

при значительных переохлаждениях, из-за чего приобретает шаровидную форму. Рост частиц сульфида марганца может происходить на частицах оксида кремния SiO_2 , образовавшихся при более высокой температуре.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Марукович В.И., Стеценко В.Ю. // Металлургия машиностроения. 2007. № 4. С. 14 – 16.
2. Тодоров Р.П. Графитизированные железоуглеродистые сплавы – М.: Металлургия, 1981. – 320 с.
3. ASM Handbook. Vol. 15. Casting. Edited by: D.M. Stefanescu – USA.: ASM International, 1988. – 2002 p.
4. Малиночка Я.Н., Ковальчук Г.З. Сульфиды в сталях и чугунах – М.: Металлургия, 1988. – 248 с.
5. Справочник по чугуному литью / Под ред. Гириновича Н.Г. – М.: Машиностроение, 1978. – 758 с.

6. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Эвтектическая кристаллизация – М.: Наука, 1981. – 256 с.
7. Романова О.Б. Исследование магнитосопротивления в сульфидах марганца. Автореф. дисс. канд. физ.-мат. наук. – Красноярск.: 2003. – 17 с.
8. Heikens H.H., van Bruggen C.F., Haas C.J. // J. Phys. Chem. Solids. 1978. Vol. 39. P. 833–840.
9. Шаскольская М.П. Кристаллография: Учеб. для вузов. – М.: Высшая школа, 1976. – 391 с.
10. ASM Handbook. Vol. 9. Metallography And Microstructures. Edited by: George F. Vander Voort – USA.: ASM International, 2004. – 2733 p.
11. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1964. – 214 с.

© 2012 г. В.Е. Баженов, М.В. Пикунов
Поступила 21 марта 2012 г.

УДК 621.746.56

Э.Б. Тен¹, Б.М. Киманов², Е.М. Рахуба²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
²Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева

ОСАЖДЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ФИЛЬТРА

Фильтрация жидких металлов фактически является одним из важнейших технологических инструментов гарантированного получения высококачественного литья и снижения трудоемкости их изготовления. У фильтрованного металла заметно стабилизируются прочностные показатели и существенно возрастают пластические свойства и ударная вязкость. Но особенно эффективно фильтрация снижает дефектность отливок по шлаковым и песчаным включениям, скоплениям неметаллических включений в сталях и чугунах, обработанных РЗМ (церием, иттрием) и магнием. При этом значительно улучшаются технологические свойства фильтрованного металла – обрабатываемость давлением и резанием. Перечисленные достоинства фильтрации жидкого металла обусловили широкое применение этого способа рафинирования жидкого металла во многих странах, как при производстве фасонного литья, так и при изготовлении литых заготовок для последующего деформирования. Этому предшествовали широкие исследования рассматриваемого процесса, которые позволили выявить механизмы фильтрационного рафинирования и закономерности осаждения неметаллической фазы на поверхности фильтра. Разработаны различные типы фильтров и во многих странах накоплен значительный опыт их применения для рафинирования различных сплавов применительно к разнообразным условиям литья [1 – 12].

Высокая эффективность применения фильтров обусловлена тем, что они обеспечивают комплексную очистку расплава от неметаллических фаз. Прежде

всего, на фильтре задерживаются неметаллические включения, которые присутствуют в жидком металле в виде суспензированных частиц. Также поверхность пор фильтра служит подложкой, на которой осаждается неметаллическая фаза, которая потенциально (по термодинамическим условиям) готова выделиться, но еще не выделилась по кинетическим условиям (ввиду недостаточного количества готовых центров кристаллизации в расплаве и малого химического пересыщения сплава для возникновения гомогенного зародышеобразования). Соответственно, можно выделить три механизма фильтрационного рафинирования жидких металлов: сеточный, адгезионный и затравочный [9].

Сеточный механизм, показанный на рис. 1, *а*, реализуется путем улавливания неметаллических частиц *1*, взвешенных в расплаве, на фильтре *2* как на сетке: фильтр улавливает все частицы, габариты которых больше размера проходного сечения каналов фильтра. При этом неметаллические частицы задерживаются на входной стороне фильтра, если каналы имеют постоянное сечение, или застревают в фильтре при переменных сечениях каналов.

