллизации хромистых чугунов близ эвтектического состава (рис. 64) показывает, что увеличение содержания хрома не оказывает заметного влияния на относительное положение линии появления аустенита БЗ, следовательно, хром незначительно влияет на степень эвтектичности чугуна. Температурный интервал выделения графита уменьшается и при концентрациях $>1,92\%$ Cr — графит из расплава не выделяется. Сдвиг линии ОФ вправо свидетельствует о том, что с ростом содержания хрома выделение графита затрудняется. Уместно сопоставить с этим влияние марганца (см. рис. 58), увеличение содержания которого в чугуне не приводит к расширению инкубационного периода появления графита в жидкости.

Рост содержания хрома до 9,5% практически не сказывается на особенностях первичной структуры белого чугуна: строение ледебуритных колоний, их дифференцировка и ячеистость заметно не изменяются. В интервале концентраций 9,5—12% Cr цементито-аустенитная эвтектика $(Fe, Cr)_3C + A$ в первичной структуре чугуна постепенно заменяется эвтектикой $(Cr, Fe)_7C_3 + A$. Переход от цементита $(Fe, Cr)_3C$ к тригональному карбиду $(Cr, Fe)_7C_3$ вызывает изменения в строении эвтектических колоний и сказывается на свойствах белого чугуна.

Подобно тому, как ледебуритная колония образуется на базовом кристалле ведущей фазы — пластине цементита, колония $(Cr, Fe)_7C_3 + A$ формируется на базовом кристалле тригонального карбида, растущего в соответствии с особенностями его кристаллохимической природы в виде гексагональной призмы [2]. Эвтектическая кристаллизация начинается с зарождения и роста аустенитного дендрита на гранях карбидного кристалла. В промежутках между ветвями аустенита прорастают ответвления базового кристалла

карбида. Путем совместного роста ответвлений карбида и аустенита формируется эвтектическая колония, сохраняющая конусовидную форму базового карбидного кри-

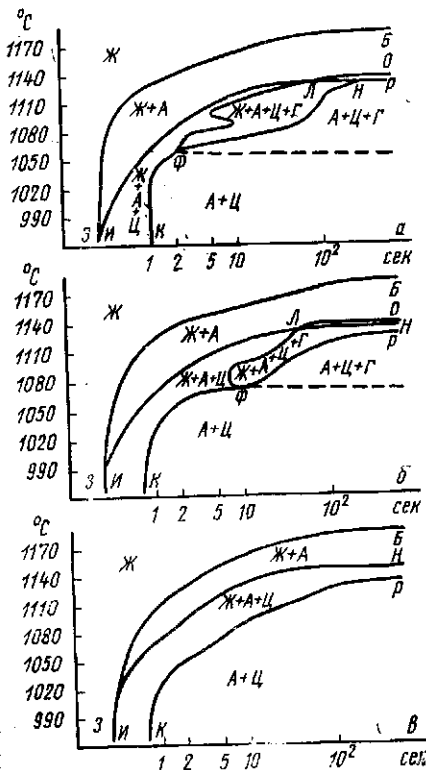


Рис. 64. Влияние содержания хрома на кинетику кристаллизации чугуна:

а — 4,24% Cr, 0,48% C; б — 4,23% Cr, 0,94% C; в — 4,20% Cr, 1,92% C

талла (рис. 65, а). Ведут эвтектическую кристаллизацию торца базового стержня и его ответвления, растущие вдоль тригональной оси.

Таким образом, процесс эвтектической кристаллизации в высокохромистом белом чугуна, как и в нелегиро-

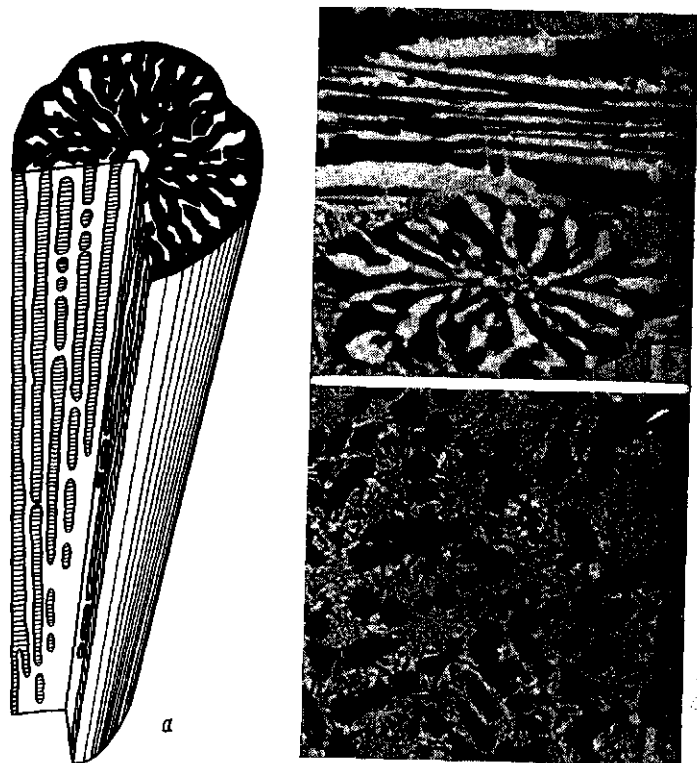


Рис. 65. Модель эвтектической колонии (а), продольный и поперечный разрезы колонии (б, $\times 500$) и общий вид структуры белого чугуна с 3,17% С и 15,5% Сг (в, $\times 100$). Травление HNO_3

ванном или низкохромистом чугуна, представляет собой совместный рост кристаллов двух фаз при ведущей роли карбида. Однако по конструктивным особенностям образующиеся структуры отличаются одна от другой. Как видно из рис. 65, б, в, в высокохромистом чугуна твердый

и хрупкий тригональный карбид разветвлен в пластичной аустенитной матрице. В ледебурите нелегированных и низкохромистых чугунов цементит составляет матрицу колоний, в которой разветвлен кристалл пластичной фазы — аустенита.

Природа матричной фазы эвтектики в значительной мере определяет свойства белого чугуна. Образование таких эвтектик, в которых ведущая карбидная фаза образует матрицу колоний (ледебурит обычного белого чугуна), обуславливает повышенную твердость и хрупкость отливка. Даже при малой степени эвтектичности обычный белый чугун хрупок. Легирование его хромом приводит к повышению прочности и пластичности, но лишь начиная с того момента, когда ледебурит заменяется хромистокарбидной эвтектикой с пластичной матрицей. Так, при содержании хрома от 0 до 9% предел прочности белого чугуна при растяжении составляет $160\text{--}260 \text{ Мн/м}^2$ ($16\text{--}26 \text{ кг/мм}^2$), при изгибе $320\text{--}470 \text{ Мн/м}^2$ ($32\text{--}47 \text{ кг/мм}^2$), стрела прогиба $1,46\text{--}1,68 \text{ мм}$; при содержании хрома 12—14% те же характеристики возрастают: $\sigma_B = 340 \div 450 \text{ Мн/м}^2$ ($34 \div 45 \text{ кг/мм}^2$), $\sigma_K = 720 \div 770 \text{ Мн/м}^2$ ($72 \div 77 \text{ кг/мм}^2$), $f_{300} = 2,28 \div 3,32 \text{ мм}$.

Более значительное улучшение конструктивных свойств белого чугуна, связанное с изменением первичной структуры, наблюдается при легировании белого чугуна ванадием. Разработке новых типов ванадиевых чугунов в последние годы уделяется большое внимание [92, 93].

Ванадий характеризуется большим сродством к углероду и образует высокоустойчивый карбид VC, плавящийся примерно при 2800°C .

В работе [94] при обсуждении влияния различных элементов на структуру белого чугуна V, Ti и Cr объединены в одну группу, представители которой способствуют образованию нормального ледебурита и, в противоположность P, S и Te, подавляют склонность к раздельной кристаллизации цементита и аустенита. Такое группирование элементов, будучи формально правильным, приводит к ошибкам при попытке отождествить механизм их влияния на процессы структурообразования, поскольку различное поведение элементов при кристаллизации может привести к одинаковым конечным результатам.

