

оказывает их исходная ориентировка. Наличие меди не влияет на скольжение дислокаций на стадии развитой пластической деформации и не сказывается на упрочнении монокристаллов.

Показано, что наличие меди в количестве 0,5 % в исходно монокристаллическом техническом сплаве Fe–3 % Si повышает температуру первичной рекристаллизации, причем затрудняет как процесс зародышеобразования, так и непосредственно рост свободных от дислокаций кристаллитов.

Электронномикроскопическими исследованиями обнаружено выделение частиц ε-фазы в структуре рекристаллизованных образцов. Морфология выделений и их появление не могут препятствовать перераспределению дислокаций, формированию и росту зародышей первичной рекристаллизации. Высказано предположение, что медь влияет на процессы структурообразования в сплаве Fe–3 % Si через изменение фундаментальных характеристик кристаллической структуры. Физический механизм подобного влияния меди и связанные с ним особенности преобразования текстуры нуждаются в дальнейших исследованиях.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лобанов М.Л., Русаков Г.М., Редикульцев А.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. №7. С. 18 – 25.

2. Лобанов М.Л., Русаков Г.М., Редикульцев А.А. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. №. 8. С. 3 – 7.  
 3. Пат. 3873380. США. Process for making copper-containing oriented silicon steel / Malagari F.A. Оpubл. 25.03.1975.  
 4. Брашеван Г.А., Бородкина М.М., Крылова Л.М. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1990. № 9. С. 28 – 34.  
 5. Дубров Н.Ф., Лапкин Н.И. Электротехнические стали. – М.: Госуд. науч.-техн. изд. черной и цветной металлургии, 1963. – 384 с.  
 6. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 568 с.  
 7. Jenkins, M. Lindenmo. // J. Magn. Magn. Mater. 2008. Vol. 320. No. 20. P. 2423 – 2429.  
 8. Rusakov G.M., Lobanov M.L., Redikul'tsev A.A., Kagan I.V. // Steel in Translation. 2010. Vol. 40. No. 3. P. 219 – 224.  
 9. Rusakov G.M., Redikul'tsev A.A., Kagan I.V., Lobanov M.L. // The Physics of Metals and Metallography. 2010. Vol. 109. No. 6. P. 662 – 669.  
 10. Rusakov G.M., Lobanov M.L., Redikul'tsev A.A., Kagan I.V. // The Physics of Metals and Metallography. 2011. Vol. 111. No. 5. P. 530 – 536.  
 11. Homma H., Hutchinson B., Kubota T. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2003. Vol. 254 – 255. P. 331 – 333.  
 12. Горностырев Ю.Н., Карькин И.Н., Карькина Л.Е. // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 7. С. 1317–1324.

© 2012 г. А.А. Редикульцев, А.С. Юровских  
 Поступила 13 декабря 2011 г.

УДК 669.15-196:669.13

**В.Е. Баженов, М.В. Пикунов**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

### О МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ГРАФИТА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧУГУНОВ

Вопрос, определенный заглавием данной статьи, несмотря на обилие публикаций, не имеет достаточно общепризнанного решения. Авторы работы [1] выделяют четыре основные теории зародышеобразования графита в чугунах. По первой, сформулированной в последнее время теории, считается, что центром кристаллизации графита является частица фуллерит, состоящая из фуллеренов. Фуллерен представляет собой молекулу углерода, атомы которой находятся на замкнутой поверхности. Согласно второй теории, выдвинутой довольно давно, центрами кристаллизации графита в чугунах являются неметаллические включения (оксиды и сульфиды). В подтверждение правильности этой теории указывается, что при графитизации белых чугунов вокруг сульфидных неметаллических включений наблюдается графитная оторочка. В то же время авторы работы [1] утверждают, что в ряде исследу-

ований доказано, что неметаллические включения (не уточняется, какие именно) не могут служить центрами кристаллизации графита. По третьей теории центрами кристаллизации графита являются неметаллические включения, активированные дисперсными частицами первичного графита, которые в виде оболочки кристаллизуются на неметаллических включениях. По четвертой теории центрами являются недорастворившиеся частицы графита.

В работе [2] предполагается, что при добавлении магния в чугун происходит образование оксидных и сульфидных включений магния, которые являются подложкой для кристаллизации графита. Присутствие магния замедляет скорость роста уже возникших графитных включений (причина этого явления не объясняется), и аустенит, растущий на графитных включениях, обволакивает частицы графита и блокирует их рост.