На рис. 1, *б* представлен адгезионный механизм рафинирования расплава фильтром, при котором неметаллические частицы *1*, размером менее сечения каналов фильтра *2*, могут проходить вместе с расплавом через фильтр. Но некоторые из них по разным механизмам (за счет эффектов касания, седиментации, градиента скорости по сечению канала фильтра и действия центробежных сил) доставляются к поверхности каналов

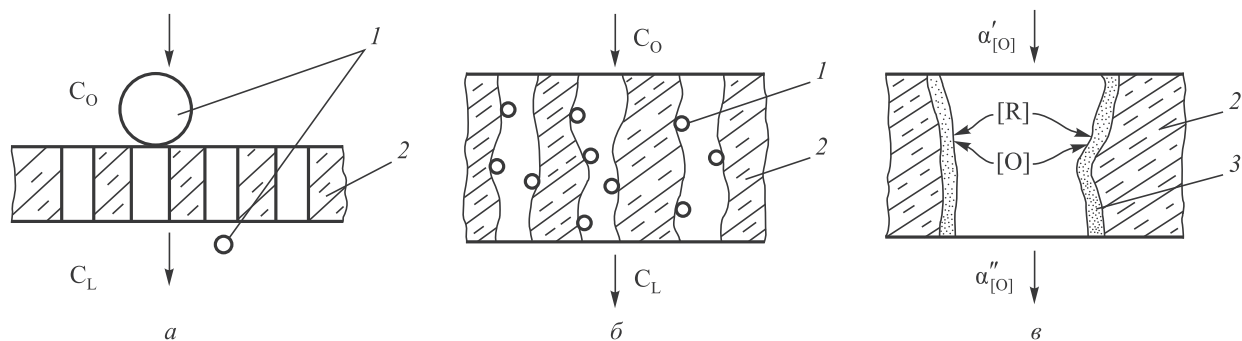


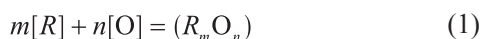
Рис. 1. Механизмы фильтрационного рафинирования жидких металлов:
a – сеточный; *б* – адгезионный; *в* – затравочный; 1 – неметаллические включения; 2 – фильтр; 3 – неметаллическая фаза

фильтра, осаждаются на ней и удерживаются силами адгезии, возникающими между фильтром и неметаллической частицей.

Таким образом, сеточный и адгезионный механизмы реализуются путем улавливания неметаллической фазы, которая присутствует в фильтруемом расплаве в виде суспензированных частиц.

Затравочный механизм, показанный на рис. 1, *в*, принципиально отличается от сеточного и адгезионного механизмов, потому что реализуется путем осаждения неметаллической фазы 3 на поверхности фильтра, минуя стадию ее выделения в обособленную частицу. При этом поверхность фильтра 2 служит подложкой для выделения на ней неметаллической фазы непосредственно из расплава [13]. Основным условием для реализации такого механизма является наличие в расплаве сверхравновесно растворенной примеси и химически связывающего ее элемента. При этом степень α химического пересыщения расплава элементами, образующими неметаллическую фазу, должна быть больше единицы ($\alpha > 1$).

В частности, для реакции раскисления



она равна:

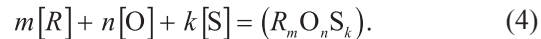
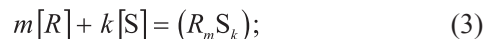
$$\alpha = \frac{[R]_{\phi}^m [O]_{\phi}^n}{[R]_p^m [O]_p^n}, \quad (2)$$

где индексами «ф» и «р» обозначено фактическое и равновесное содержание растворенных в жидком металле раскислителя и кислорода, %.

В расплавах стали и чугуна [14] величина $\alpha \gg 1$, поэтому всегда имеются необходимые термодинамические предпосылки для затравочного осаждения неметаллической фазы. При наличии поверхности фильтра, которая может выполнять роль подложки, эти условия уже становятся достаточными. Поэтому затравочный механизм реализуется всегда, хотя роль его снижается по мере увеличения раскисленности исходного расплава.

Согласно затравочному механизму, неметаллическая фаза образуется непосредственно на поверхности фильтра. Для этого компоненты, образующие неметаллическую фазу, например раскислитель [R] и кислород [O], доставляются к поверхности фильтра, как показано на рис. 1, *в*, и на ней они реагируют друг с другом с образованием неметаллической фазы ($R_m O_n$). При этом материал фильтра может быть химически инертным к протеканию этой реакции или же может участвовать в ней в качестве третьего компонента. В первом случае активность кислорода в фильтрованном металле может снизиться лишь до уровня, определяемого равновесием реакции (1). А во втором случае возможно достижение более глубокой раскисленности фильтрованного металла из-за уменьшения активности $R_m O_n$ при взаимодействии продукта реакции (1) с материалом фильтра.