Ванадий, как и хром, влияет на морфологию цементито-аустенитных колоний. Однако увеличение содержания хрома не сказывается на особенностях роста цементита (а следовательно, и ледебурита) потому, что хром успешно замещает железо в решетке цементита в широком

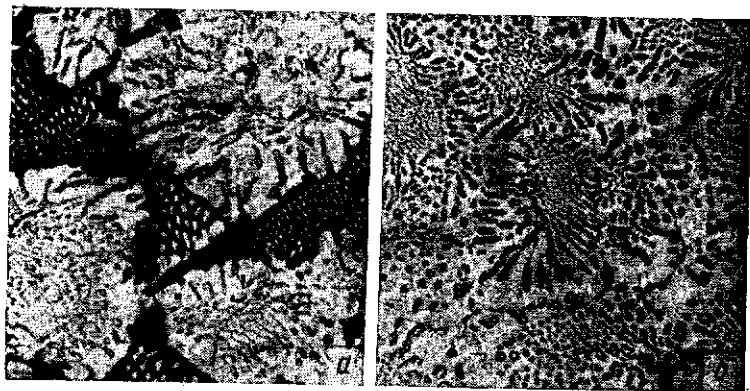


Рис. 66. Структура эвтектического белого чугуна, содержащего ванадий, %:
а — 7,03; б — 9,95. Травление пикратом натрия, $\times 100$

интервале концентраций. Ванадий же, напротив, не входит в решетку цементита в заметном количестве, а образует собственный более тугоплавкий карбид и, следовательно, не участвует в формировании цементита и ледебурита.

На рис. 66 приведены структуры белого чугуна с различным содержанием ванадия, иллюстрирующие морфологические различия эвтектик $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{C} + \text{A}$ и $\text{VC} + \text{A}$. В первой аустенит заключен в цементите. Вторая состоит из пластичной основы, армированной высокотвердым карбидом. В связи с этим ванадиевый белый чугун характеризуется высокой прочностью и пластичностью ($\delta \approx 8\%$).

Глава IV КОВКИЕ ЧУГУНЫ

Ковкие чугуны являются доэвтектическими $\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ сплавами, содержащими $\sim 1\%$ Si. Сначала отливки имеют строение белого чугуна. В зависимости от условий кристаллизации эвтектическая составляющая имеет вид либо грубого конгломерата фаз, либо сотового или пластинчатого ледебурита. Эти структуры встречаются и в одной отливке, если разные участки ее кристаллизуются при различных переохлаждениях.

Цементитную эвтектику затем устраняют при помощи графитизирующего отжига.

Рассмотрим процессы структурообразования при полном графитизирующем отжиге (рис. 67), позволяющем получать наиболее распространенный сейчас феррито-графитный ковкий чугун. В этом случае отжиг включает в себя пять этапов: нагрев (БВ), первую стадию графитизации (ВД), промежуточную стадию (ДЕ), вторую стадию графитизации (ЕЖ), охлаждение до комнатной температуре (ЖЗ).

Основное структурное изменение белого чугуна, происходящее при нагреве, — аустенитизация ($\text{C} + \text{П} \rightarrow \text{C} + \text{A}$). При медленном нагреве она осуществляется приблизительно в интервале температур метастабильного эвтектоидного равновесия (A_1^{M}). Аустенитизация начинается после некоторого перегрева чугуна выше нижней границы A_1^{M} интервала, когда феррит пересыщается углеродом. С этого момента становится термодинамически возможным переход $\alpha \rightarrow \gamma$. Обычно он начинается на поверхностях контакта феррита с перлитным цементитом. Аустенит, однако, появляется не одновременно по всему объему перлита. Вначале аустенитизируются участки перлита, залегающие во внутренней зоне дендритных ветвей, которая из-за первичной ликвации является малокремнистой. Перлит периферийных зон ветвей с повы-

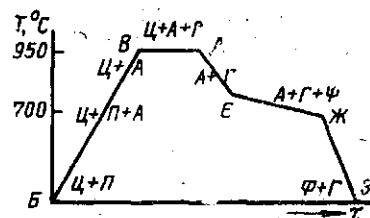


Рис. 67. Схематический график отжига чугуна

шенным содержанием кремния аустенитизируется в последнюю очередь при более высоких температурах.

По мере $\alpha \rightarrow \gamma$ -трансформации происходит растворение перлитного цементита, обычно несколько запаздывающее. При температурах выше верхней границы эвтектоидного A_1 интервала перлит полностью переходит в аустенит, который при дальнейшем нагреве обогащается углеродом уже в результате растворения вторичного цементита. На указанном этапе происходит и выравнивание состава аустенита по кремнию и углероду, поскольку переход перлита в аустенит может произойти без перераспределения кремния между участками аустенита, полученного из высококремнистого феррита и из малокремнистого цементита. Эта неоднородность аустенита выявляется при тепловом травлении в виде «призраков» перлита (рис. 68). Полоски малокремнисто-



Рис. 68. «Призраки» перлитной структуры. Тепловое травление; $\times 700$

го аустенита (после закалки—мартенсита) травятся иначе, чем высококремнистого, и под микроскопом выявляются участки со строением перлита, хотя в действительности перлита нет.

Таким образом, при медленном нагреве до температур первой стадии происходит растворение вторичного цементита и выравнивание состава аустенита.

ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ ГРАФИТА

Образование зародышей графита происходит и при нагреве белого чугуна, хотя металлографически графит легко выявляется лишь после начала первой стадии.

Рассмотрим детально процесс зарождения графита, что является важнейшей проблемой металлографии ковкого чугуна.

Наиболее легко зарождается графит на внешней поверхности образцов. Поверхностная графитизация не требует удаления малоподвижных атомов матрицы (Fe, Si, Mn и др.) и не связана с созданием значительных напряжений [96]. Выделение графита на поверхности происходит при нагреве в вакууме и в инертных средах. Если же чугун отжигается в обезуглероживающей среде, поверхностная графитизация предотвращается, поскольку углерод переходит в газовую фазу.

За то время, за которое графитизация на поверхности заходит далеко и может завершиться, внутри отливок она и не начинается. Трудности зарождения графита внутри отливок встречаются, однако лишь при отсутствии нарушений сплошности. Если же исходный белый чугун имеет микротрещины и микропоры, то графитизация быстро развязывается и внутри отливок. Она начинается в микронесплошностях так же легко, как и на внешней поверхности, поскольку и здесь первоначальное образование графита не связано с удалением атомов матрицы и с появлением значительных напряжений.

Микropористость может быть различного происхождения: закалочного, диффузионного, деформационного, радиационного, усадочного и т. п. Очень эффективна предварительная закалка белого чугуна, при которой во время мартенситного превращения образуются многочисленные микротрещины [97—99]. Большинство из них являются волосными и щелевидными, размещающимися поперек и вдоль пластин мартенсита и в месте их стыка (рис. 69, а). Точно такую же форму приобретают образующиеся в трещинах включения графита (рис. 69, в). Аналогичный результат получен французскими исследователями [100]. В их образцах с микротрещинами выделение графита начиналось практически безынкубационно, а в образцах без трещин — лишь после четырехчасового инкубационного периода.

Иногда влияние закалки на графитизацию связывают с карбидными превращениями, происходящими при нагреве предварительно закаленных сплавов [101, 102]. Это предположение можно проверить экспериментально. Если обычную закалку заменить изотермической, то микротрещины не образуются. Карбидные же превращения при последующем нагреве происходят так же, как и в обычно закаленной стали. В работах [99, 100] показано,

что изотермическая закалка без образования микротрещин малоэффективна при последующей графитизации, хотя нагрев и вызывает карбидные превращения.

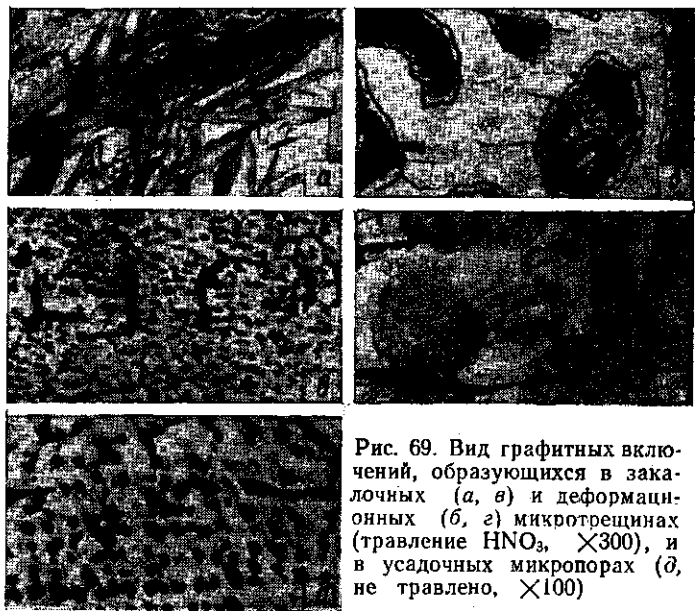


Рис. 69. Вид графитных включений, образующихся в закалочных (а, в) и деформационных (б, г) микротрещинах (травление HNO_3 , $\times 300$), и в усадочных микропорах (д, не травлено, $\times 100$)

Справедливость модели закалочных трещин проверяли для сталей также путем исследования эффекта ослабления влияния предварительной закалки при высокотемпературных выдержках в однофазной аустенитной области и эффекта устранения несплошностей путем горячей деформации [99]. Экспериментально установлено, что каталитический эффект предварительной закалки ослабляется по мере ликвидации закалочных трещин.