В работе [3] собраны результаты большого числа исследований о зарождении и росте кристаллов графита в чугунах. Наиболее распространена точка зрения, согласно которой центрами кристаллизации графита являются кристаллы  $\text{SiO}_2$  или кристаллы типа  $\text{MeC}_2$ . Одна из теорий связывает различие в форме кристаллов графита с различными механизмами их роста. Наличие примесей в расплаве (S, Mg) может интенсифицировать рост по одним граням и нейтрализовать по другим. В другой теории форма кристаллов графита в чугуне связывается с концентрационным переохлаждением. При добавлении магния в расплав концентрационное переохлаждение увеличивается и образуются пирамиды на фронте кристаллизации. Эти пирамиды, срастаясь, образуют сферолиты графита. Наиболее старой является адсорбционная теория. Поверхностно активные элементы (S, O) адсорбируются на гранях  $\{1\bar{1}00\}$  решетки графита и тем самым увеличивают скорость роста этих граней. Наличие же активных примесей (Mg) приводит к нейтрализации влияния поверхностно активных элементов и рост в направлении  $\{1\bar{1}00\}$  практически прекращается. В работе [3] цитируется большое число исследований, где подробно рассматривается кристаллографическая сторона зарождения и роста кристаллов графита в чугунах.

В настоящей работе процесс зарождения и роста графита рассмотрен с помощью политермических сечений многокомпонентных систем на основе железа с помощью программы Thermo-Calc, на примере чугунов СЧ10 и ВЧ50, составы которых представлены в табл. 1.

Как видно, главное отличие состава чугуна ВЧ50 от СЧ10 состоит в пониженном содержании фосфора (0,1 % против 0,3 %) и в резко уменьшенном содержании серы (0,02 % против 0,15 %).

Чтобы рассмотреть равновесную кристаллизацию чугуна СЧ10, построили политермическое сечение диаграммы Fe–C–Si–Mn–P–S при переменном содержании серы от 0 до 0,2 % и при постоянном содержании легирующих элементов и примеси фосфора (см. табл. 1). Сечение построено в программе Thermo-Calc на основе термодинамической базы TCFE4. Расчет в програм-

Таблица 1

Составы чугунов СЧ10 (ГОСТ 1412–85) и ВЧ50 (ГОСТ 7293–85)

Марка чугуна	Содержание (среднее) легирующих элементов и примесей, % (по массе)				
	C	Si	Mn	P	S
СЧ10 (ГОСТ 1412–85)	3,6	2,4	0,6	0,3	0,15
ВЧ50 (ГОСТ 7293–85)	3,4	2,0	0,6	0,1	0,02

ме Thermo-Calc осуществляется CALPHAD-методом. Сечение представлено на рис. 1.

Фазовые изменения чугуна СЧ10, содержащего 0,15 % S, при равновесной кристаллизации можно видеть на ординате  $e$ . Кристаллизация этого чугуна начинается при 1230 °C (точка  $e_1$ ) с появления сульфидов марганца MnS. Этот процесс продолжается до 1180 °C (точка  $e_2$ ). В интервале 1180 – 1150 °C (от точки  $e_2$  до точки  $e_3$ ) кристаллизуется двойная эвтектика  $L \rightarrow \text{MnS} + \Gamma$  (графит). От 1150 до 1050 °C (от точки  $e_3$  до точки  $e_4$ ) кристаллизуется тройная эвтектика  $L \rightarrow \text{MnS} + \Gamma + \gamma$  (аустенит). Эти три фазы составляют структуру чугуна СЧ10 с 0,15 % S до 900 °C. По расчетам в программе Thermo-Calc массовая доля первичной кристаллизующейся фазы MnS очень мала (0,0024). Вероятно, из-за этого экспериментально она часто не фиксируется, и обычно принято считать, что первично кристаллизуется графит  $L \rightarrow \Gamma$ , а после этого происходит эвтектический процесс  $L \rightarrow \Gamma + \gamma$ . Однако в работе [4] подчеркивается, что сульфид марганца образуется раньше, чем появляется графитная или цементитная эвтектика.

По диаграмме на рис. 1 видно, что при меньших содержаниях серы от 0,15 до 0,10 % (точка  $q_1$ ) кристаллизация чугуна СЧ10 по-прежнему начинается с выпадения кристаллов сульфида марганца, но при постепенно снижающейся до 1180 °C температуре. Дальнейшая кристаллизация чугуна СЧ10 с 0,10 – 0,15 % S полностью совпадает с описанной кристаллизацией этого чугуна с 0,15 % S.