Очевидно, что при обработке жидкой стали и чугуна элементами с высоким сродством к сере, например, редкоземельными и щелочноземельными металлами (церием, иттрием, магнием и др.), в расплаве возможно протекание реакций десульфурации с образованием сульфидов и окисульфидов [15 – 17]:



В этом случае на фильтре будет осаждаться сульфидная и окисульфидная неметаллическая фаза.

При обработке нитридообразующими элементами (титаном и др.) создаются условия для выделения в расплаве нитридов [18]:



В этом случае на поверхности фильтра будет осаждаться нитридная неметаллическая фаза.

Таким образом, обработка расплава компонентами с высоким сродством к кислороду, сере и азоту и дополнение этой технологической операции процессом фильтрования обеспечивает очистку расплава от неметаллических включений и глубокое рафинирование

его от избыточного содержания примесей – кислорода, серы и азота.

Для получения наглядных подтверждений изложенных представлений в работе изучали границу раздела «металл–фильтр» и выявляли природу фаз на поверхности фильтра.

Для этого использовали зернистый фильтр из гранул магнезита, который размещали в заливочной воронке. При этом для ограничения насыпного слоя гранул снизу и сверху использовали керамические сетки. Фильтр нагревали до температуры ~800 °С.

Сталь 30Л плавил в индукционной печи и обрабатывали в ковше алюминием и РЗМ в виде цериевого мишметалла в количестве 0,1 и 0,3 % соответственно. Затем ее разливали в формы через фильтр, предварительно нагретый до ~800 °С.

После разливки фильтр с остатком металла в разливочной воронке разрезали пополам и получили темплет, из которого в последующем получили серный отпечаток, представленный на рис. 2.

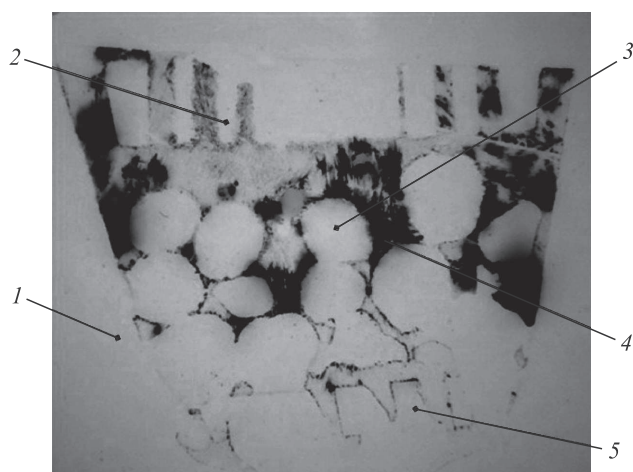


Рис. 2. Серный отпечаток остатка металла в разливочной воронке с зернистым фильтром:

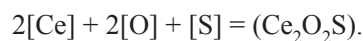
1 – стенка разливочной воронки; 2 – верхняя решетка; 3 – гранула из магнезита (MgO); 4 – металл; 5 – нижняя решетка

На серном отпечатке отчетливо видно, что серо-содержащая неметаллическая фаза выявляется на границе «металл–фильтр» в виде темной каймы, а также в виде крупных скоплений, застрявших между гранулами фильтра.

Наличие серосодержащих выделений на поверхности фильтра свидетельствует о том, что в жидкой стали при обработке алюминием и РЗМ, наряду с реакциями раскисления



имелись и условия для связывания серы в сульфиды и/или оксисульфиды по реакциям



Наличие на поверхности фильтра Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Ce_2S_3 и Ce_2O_2S выявляли методом микрорентгеноспектрального анализа. При этом исходили, что локальное сочетание содержания алюминия и кислорода свидетельствует о присутствии оксида алюминия (Al_2O_3), а церия и кислорода – о присутствии оксида церия (Ce_2O_3). Аналогично, если локально присутствуют церий и сера, то может идти речь о наличии сульфида церия (Ce_2S_3), а одновременное присутствие церия, кислорода и серы – о наличии оксисульфида церия (Ce_2O_2S).

Для изучения границы раздела «металл–фильтр» из темплета фильтра, из которого получили серный отпечаток, показанный на рис. 2, вырезали образец металла с гранулой с последующим изготовлением шлифа для исследований. Анализ выполняли на рентгеновском микроанализаторе Camebax/MBX фирмы Самеса, Франция с кристалл-дифракционным спектрометром волновой дисперсии.