Таким образом, главную роль при графитизации играют микротрещины. Карбидные превращения имеют второстепенное значение. Второстепенную роль играет и увеличение дисперсности карбидов, образующихся при нагреве предварительно закаленных сплавов [99].

Вторым эффективным методом создания микронарушений сплошности является предварительная холодная деформация. И для этого случая показано [99, 103], что

местами легкого выделения графита являются микротрещины (рис. 69, б, г).

Эффективность предварительной деформации иногда также связывают с карбидными превращениями. Однако металлографические наблюдения свидетельствуют о прямой связи выделений графита с деформационными трещинами. Исследование их заживления при высокотемпературных выдержках и горячей деформации сталей также подтверждает эту связь [99].

Большую роль при выделении графита могут играть микропоры усадочного происхождения [99, 104]. При недостаточном питании между ветвями первичного аустенита и эвтектической составляющей образуются тонкие усадочные щели. При отжиге в них легко выделяется графит в виде строчечных включений, неблагоприятно влияющих на свойства (рис. 69, д).

Важным источником микропор, катализирующих графитообразование, является диффузионное перераспределение примесей (в первую очередь кремния) при нагреве [105]. Образование диффузионных пор, как известно, наблюдается в системах компонентов с разной диффузионной подвижностью [106, 107]. Более подвижные атомы диффундируют быстрее. Области, из которых они уходят, пересыщаются вакансиями, и здесь растут поры. В белом чугуе подобная ситуация создается при нагреве, когда происходит растворение цементита и часть его трансформируется в раствор (аустенит или феррит). При наличии кремния твердый раствор становится химически неоднородным: та его часть, которая образовалась из цементита, содержит меньше кремния. Вследствие этого кремний диффундирует из одних участков в другие. Области, обедняющиеся кремнием, пересыщаются вакансиями, и здесь растут микропоры. Появляются они обычно на исходной поверхности контакта цементита с твердым раствором, где в начале растворения создается наибольший перепад концентрации кремния. Образующиеся здесь микропоры заполняются затем углеродом, который поступает из твердого раствора, и таким образом возникает графит. Микроскопическое исследование сплавов в начале графитизации показывает, что, как правило, графитные включения действительно располагаются на исходных межфазных А/Ц и Ф/Ц поверхностях. Встречаются они и в твердом растворе, а в цементите их обычно нет.

Повреждения матрицы, способные катализировать графитизацию, создаются и при облучении сплавов частицами с высокой энергией [108, 109]. В этом случае также обнаруживаются нарушения сплошности [110].

Катализаторами при графитизации могут быть и неметаллические включения — графит обнаруживали у включений сернистого марганца [111], сернистого железа [112], глинозема [113].

Каталитическую роль включений при зарождении графита обычно связывают с их подкладочным действием. С этим трудно согласиться. Сравнение структур графита и включений, встречающихся в чугунах, указывает на меньшее их сходство, чем для структур графита и матрицы. Это объясняется тем, что аустенит и феррит могут оказывать гораздо большее, чем неметаллические включения, подкладочное действие при формировании графитных сеток потому, что на многих плоскостях этих фаз размещение междоузлий очень близко к размещению атомов углерода в базисной плоскости графита [99]. Для сопряжения сеток графита с междоузлиями, например в плоскости октаэдра аустенита, потребуются изменения межатомных расстояний всего лишь на 2,1%. Для феррита (в плоскости ромбического додекаэдра) нужны деформации в 4%. Для сопряжения же графитных сеток с неметаллическими включениями потребуются деформации примерно 8—12%. Однако формирование графита в непосредственной близости от включений совсем и не свидетельствует о подкладочном действии их. Эффективность включений обусловлена, как правило, образованием при нагревах и охлаждениях нарушений сплошности или концентрацией дислокаций и вакансий на границе их с матрицей. В работе [114] сопоставлены коэффициенты термического расширения железа и некоторых неметаллических фаз:

	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	TiC	SiC
$\alpha 10^6 \text{ град}^{-1}$	15—23	2,0	8,8	9,0	7,4	4,8	5,2

Коэффициенты термического расширения неметаллических включений гораздо меньше, чем железа, и при нагреве чугуна на границе их с матрицей могут возникать разрывы. Их удалось зафиксировать при нагреве чугуна до 1000—1100°C в вакуумированной серебряной ванне [114]. Серебро проникало в выходящие на поверхность

образца поры, возникавшие на стыке сульфидов с матрицей.

Причинами разрушения контакта между матрицей и включениями могут быть и частичное растворение неметаллической фазы и различие парциальных коэффициентов диффузии и самодиффузии [115]. Если полости не заполняются газами, препятствующими выделению графита, и не появляются пленки примесей (например, меди), создающие барьеры для перехода углерода, то формирование здесь графита облегчено, даже если включения не обладают подкладочным эффектом. В условиях выделения графита из матрицы в полость между нею и включением роль подкладки способны с большим успехом выполнять аустенит и феррит. Таким образом, эффективность включений как катализаторов графитообразования обусловлена прежде всего созданием разрывов.

С подкладочным действием включений SiO₂ связывают и влияние окислительной среды на образование центров графитизации. В работе [116] показано, что предварительная выдержка образцов в окислительных условиях приводит к созданию при отжиге наружной зоны усиленного зарождения графита. Легкость зарождения здесь графита объясняется подкладочным влиянием дисперсных частиц кремнезема, образующихся в наружной зоне в результате внутреннего окисления. Оснований для такого предположения у авторов, однако, нет. Частиц кремнезема при помощи электронного микроскопа не было обнаружено. В связи с этим в работе [116] принимается, что эти частицы имеют субмикроскопические размеры. Если, однако, учесть создающиеся при поверхностном окислении градиенты концентрации кремния в твердом растворе, то уже одна диффузия кремния в наружной зоне способна привести к формированию диффузионных пор, которые сами по себе катализируют образование графита эффективнее, чем частицы кремнезема. Да и при формировании этих частиц облегчение зарождения графита следует связывать не с подкладочным их действием, а с образованием около них несплошностей диффузионного (из-за появления сверхравновесных вакансий при диффузии кремния к местам выделения SiO₂) или иного происхождения (из-за различий коэффициентов термического расширения матрицы и SiO₂ и в результате концентрации напряжений).

В условиях окисления формирование внутренних пор в железных сплавах под слоем окалины может быть и не связано с кремнием. Благодаря существованию при окислении потока атомов железа к поверхности, наружная зона пересыщается вакансиями и здесь обнаруживаются поры [117—120]. В зоне, в которой они имеют микроскопические масштабы, при последующем отжиге легко начинается выделение графита, что и установлено экспериментально.

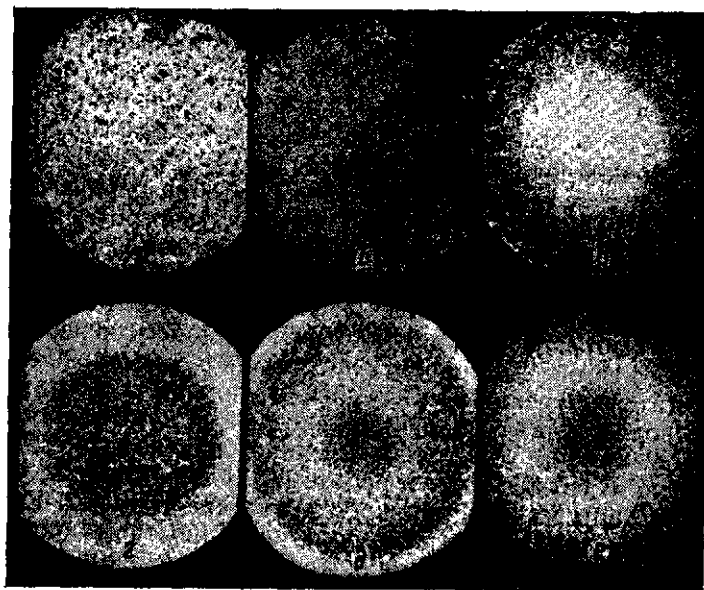


Рис. 70. Изменение числа и распределения включений графита в образцах одного и того же чугуна, отожженных после различных предварительных обработок:

а — без обработки; б — 350°C , 8 ч; в — 350°C , 2 ч; г — 800°C , 45 мин + 350°C , 6 ч; д — 800°C , 20 мин + 350°C , 1 ч + 800°C , 30 мин + 350°C , 90 мин; е — 350°C , 1 ч + 700°C , 30 мин + 350°C , 1 ч

Большое влияние на графитизацию белого чугуна оказывает предварительная низкотемпературная выдержка (или медленный нагрев). На рис. 70 показаны сечения цилиндрических отливок диаметром 20 мм из промышленного белого чугуна после графитизирующего отжига при 950°C . В первом случае (а) предварительная обработка

отсутствовала. Во втором (б) — отливку перед отжигом выдерживали 8 ч при 350°C . Из сопоставления структур видно, что низкотемпературная обработка резко увеличила число центров графитизации.

Предварительная обработка позволяет варьировать и распределение центров графитизации по сечению отливки. На рис. 70, в показана отливка, подвергнутая после 2-ч нагрева при 300°C отжигу. В этом случае в наружной зоне образовалось много центров графитизации, а во внутренней — очень мало. После нагрева при 800°C 45 мин и при 350°C 6 ч наружная зона не графитизировалась при 950°C , а внутри образовалось много графитных включений (рис. 70, г). На рис. 70, д показан образец до отжига, нагревавшийся при 800°C 20 мин + при 350°C 60 мин + при 800°C 30 мин + 350°C 90 мин. В этом случае после графитизирующего отжига снаружи наблюдалась зона с малым числом центров графитизации, за ней зона с большим числом центров графитизации, затем снова зона с малым числом и, наконец, в центре область с большим числом графитных включений. После обработки при 350°C 60 мин + при 700°C 30 мин + при 350°C 60 мин наружная зона и сердцевина содержали много центров графитизации, а промежуточная зона мало (рис. 70, е).

Детальный механизм влияния этих обработок еще не установлен. По предварительным данным, он связан с формированием микронесплошностей путем агрегации избыточных вакансий, полученных в результате охлаждения и перераспределения примесей. В образовании микрополостей при низких температурах и в изменении их эффективности велика роль водорода [121]. Меняя его содержание и условия удаления, можно широко варьировать число и распределение микронесплошностей, а следовательно, число и распределение графитных включений.

Из приведенных выше экспериментальных данных закономерен вывод о первостепенном значении нарушений сплошности для начальных этапов графитизации. Выделение графита на поверхности пор и трещинок начинается легко, практически безинкубационно. Удельный объем чугуна при этом уменьшается [122]. В чугунах, не содержащих пор и трещинок, удельный объем увеличивается с началом выделения графита.

Чем же объясняется большая эффективность нарушений сплошности в начале графитизации?

Прежде всего, по-видимому, тем, что при создании полостей заблаговременно преодолевается узкое звено процесса формирования графита — удаление малоподвижных атомов матрицы из мест, в которых он зарождается и растет. По расчетным данным, гомогенное зарождение графита в железных сплавах практически исключено [123]. Упругая составляющая прироста термодинамического потенциала при образовании зародыша графита настолько велика, что встречающиеся пересыщения недостаточны для гомогенного зарождения. Эта невозможность не является спецификой железных сплавов. Она характерна для всех фазовых превращений, происходящих в твердом состоянии с большим увеличением объема [124, 125].

При гетерогенном зарождении, как известно, могут играть роль разные дефекты: дислокации, субграницы, высокоугловые границы, несплошности, характеризующиеся избытком энергии. Если они оказываются в зоне зародыша, энергия, необходимая для его образования, уменьшается на величину энергии дефекта. С линейными и поверхностными дефектами типа субграниц и границ кристаллов связан сравнительно небольшой избыток энергии и поэтому они эффективны лишь при значительных пересыщениях. Формирование же графита при отжиге белых чугунов обычно происходит при небольших пересыщениях. Расчеты показывают [123], что в этих условиях линейные и поверхностные дефекты малоэффективны: при образовании графитного зародыша, например, на дислокации, критические размеры всего на 2—3% меньше, чем в бездефектном участке, а при зарождении на межфазной Φ/Ψ границе — на 4—5%. Лишь при зарождении в полостях, характеризующихся большой избыточной энергией, возможно формирование графита при малых пересыщениях. Эффективность полостей зависит и от их формы. Наиболее удобным местом для зарождения графита являются края тонких трещинок и незахлопнувшихся дисковидных скоплений вакансий.

РОСТ ГРАФИТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

Рост графитных включений во время первой стадии отжига осуществляется за счет цементита. Температура первой стадии графитизации находится в пределах 940—

1000°C. В результате выдержки аустенито-цементитная структура белого чугуна заменяется аустенито-графитной структурой ковкого чугуна.

Рассмотрим, как это происходит.

При появлении в белом чугуне центров графитизации метастабильное равновесие цементита и аустенита состава X_δ нарушается (рис. 71). Аустенит на поверхности A/Γ приобретает состав соответствующий X_δ и химический потенциал углерода в нем снижается до значения $\mu_{A\Gamma}^C$, тогда как на поверхности A/Ψ он выше и равен $\mu_{A\Psi}^C$. Благодаря появлению перепада химического потенциала $\Delta\mu_A^C = \mu_{A\Psi}^C - \mu_{A\Gamma}^C$ начинается диффузионный перенос углерода от A/Ψ к A/Γ поверхности и аустенит выводится из равновесия с обеими высокоуглеродистыми фазами. У поверхности A/Ψ он становится ненасыщенным углеродом, что приводит к растворению цементита. У поверхности A/Γ аустенит пересыщается поступающим сюда углеродом и здесь поддерживается термодинамическая возможность выделения графита. После достаточно длительной выдержки цементит устраняется и весь избыточный углерод (сверх предела растворимости X_δ) приобретает вид графита. Термодинамический

потенциал чугуна при этом снижается на ΔZ (см. рис. 71). Величина ΔZ по усредненным данным для температур 940—1000°C составляет ~ 1000 Дж/моль [126]. Этот выигрыш термодинамического потенциала и является движущей силой первой стадии графитизации.

Как видно из схемы (рис. 71), в аустените создается и неравенство химического потенциала железа. У поверхности A/Γ он выше, чем у поверхности A/Ψ ($\mu_{A\Gamma}^{Fe} > \mu_{A\Psi}^{Fe}$), и поэтому в процессе выделения графита сущест-

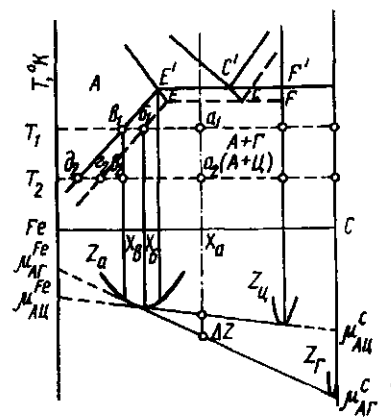


Рис. 71. Участок диаграммы состояния Fe—C сплавов и кривые термодинамического потенциала фаз при T_1

вует передвижение атомов железа, в результате которого в матрице высвобождается пространство, необходимое для роста графита. Этот не всегда учитываемый процесс эвакуации атомов матрицы от фронта выделения графита существенно влияет на кинетику и морфологию графитообразования. Для промышленных ковких чугунов обычно он контролирует скорость роста графитных включений, а не диффузия углерода [126]. Это подтверждается тем, что факторы, ускоряющие графитизацию железных сплавов, часто замедляют диффузию углерода. К сильному ускорению графитизации приводит, например, предварительная холодная деформация. В то же время из-за увеличения числа дислокаций и вакансий, играющих роль ловушек для атомов углерода, скорость диффузии углерода уменьшается [127]. Замедляется диффузия углерода и с повышением содержания кремния [128], в то время как скорость графитизации увеличивается.

Детальный механизм отвода атомов матрицы от растущего графитного включения до сих пор не установлен. Большую роль, по-видимому, играет приток вакансий к поверхности матрица — графит, в результате чего атомы железа получают возможность отступать от фронта выделения графита, а атомы углерода возможность пристраиваться к решетке графита. Концентрация вакансий в матрице при этом поддерживается в результате генерации на дислокациях, границах, субграницах и внешней поверхности. Источником вакансий является и цементит, так как при трансформации его в аустенит происходит сокращение объема.