На рис. 3 приведено изображение во вторичных электронах исследуемой области при различных уве-

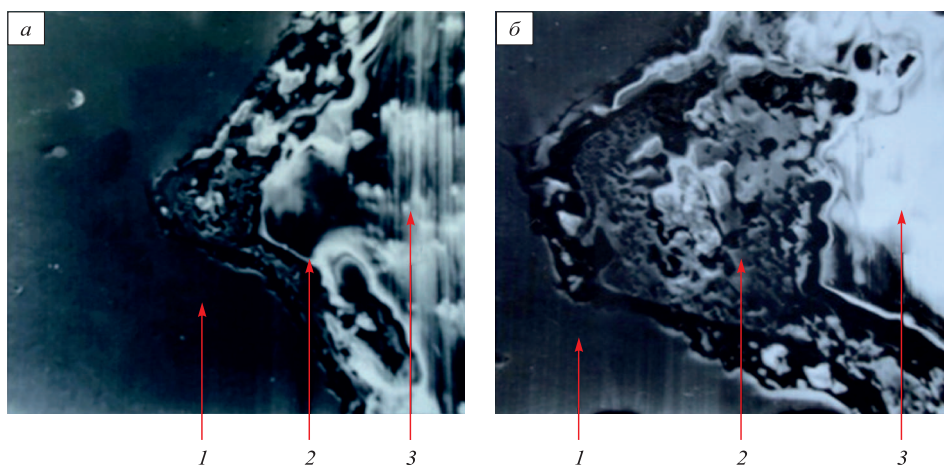


Рис. 3. Общий вид изображения исследуемой области на границе контакта «металл–фильтр» при $\times 400$ (а) и $\times 1200$ (б): 1 – сталь, 2 – слой осажденной неметаллической фазы, 3 – элемент фильтра (гранула MgO)

личениях. На границе раздела между металлом (область 1) и фильтром (область 3) находится зона 2, которая отличается по внешнему виду от соседних областей и, очевидно, представляет собой слой осажденной неметаллической фазы. Толщина этого слоя составляет 10 – 30 мкм.

На рис. 4 приведены результаты сканирования этой области в характеристических лучах Ce, Al, O, S и Mg.

Из рис. 4 видно, что фильтр имеет четкую внешнюю границу, о чем свидетельствует сканограмма магния. А неметаллическая фаза на поверхности фильтра имеет неоднородное и многофазное строение и содержит в своем составе церий, алюминий, кислород, серу, а также магний.

Анализ сканограмм церия и алюминия наглядно указывают на то, что эти элементы однозначно располагаются на внешней поверхности фильтрующей гранулы, точно повторяя ее рельеф. Продукты раскисления и десульфурации – Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Ce_2S_3 и Ce_2O_2S имеют высокую температуру плавления и при их осаждении на поверхности фильтра в виде неметаллических включений они должны выявляться как обособленные кристаллические частицы. Тот факт, что промежуточная зона точно повторяет рельеф границы фильтра, служит подтверждением того, что при фильтровании он служил затравкой для выделения на ней неметаллической фазы в виде сплошного слоя.

Наложение сканограмм церия, алюминия, кислорода и серы показывает, что на поверхности фильтра сначала осаждается неметаллическая фаза, содержа-

щая мало серы и много кислорода, меньше алюминия и больше церия. Однако на внешних слоях осаждения имеется слой почти чистого оксида алюминия и на нем тонкая оторочка слоя сульфида (магния). Присутствие в расплаве магния является, видимо, следствием взаимодействия РЗМ с MgO.

Таким образом, полученные результаты прямо и косвенно подтверждают, что при фильтровании жидких металлов реализуются три механизма их рафинирования от неметаллической фазы: сеточный – от крупных частиц и их скоплений; адгезионный – от мелких суспензированных частиц и затравочный – от кристаллизующихся на фильтре как на подложке. При этом, если крупные частицы неметаллической фазы застревают на входной части фильтра или в узких сечениях каналов фильтра, то мелкие частицы осаждаются на поверхности каналов фильтра путем их доставки к поверхности осаждения и формирования между частицей и фильтром прочной адгезионной связи. При затравочном механизме на поверхности фильтра осаждаются не присутствующие в расплаве неметаллические частицы, а потенциально готовая по термодинамическим условиям выделиться неметаллическая фаза. Для этого растворенные в расплаве компоненты [R], [O], [S] или [N], образующие неметаллическую фазу, доставляются к поверхности фильтра путем конвективной и молекулярной диффузии, а затем на поверхности фильтра как на готовой подложке реализуются реакции образования неметаллических фаз (R_mO_n), (R_mS_k), ($R_mO_nS_k$) или (RN).