Важную роль при эвакуации атомов матрицы должны играть и перемещения дислокаций (переползание и скольжение). В целом механизм отвода атомов матрицы от графитных включений определяют и как ползучесть. Диффузионная ее составляющая (роль которой увеличивается с повышением температуры) представляет собой диффузию вакансий от мест их генерации к местам выделения графита. Дислокационная составляющая ползучести (ее роль увеличивается с понижением температуры) представляет собой разблокировку дислокаций путем переползания и скольжение их под влиянием имеющихся в матрице напряжений. Скорость ползучести в обоих случаях контролируется самодиффузией атомов железа в матрице, поскольку диффузия вакансий и пере-

ползание дислокаций непосредственно связаны с тепловыми перескоками атомов железа в решетке. Данных об относительной роли диффузионной и дислокационной ползучести при разных температурах графитизирующего отжига пока нет.

Форма графитных включений, образующихся в ковких чугунах во время первой стадии отжига, варьирует в широких пределах — от сильно разветвленной до шаровидной. В общем она определяется соотношением скоростей роста графита в разных направлениях матрицы, что связано со степенью равномерности отвода атомов матрицы и притока атомов углерода к поверхности графитных включений. В обычных промышленных чугунах при температурах первой стадии 940—1000°C растут, как правило, разветвленные включения графита (рис. 72,а).

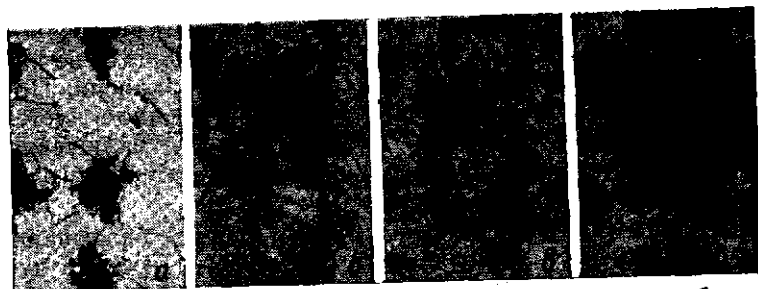


Рис. 72. Структура ферритного ковкого чугуна (а, $\times 100$) и вид включений углерода отжига, полученных при температурах °C: б — 1100, в — 1000, г — 900. Травление HNO_3 , $\times 200$

Центры графитизации, находящиеся в аустените и на межфазной поверхности А/Ц, разрастаются вдоль границ и субграниц и здесь формируются ответвления. В цементит графит практически не растет. Мало растет он (особенно при низких температурах) и в сторону низкокремнистого аустенита, получающегося из цементита. При росте графит обходит эти участки и разветвленность усиливается. Степень разветвленности графитных включений зависит от температуры первой стадии и химического состава чугуна. Чем ниже эта температура, тем меньше разветвляются включения (рис. 72,б—г). Роль границ и субграниц как мест предпочтительного роста графита

ослабляется с понижением температуры и включения графита получают все более компактными. Это связано, по-видимому, с концентрацией примесей на границах и субграницах, что дезактивирует их как места генерации вакансий. При высоких же температурах примеси уходят в глубь зерен, и эффективность границ как источников вакансий восстанавливается. Влияние температуры зависит от содержания кремния в отливке. При уменьшении его концентрации усиливается тенденция к компактности графитных включений [2].

На форму включений сильно влияют марганец и сера. Если вся сера связывается в сульфиды марганца ($Mn/S \geq 2$), формируется разветвленный графит. Если сера связывается лишь частично ($Mn/S < 2$), границы и субграницы матрицы утрачивают значение мест преимущественного роста графита, ответвления не образуются, включения приобретают компактную и близкую к шаровидной форму. Сера, адсорбируясь на границах, по-видимому, дезактивирует их как источники вакансий. Поскольку, однако, графит растет преимущественно в аустенит, а в сторону цементита почти не растет, включения приобретают вид не полных шаров, а «ущербных» (рис. 73,а).

Большое влияние на вид графита отжига оказывают и модификаторы, используемые при получении серых чугунов с шаровидным графитом. Они и при добавке к белым чугунам способствуют получению при отжиге компактного графита. В этом случае, однако, получаются не сферокристаллы, как при затвердевании модифицированных серых чугунов, а «ущербные» шаровидные включения, поскольку графит отжига в сторону цементита и полученного из него аустенита не растет (см. рис. 73,а).

Полные шаровидные включения углерода были получены в лабораторных Fe—C—Si сплавах высокой чистоты, содержащих $<1\%$ Si [129]. В этих сплавах, в отличие от промышленных, скорости роста графита в аустенит и цементит были близки (рис. 73,б).

В момент завершения первой стадии графитизации аустенитная матрица ковких чугунов обычно химически неоднородна. Исходный аустенит чугуна, полученный из перлита, высококремнистый. Аустенит же, образовавшийся во время первой стадии из эвтектического и вторичного цементита, малокремнистый. Если в момент за-

вершения первой стадии резко охладить чугун и перевести аустенит в мартенсит, то неоднородность матрицы по кремнию можно выявить пикратом натрия или тепловым

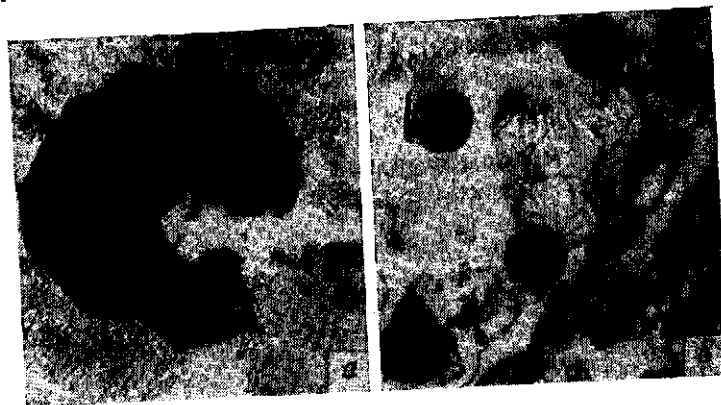


Рис. 73. Графитные включения в магниевом ковком (а, $\times 500$) и высокочистом ковком (б, $\times 1200$) чугунах. Травление HNO_3

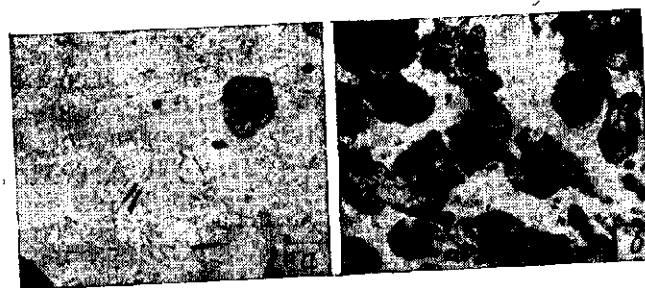


Рис. 74. Один и тот же участок графитизированного чугуна после травления HNO_3 (а) и пикратом натрия (б), $\times 300$

травлением. В этом случае в структуре матрицы появляются «призраки» эвтектического цементита (рис. 74). Дополнительная выдержка ковкого чугуна после завершения первой стадии будет способствовать выравниванию концентрации кремния в матрице. При достаточной длительности можно полностью гомогенизировать аустенит, что будет способствовать повышению вязкости отливок.

При охлаждении ковкого чугуна от температур первой стадии по мере выделения вторичного графита аустенит обедняется углеродом, приближаясь к эвтектоидному составу X_S .

Начиная с этого момента охлаждение ковкого чугуна (см. рис. 67) замедляют (на интервал $750-720^\circ\text{C}$ тратят от 9 до 11 ч). При таком охлаждении обеспечивается вторая стадия графитизации и матрица ферритизируется.

ФОРМИРОВАНИЕ МАТРИЦЫ КОВКИХ ЧУГУНОВ

Формирование матрицы ковких чугунов может происходить двумя путями — путем прямого эвтектоидного распада аустенита на графит и феррит ($A \rightarrow \Gamma + \Phi$) и путем графитизации перлитного цементита ($\Pi \rightarrow \Phi + \Gamma$) после эвтектоидного распада $A \rightarrow \Pi + \Phi$.

Пользуясь диаграммой изотермических превращений для ковкого чугуна, рассмотрим механизмы второй стадии графитизации. Диаграмма, по данным [130, 131], для чугуна с 2,90% C, 0,88% Si, 0,36% Mn и 0,09% S показана на рис. 75.

При малых переохлаждениях при температурах выше 720°C вторая стадия протекает по механизму $A \rightarrow \Phi + \Gamma$.