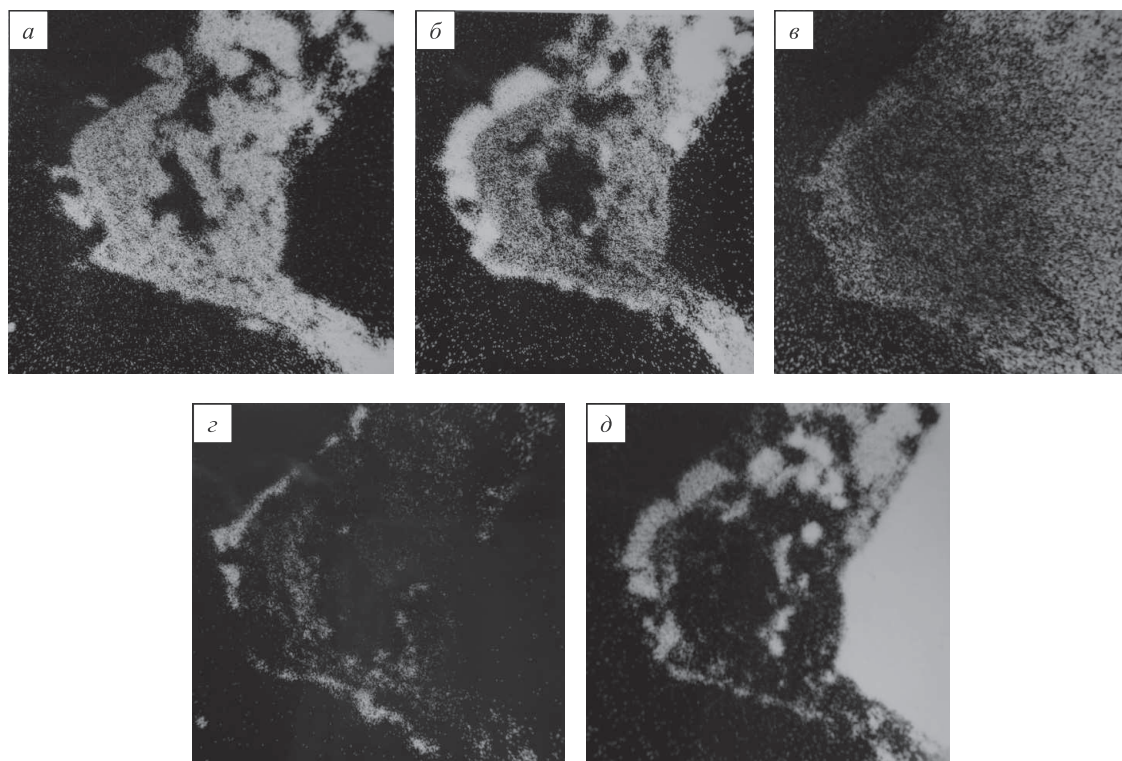


Рис. 4. Результаты сканирования границы раздела «металл–фильтр» в характеристических лучах Ce (а), Al (б), O (в), S (г) и Mg (д)

Выводы. Исследование серного отпечатка фильтра с остатками стали 30Л, обработанной в ковше алюминием и РЗМ, показало, что серосодержащая неметаллическая фаза задерживается фильтром двояким образом: она или осаждается на поверхности фильтра, образуя тонкую кайму, или в виде крупных скоплений застревает в узких сечениях каналов фильтра. С помощью детального изучения границы раздела «металл–фильтр» методом спектрометрического сканирования установлено, что неметаллическая фаза на поверхности фильтра имеет неоднородное и многофазное строение. Наложение сканограмм церия, алюминия, кислорода и серы показало, что в стали, обработанной в ковше алюминием и РЗМ (Се), неметаллическая фаза состоит из оксидной (Al_2O_3 , Se_2O_3), сульфидной (Se_2S_3) и оксисульфидной (Se_2O_2S) составляющих. При фильтровании жидких металлов рафинирующий эффект достигается в результате реализации трех механизмов: улавливания неметаллических частиц за счет сеточного и адгезионного эффектов, а также осаждения неметаллической фазы за счет затравочного эффекта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фундатор В.И., Леви Л.И., Серебряков В.В. и др. // Литейное производство. 1976. № 11. С. 1–4.
2. Курдюмов А.В., Инкин С.В., Чулков В.С., Графас Н.И. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов. – М.: Металлургия. 1980. – 196 с.

3. Ali S., Apelian D., Mutharasan R. // Canadian Metallurgical Quarterly. 1985. Vol. 24. No 4. P. 311–318.
4. Brockmeyer J.W., Aubrey L.S. // Ceramic Engineering Science Proceedings. 1987. Vol. 8. No. 1–2. P. 63–74.
5. Hammerschmid P., Ianke D. // Stahl und Eisen. 1988. No 5. P. 211–219.
6. Блантер А.М., Дибров И.А., Киселев Л.З., Козлов А.В. // Литейное производство. 1988. № 8. С. 7–8.
7. Тен Э.Б., Киманов Б.М., Калашников А.И. // Литейное производство. 1989. № 12. С. 22.
8. Тен Э.Б., Гришин В.М., Бибииков А.М., Куликов В.А. // Литейное производство. 1990. № 8. С. 6.
9. Тен Э.Б. // Литейное производство. 1990. № 9. С. 5–6.
10. Тен Э.Б. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1997. № 11. С. 51–54.
11. Тен Е.В., Dibrov I.A. Filtration Refining of Liquid Metals – Theoretical and Application Aspects of the Process // Proceeding of the 65th World Foundry Congress. Geongju. Korea. 2002. P. 967–980.
12. Тен Э.Б., Киманов Б.М. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 11. С. 23–26.
13. Тен Э.Б. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1992. № 7. С. 54–59.
14. Тен Э.Б., Киселев Л.З., Козлов А.В. и др. // Литейное производство. 1988. № 12. С. 6–8.
15. Тен Э.Б., Киманов Б.М., Нгендакурийо Б. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1987. № 1. С. 147–148.
16. Тен Э.Б., Воеводина М.В., Сафин Р. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1992. № 3. С. 58–61.
17. Тен Э.Б., Воеводина М.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1995. № 3. С. 57–59.
18. Тен Э.Б., Чегурова Н.К., Вдовин О.В., Куликов В.А. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1989. № 11. С. 112–115.

© 2012 г. Э.Б. Тен, Б.М. Киманов, Е.М. Рахуба
Поступила 6 декабря 2011 г.

УДК 669.017:539.4.015

**Н.Т. Тихонцева¹, О.А. Софрыгина¹, С.Ю. Жукова¹,
И.Ю. Пышминцев², С.М. Битюков²**

¹ ОАО «Синарский трубный завод»,

² ОАО «Российский научно-исследовательский институт трубной промышленности»

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТИМОЙ ОТПУСКНОЙ ХРУПКОСТИ СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

В изучении обратимой отпускной хрупкости наибольшее развитие получила теория сегрегации вредных примесей: фосфора и его химических аналогов – As, Sn, Sb по границам зерен, приводящая к ослаблению межзеренного сцепления [1, 2, 3]. В виду того, что фосфор в промышленных сталях содержится значительно в больших количествах, чем As, Sn, Sb, ему отводится ведущая роль в зернограницном охрупчивании. Отрицательное влияние фосфора зависит не только от его концентрации, но и от легирования, конечной структуры стали и суммарной площади границ зерен.

Явление обратимой отпускной хрупкости было обнаружено и подробно исследовано в сталях промышленного производства с повышенным содержанием вредных примесей (фосфора и серы более 0,030 %

каждого). На сегодняшний день, с применением сталей нового поколения, которые отличаются высоким качеством, явление обратимой отпускной хрупкости ушло из зоны внимания. Цель настоящей работы – изучение проявления обратимой отпускной хрупкости в современных сталях с низким содержанием вредных примесей.

Исследования проведены на хромомарганцевых сталях 32ХГ и сталях с различными системами дополнительного легирования 32ХГМА (0,33 % Мо), 32ХБРА (0,08 % Nb + 0,003 % В), 32ХФРА (0,05 % Nb + 0,05 % V + 0,004 % В), 32ХГМРА (0,16 % Мо + 0,003 % В). Контрольное содержание примесей составило: 0,002–0,006 % S, 0,008–0,011 % P, ≤ 0,01 % As, ≤ 0,01 % Sn и ≤ 0,001 % Sb. Промышленные стали с со-