Выделение эвтектоидного графита начинается безынукационно на поверхности имеющихся в аустените включений графита, образовавшихся во время первой и промежуточной стадий отжига. Это происходит в течение отрезков времени, ограниченных осью ординат и кривой ОД. Затем (при достижении линии ОД) в аустенитной матрице появляется феррит и, начиная с этого момента, графит и феррит выделяются одновременно. При

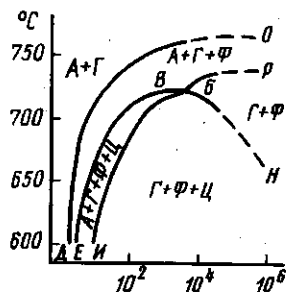


Рис. 75. Диаграмма изотермических превращений для ковкого чугуна

малых переохлаждениях (интервал T_0-T_P) феррит зарождается предпочтительно на границах зерен аустенита, а не на поверхности A/Γ (рис. 76,а). При температурах интервала T_P-T_B , когда

возможно полное превращение аустенита, феррит зарождается и на поверхности A/Γ (рис. 76,б). При эвтектоидном распаде графит продолжает наслаиваться на имеющихся включениях, а феррит растет сначала предпочтительно в высококремнистых участках аустенита, а затем и в низкокремнистых.

К концу второй стадии аустенит исчезает, матрица полностью ферритизируется (рис. 72, а). Эвтектоидная



Рис. 76. Начальные этапы второй стадии графитизации. Травление HNO_3 , $\times 500$

реакция $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ протекает при отжиге двумя путями — нормально и абnormally. Как указывалось выше, при нормальном эвтектоидном распаде сохраняется контакт аустенита с обеими выделяющимися фазами — графитом и ферритом. Участки структуры с наличием такого контакта можно обнаружить на протяжении почти всей второй стадии (см. рис. 76,а). В этих участках аустенит, находящийся между поверхностями A/Γ и A/Φ , химически неоднороден. У поверхности A/Γ он беднее углеродом, чем у A/Φ (см. рис. 24). Перепад концентраций в аустените $\Delta X = X_\alpha - X_\delta$. Диффузионный перенос углерода от поверхности A/Φ к поверхности A/Γ обеспечивает здесь нормальный ход эвтектоидного распада. Аустенит вблизи поверхности A/Γ поддерживается в пересыщенном углеродом состоянии и способен выделять графит. Вблизи поверхности A/Φ он пересыщен железом и выделяет феррит. В тех участках, в которых графит изолируется от аустенита оболочкой феррита, происходит абнормальное эвтектоидное превращение (см. рис. 76,б). Здесь важен перепад концентраций углерода в феррите (см. рис. 24).

У поверхности Φ/Γ феррит содержит $\sim X_a$ углерода, а у поверхности $\Phi/A—X_s$. Перепад $\Delta X = X_s - X_a$ обеспечивает появление диффузионного потока углерода в феррите от поверхности Φ/A к Φ/Γ . Это приводит к пересыщению феррита углеродом у поверхности Φ/Γ и развязывает здесь выделение графита. У поверхности же Φ/A , где феррит становится ненасыщенным углеродом, аустенит пересыщается железом и создаются условия для дальнейшего выделения феррита. В этих участках одна из эвтектоидных фаз — графит — выделяется не из распадающегося аустенита, а из феррита, что и является признаком аномальности эвтектоидной реакции. В обоих случаях эвтектоидного превращения узким звеном при распаде является обычно не диффузия углерода, а самодиффузия железа, обеспечивающая процессы эвакуации атомов матрицы от фронта выделения графита путем притока вакансий и переползания дислокаций.

Ускорение охлаждения и увеличение переохлаждений до температуры ниже цементитной границы метастабильности (T_s) аустенита (см. рис. 75) развязывает во время второй стадии отжига эвтектоидную реакцию $A \rightarrow \Gamma + \Phi$. Обычно она происходит с образованием перлита (рис. 77, а). Доля аустенита, распадающегося по реакциям $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ и $A \rightarrow \Phi + \Gamma$, определяется режимом второй стадии. С ускорением охлаждения и увеличением переохлаждения доля перлита в матрице увеличивается.

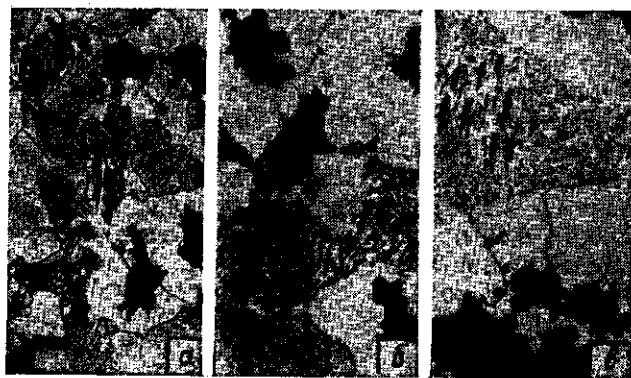


Рис. 77. Конечные этапы второй стадии графитизации (травление HNO_3): а — $\times 300$; б, в — $\times 700$

Судьба этого перлита может быть разной. Если дополнительных выдержек не дается, то он сохраняется при охлаждении и получается ковкий чугунок с феррито-перлитной или перлитной матрицей. Если после образования перлита чугунок продолжают выдерживать при температурах второй стадии, то происходит сфероидизация и графитизация перлитного цементита (рис. 77, б, в). В результате сфероидизации в матрице ковок чугунов появляется сферодит (зернистый перлит). Если развязывается и заканчивается графитизация эвтектоидного цементита, то матрица ферритизируется. Необходимое для этого время характеризуется линией BH (см. рис. 75).

Сфероидизация перлитного цементита в ковких чугунах происходит с предварительным делением пластин [132]. Микроскопическое исследование этого процесса указывает на существование двух механизмов деления. В одних случаях на поверхности цементитной пластины образуются сетки углублений, развитие которых и приводит к ее разделению. В других случаях на поверхности цементита образуются выступы, около которых пластины утончаются и делятся. Образовавшиеся частицы затем сфероидизируются — участки поверхности с большой положительной кривизной растворяются, а с малой — наращиваются.

Одновременно со сфероидизацией и после нее происходит, естественно, и графитизация, поскольку в чугунах, кроме цементита, есть графит, и метастабильное Φ/Γ равновесие невозможно. Так как вблизи графита феррит обеднен углеродом до концентрации X_a (см. рис. 24), а вблизи цементита углерода в феррите больше (концентрация его определяется здесь не линией $P'Q'$, а линией PQ), наблюдается диффузия углерода к поверхности Φ/Γ . Феррит пересыщается углеродом и здесь создается термодинамический стимул для выделения графита. По мере эвакуации атомов матрицы от поверхности Φ/Γ имеющиеся включения графита будут расти. Диффузия углерода от поверхности Φ/Γ выводит феррит из равновесия с цементитом, и он, теряя углерод, трансформируется в феррит. Микроанализ показывает, что растворяются не только ближайшие к графиту цементитные частицы, но и удаленные от него, и разреживание феррито-цементитной смеси происходит в широкой зоне. В работе [133] это расценивается как прямое металло-

графическое доказательство того, что графитизация не контролируется диффузией углерода.

К концу второй стадии, когда все цементитные частицы растворяются в процессе графитизации, в ковком чугуне создается полностью ферритная матрица.

Таким образом, вторая стадия в зависимости от режима охлаждения может происходить различными путями. Матрица может ферритизироваться в результате прямого эвтектоидного распада $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ без появления перлита. Этот прямой распад может быть подавлен и заменен перлитной реакцией $A \rightarrow \Phi + \Pi$. В этом случае ферритизация матрицы достигается при дальнейшей выдержке в результате графитизации цементита $\Pi \rightarrow \Phi + \Gamma$.

Часто в процессе второй стадии ферритизация происходит обоими механизмами. В одних участках идет прямой распад (нормальный и абнормальный) аустенита на феррит и графит. В других — сначала образуется перлит, а затем происходит графитизация $\Pi \rightarrow \Phi + \Gamma$.

Если вторую стадию не доводить до конца и полной ферритизации не добиваться, можно варьировать строение матрицы ковких чугунов. Исключив вторую стадию, получают ковкий чугун с матрицей в виде пластинчатого перлита. Давая некоторую выдержку при субкритических температурах, получают основу зернистого перлита. При этом для сохранения во время отжига эвтектоидного цементита широко используют добавки к чугуну марганца. Развязывая в той или иной степени графитизацию эвтектоидного цементита, получают матрицу в виде обедненного цементитом зернистого перлита.

Охлаждение ковкого чугуна до комнатной температуры после второй стадии уже не вызывает заметных структурных изменений. Графитные включения и матрица, окончательно сформировавшиеся во время второй стадии отжига, сохраняют свой вид при охлаждении до комнатной температуры. Однако свойства ковкого чугуна существенно зависят от режима охлаждения. При медленном охлаждении ковкий чугун может приобрести повышенную межзеренную хрупкость, проявляющуюся при ударных испытаниях. Новые фазы при этом в структуре не возникают, и хрупкость связана с равновесной сегрегацией примесей на границах зерен феррита и с блокировкой здесь дислокаций, а также концентрацией напряжений [126]. Большая роль в этом охрупчивании отводится азоту, кис-

лороду и фосфору. Для предотвращения этого явления ускоряют охлаждение в интервале $\sim 700-500^\circ\text{C}$.

Механические свойства ковкого чугуна определяются видом и числом графитных включений и характером металлической основы, что связано с составом чугуна, условиями его кристаллизации и режимом отжига.

Наиболее желательны равноосные компактные графитные включения без ответвлений. В этом случае большой концентрации напряжений в матрице не происходит, и чугун проявляет высокую прочность и пластичность.

Меняя строение матрицы, можно еще больше варьировать механические свойства. Ферритизация матрицы позволяет получать отливки с высокой пластичностью и малой твердостью. Появление перлита в матрице способствует повышению твердости, прочности и износостойкости. Пределы механических свойств для ферритных и перлитных чугунов определены ГОСТ 1215—59 (табл. 5).

В ковких чугунах с феррито-перлитной структурой механические свойства можно варьировать, меняя количество и дисперсность цементита. С их увеличением твердость, прочность, пределы текучести и упругости растут, а вязкость и пластичность уменьшаются.

Таблица 5

Марка чугуна	$\sigma_B, \text{Мн/мм}^2$ (кг/мм ²) (не менее)	$\delta, \%$ (не менее)	НВ (не более)	Марка чугуна	$\sigma_B, \text{Мн/мм}^2$ (кг/мм ²) (не менее)	$\delta, \%$ (не менее)	НВ (не более)
Ферритный				Перлитный			
КЧ30-6	300 (30)	6	163	КЧ45-6	450 (45)	6	241
КЧ33-8	330 (33)	8	149	КЧ50-4	500 (50)	4	241
КЧ35-10	350 (35)	10	149	КЧ56-4	560 (56)	4	269
КЧ37-12	370 (37)	12	149	КЧ60-2	600 (60)	3	269
				КЧ63-2	630 (63)	2	269

Очень перспективны ковкие чугуны с матрицей, содержащей мелкие сфероидизированные частицы цементита (их часто получают путем улучшения ферритных ковких чугунов). Сочетая в себе высокую прочность (σ_B до 600 Мн/мм^2 (60 кг/мм^2)) и пластичность (δ до 10%), они находят широкое применение как заменители стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа. Изд-во «Наука», 1970.
- ✓ 2. Бунин К. П. и др. Основы металлографии чугуна. Изд-во «Металлургия», 1969.
3. Бунин К. П., Данильченко Н. М. ДАН СССР, 1950, т. 7, № 5, с. 889.
4. Тыркель Е. История развития диаграммы железо — углерод. Изд-во «Машиностроение», 1968.
5. Малиночка Я. Н. и др. Литейное производство, 1966, № 1, с. 48; 1967, № 10, с. 28.
6. Горев К. В., Шевчук Л. А. В сб. «Металловедение и технологическая обработка металлов» (Физико-технический институт АН БССР). Изд-во «Наука и техника», Минск, 1965, с. 12.
7. Горев К. В., Шевчук Л. А. ДАН БССР, № 10, с. 778.
8. Снаговский В. М. и др. В сб. «Структура и свойства стали и чугуна» (ИЧМ, вып. 38). Изд-во «Металлургия», 1970, с. 71.
9. Markovitz L. M., Richman M. H. Trans. Met. Soc. AIME, 1967, v. 239, № 1, p. 131.
10. Федорова С. А. В сб. «Структура и свойства стали и чугуна» (ИЧМ, вып. 38). Изд-во «Металлургия», 1970, с. 99.
11. Евсюков М. Ф., Притоманова М. И. Литейное производство, 1968, № 5, с. 23.
12. Бунин К. П. и др. Литейное производство, 1953, № 9, с. 11.
13. Таран Ю. Н. и др. Изв. АН СССР. Металлы, 1966, № 6, с. 9.
14. Morrogh H. British Foundry, 1960, v. 53, № 5, p. 214.
15. Day M. G. J. of Metals, 1969, April, p. 33.
16. Сидоренко Р. А. ФММ, 1965, т. 20, № 3, с. 412.
17. Вертман А. А. и др. Литейное производство, 1964, № 10, с. 30.
18. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций. Изд-во «Мир», 1968.
19. Уббеллоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир», 1965.
20. Горшков А. А. и др. Справочник по изготовлению отливок из высокопрочного чугуна. Машгиз, 1961.
21. Болотов И. Е., Муравьев Е. А. В сб. «Рост и несовершенство металлических кристаллов», Киев, изд-во «Наукова думка», 1966, с. 97.
22. De-Sy A. Foundry, 1949, v. 37, p. 149.
23. Olette M. a. o. Fonderie, 1965, № 229, p. 151.
24. Шубников А. В., Парвов В. Ф. Зарождение и рост кристаллов. Изд-во «Наука», 1969.
25. Keith H. D., Padden F. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, № 4, p. 1270.
26. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Metallurgizdat, 1962, т. 1.
27. Черкасов Л. М., Колесник Л. А. В сб. трудов Днепровского металлургического института. Киев, Гостехиздат УССР, 1962, т. 49, с. 97.
28. Черкасов Л. М., Колесник Л. А. В сб. «Литейные свойства металлов и сплавов». Изд-во АН СССР, 1967, с. 112.
29. Горшков А. А., Сидоренко Р. А. В сб. «Наукові праці інститута металознавства АН УРСР». Изд-во АН УССР, 1958, № 8, с. 45.
30. Pelhan C. Giesserei, 1963, № 1, S. 449.
31. Горшков А. А., Сидоренко В. А. Изв. вузов. Черная металлургия, 1958, № 8, с. 39.
32. Любченко А. П. и др. ФММ, 1964, т. 18, № 4, с. 564.
33. Григорьев И. С. В сб. «Высокопрочные чугуны». Машгиз, 1954, с. 22.
34. Мильман Б. С. и др. В сб. «Основы образования литейных сплавов». Изд-во «Наука», 1968, с. 5.
35. Hellawell A., Wilkinson M. P. J. Iron Steel Inst., 1965, v. 204, № 8, p. 835.
36. Сидоренко Р. А. Изв. вузов. Черная металлургия, 1969, № 9, с. 136.
37. Степин П. И. В сб. «Получение и свойства чугуна с шаровидным графитом». Машгиз, 1962, с. 49.
38. Горев К. В. и др. В сб. «Механические свойства литейного металла». Изд-во АН СССР, 1963.
39. Клочнев Н. И. В сб. «Литейные свойства металлов и сплавов». Изд-во АН СССР, 1967.
40. Murray W. Y., Protheroe H. T. British Foundry, 1963, v. 56, № 4, p. 375.
41. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. Изд-во «Машиностроение», 1966.
42. Мильман Б. С. Литейное производство, 1958, № 6, с. 11.
43. Таран Ю. Н., Черновол А. В. Изв. вузов. Черная металлургия, 1963, № 9, с. 181.
44. Lakeland K. D. BCIRAJ, 1964, v. 12, № 5, p. 634.
45. Schmeble A., Chipman J. Trans. Amer. Foundry Soc., 1944, № 9, p. 931.
46. Morrogh H., Williams W. J. J. Iron Steel Inst., 1947, v. 155, № 3, p. 321; 1954, v. 176, № 4, p. 375.
47. Wittmoser A. Giesserei, 1951, № 19, S. 315.
48. Горшков А. А. Литейное производство, 1955, № 3, с. 17.
49. Белый Г. Е., Лев И. Е. В сб. «Термодинамика и физическая кинетика структурообразования в стали и чугуне». Приокское книжное изд-во, 1967, с. 133.
50. Окнов М. Г. Металлография чугуна. ОНТИ, 1938.
51. Окнов М. Г. Металлург, 1939, № 10—11, с. 67.
52. Hoffman W., Sistiaga J. M. Arch. Eisenhüttenw., 1955, Bd 26, № 2, S. 109.
53. Лященко Б. Г., Сорокин Л. М. Кристаллография, 1963, т. 3, № 3, с. 382.
54. Таран Ю. Н., Новик В. И. Литейное производство, 1967, № 1, с. 34.
55. Keh A. S. Acta Metallurgica, 1963, v. 11, № 9, p. 1101.
56. Бунин К. П., Иванов С. Н. Металловедение и обработка металлов, 1957, № 10, с. 2.
57. Беликов А. М., Савицкая А. А. ФММ, 1962, т. 14, № 2, с. 299.

58. Бунин К. П. и др. Структура чугуна. Машгиз, 1952.
59. Hillert M., Steinhäuser H. Jernkontorets Ann., 1960, v. 14, № 7, p. 520.
60. Таран Ю. Н., Мазур В. И. В сб. «Фазовые превращения». Изд-во «Наукова думка», 1967, с. 147.
61. Бунин К. П. и др. В сб. «Структура металлических сплавов». Изд-во «Наукова думка», 1966, с. 67.
62. Wilkinson M. P., Hellawell A. J. Iron Steel Inst., 1965, v. 205, № 8, p. 530.
63. Scheil E., Pohl D. Arch. Eisenhüttenw., 1955, Bd 26, № 3, S. 105.
64. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. ОНТИ, 1935.
65. Бунин Ю. К., Таран Ю. Н. Изв. высших учебных заведений. Черная металлургия, 1965, № 6, с. 151.
66. Справочник по чугунному литью. Металлургиздат, 1960.
67. Rickard A. BCIRAJ, 1964, v. 12, № 5, p. 634.
68. Лев И. Е. Карбидный анализ чугуна. Металлургиздат, 1962.
69. Лев И. Е. и др. Заводская лаборатория, 1967, № 7, с. 38.
70. Малиночка Я. Н. и др. Литейное производство, 1963, № 1, с. 22.
71. Charbonnier J., Margerie I. Fonderie, 1963, № 207, p. 161; 1967, № 259, p. 333.
72. Яценко А. И. и др. В сб. «Структура и свойства чугуна и стали» (ИЧМ, вып. 26). Изд-во «Металлургия», 1967, с. 48.
73. Релина Н. И. и др. Литейное производство, 1967, № 7, с. 21.
74. Oldfield W. BCIRAJ, 1961, v. 9, № 4, p. 506.
75. Троицкий Г. Н. Свойства чугуна. ГОНТИ, 1941.
76. Федорова С. А. В сб. «Научные труды Института черной металлургии». Изд-во АН УССР, 1957, с. 112.
77. Малиночка Я. Н., Долинская В. З. В сб. «Структура и свойства чугуна и стали» (ИЧМ, вып. 26). Изд-во «Металлургия», 1967, с. 23.
78. Малиночка Я. Н., Ковальчук Г. З. Доповіді, АН УРСР, 1961, № 1, с. 25.
79. Humphreys J. G., Owen W. S. J. Iron Steel Inst., 1961, v. 198, № 1, p. 38.
80. Горев К. В., Шевчук Л. А. В сб. «Металловедение и термическая обработка металлов». Изд-во АН БССР, 1965, с. 48.
81. Малиночка Я. Н. и др. В сб. «Структура и свойства стали и чугуна» (ИЧМ, вып. 38). Изд-во «Металлургия», 1970, с. 53.
82. Бунин К. П. Отбеленный чугун. Металлургиздат, 1947.
83. Малик И. В. и др. В сб. «Структура и свойства стали и чугуна» (ИЧМ, вып. 38). Изд-во «Металлургия», 1970, с. 95.
84. Гардин А. И. Кристаллография, 1962, т. 7, № 6, с. 854.
85. Богачев И. Н. Металлография чугуна. Машгиз, 1962.
86. Малиночка Я. Н., Осада Н. Г. Литейное производство, 1960, № 7, с. 21.
87. Леви Л. И. Азот в чугуне для отливок. Изд-во «Машиностроение», 1964.
88. Жуков А. А. Литейное производство, 1966, № 1, с. 24.
89. Мильман Б. С., Попова Н. Ю. В сб. «Газы в литом металле». Изд-во «Наука», 1964, с. 132.
90. Холл А. М. Никель в чугуне и стали. Металлургиздат, 1959.
91. Волощенко М. В. В сб. «Механические свойства литого металла». Изд-во АН СССР, 1963, с. 89.
92. Снаговский В. М. и др. В сб. «Структура и свойства стали и чугуна» (ИЧМ, вып. 38). Изд-во «Металлургия», 1970, с. 81.
93. Шалашов В. А. и др. Литейное производство, 1970, № 6, с. 7.
94. Каменский Р. Литейное производство, 1962, № 11, с. 27.
95. Довгалецкий Я. М. Чугуны с особыми свойствами. Металлургиздат, 1957.
96. Бунин К. П., Салли И. В. ДАН СССР, 1952, т. 83, № 6, с. 84.
97. Бунин К. П., Данильченко Н. М. ДАН СССР, 1952, т. 82, № 3, с. 381.
98. Бунин К. П., Погребной Э. Н. ДАН СССР, 1955, т. 100, № 1, с. 61.
99. Бунин К. П. и др. Графитизация стали. Изд-во АН УССР, 1961.
100. Simon A. C. r. Acad. Sc., 1969, v. 269, № 21, p. 269.
101. Богачев И. Н. Металлография чугуна. Машгиз, 1952, с. 241.
102. Rometu J. Genic. civil, 1958, v. 135, № 9, p. 209.
103. Бунин К. П. и др. Научные доклады высшей школы. Изд-во «Металлургия», 1958, № 3, с. 258.
104. Бунин К. П. и др. ДАН УССР, 1952, № 3, с. 237.
105. Бунин К. П. ДАН СССР, 1954, т. 95, № 1, с. 97.
106. Barnes R. Proc. Phys. Soc., 1952, v. 65, № 7, p. 391.
107. Balluffi R., Alexander J. of Metals, 1952, v. 4, № 2, p. 81.
108. Пронман И. М. В сб. «Действие ядерных излучений на материалы». Изд-во АН СССР, 1962, с. 101.
109. Шалашов В. А. Литейное производство, 1965, № 2, с. 25.
110. Farrell K., Houston J. I. J. Nucl. Mater. 1970, v. 35, № 3, p. 352.
111. Бидуля П. Н. и др. Литейное производство, 1961, № 1, с. 29.
112. Hultgren A., Osiberg G. J. Iron Steel Inst., 1954, v. 27, № 7, p. 729.
113. Benedicks C., Lofquist H. Non-metallic Inclusions in Iron and Steel. London, 1930.
114. Бунин К. П., Баранов А. А. ДАН СССР, 1963, т. 151, № 6, с. 1393.
115. Баранов А. А. Изв. АН СССР, ОНТ, Металлургия и топливо, 1962, № 5, с. 69.
116. Olen K., Birks N. J. Iron Steel Inst., 1970, v. № 1, p. 75.
117. Pfiel H. J. Iron Steel Inst., 1929, v. 69, № 1, p. 162.
118. Архаров В. Н. Окисление металлов. Металлургиздат, 1946.
119. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Металлургиздат, 1950.
120. Hummel L., J. of Metals, 1953, v. 5, № 6, p. 72.
121. Гречный Я. В., Ленченко Н. А. Изв. вузов. Черная металлургия, 1962, № 5, с. 147.
122. Баранов А. А. и др. Рост чугуна и стали при термоциклировании. Изд-во «Техника», 1967.
123. Баранов А. А. и др. В сб. «Термодинамика и физическая кинетика структурообразования в стали и чугуне». Тула, Приокское книжное изд-во, 1967, с. 77.

124. Гегузин Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах. Металлургиздат, 1962.
125. Сб. «Химия твердого состояния». Изд-во АН СССР, 1961.
126. Кристал М. А., Титенский Э. Г. Свойства ковкого чугуна. Изд-во «Металлургия», 1967, с. 60.
127. Матевосян М. А. и др. Физика металлов и металловедение. 1970, т. 29, № 4, с. 824.
128. Darken L. S. Trans. AIME, 1949, v. 180, p. 430.
129. Бунин К. П., Репин А. К. Литейное производство, 1969, № 4, с. 24.
130. Бунин К. П. и др. ДАН УССР, 1958, № 10, с. 1070.
131. Бунин К. П. и др. Литейное производство, 1959, № 1, с. 43.
132. Бунин К. П., Баранов А. А. Металлография. Изд-во «Металлургия», 1970, с. 172.
133. Metz P. O. a. o. Trans. Met. Soc. AIME, 1969, v. 245, № 6, 1357.