В случае еще меньшего содержания серы от 0,10 до 0,07 % (точка  $q_2$ ) кристаллизация чугуна СЧ10 должна начаться при 1180 °C с появления первичных кри-

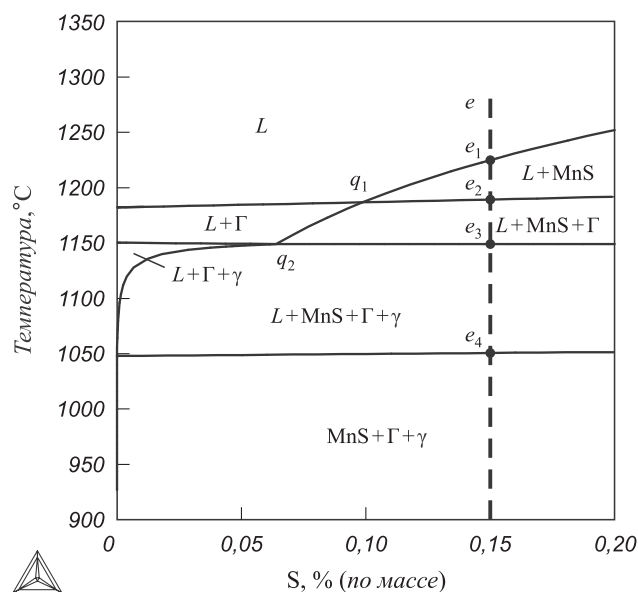


Рис. 1. Политермическое сечение диаграммы состояния Fe–C–Si–P–Mn–S при содержании серы от 0 до 0,2 % и постоянном содержании C, Si, P, Mn, соответствующем чугуну СЧ10 (табл. 1)

таллов графита  $L \rightarrow \Gamma$  и последующего образования двойной эвтектики  $L \rightarrow \Gamma + \text{MnS}$ , температура начала появления которой определяется линией между точками  $q_1$  и  $q_2$ , т.е. от 1180 до 1150 °С. Заканчивается кристаллизация чугуна СЧ10 с 0,07 – 0,10 % S образованием тройной эвтектики  $L \rightarrow \Gamma + \text{MnS} + \gamma$  в интервале 1150 – 1050 °С, т.е. так же, как при 0,10 – 0,15 % S и, судя по диаграмме на рис. 1, при 0,20 % S. При еще меньшем содержании серы от 0,07 до 0 % кристаллизация чугуна СЧ10 должна начаться также с появления первичного графита  $\Gamma$  от 1180 до 1150 °С, после чего должна кристаллизоваться двойная эвтектика  $L \rightarrow \Gamma + \gamma$ , конец кристаллизации которой понижается от 1150 до 1050 °С по мере уменьшения содержания серы в чугуне до 0 %. После указанной двойной эвтектики  $\Gamma + \gamma$  при значащем содержании серы должна образовываться тройная эвтектика  $L \rightarrow \Gamma + \gamma + \text{MnS}$ . Таким образом и в этом случае кристаллизация должна завершиться при 1050 °С.

Рассмотрим кристаллизацию чугуна ВЧ50 с различным содержанием магния. На рис. 2 представлено политемпературное сечение диаграммы состояния системы Fe–C–Si–Mn–P–S–Mg с возрастающим содержанием магния от 0 до 0,1 % при постоянном содержании всех остальных компонентов и примесей (см. табл. 1).

Фазовые превращения при равновесной кристаллизации чугуна ВЧ50, содержащего 0,08 % Mg, видны на ординате  $h$  (рис. 2, а). Кристаллизация этого чугуна начнется при 1180 °С (точка  $h_1$ ), когда появляются первичные кристаллы аустенита  $\gamma$ , которые выпадают из расплава до 1150 °С (точка  $h_2$ ). Далее в малом температурном интервале 1150 – 1145 °С (от точки  $h_2$  до точки  $h_3$ ) происходит эвтектическое превращение  $L \rightarrow \gamma + \Gamma$  (графит). Затем рассматриваемый сплав по-

падает в четырехфазную область  $L + \gamma + \Gamma + L_2$ . При 1125 °С (точка  $h_4$ ) исчезает исходная жидкость  $L$ . Далее, до 800 °С (точка  $h_5$ ) существует трехфазное равновесие  $\gamma + \Gamma + L_2$  (см. рис. 2, б). Ниже 800 °С равновесие становится четырехфазным  $\gamma + \Gamma + L_2 + \alpha$  из-за появления феррита  $\alpha$ . При 780 °С (точка  $h_6$ ) исчезает аустенит  $\gamma$  и равновесие вновь становится трехфазным  $\Gamma + L_2 + \alpha$ . При 710 °С (точка  $h_7$ ) в структуре появляется новая четвертая фаза – сульфид марганца (MnS):  $\Gamma + L_2 + \alpha + \text{MnS}$ . Наконец при 560 °С (точка  $h_8$ ) жидкость  $L_2$  исчезает и в структуре появляется чистый магний (Mg). Таким образом сульфид марганца как самостоятельная фаза в структуре чугуна ВЧ50 с 0,08 % Mg в ходе кристаллизации исходного расплава – жидкости  $L$  не появляется и возникает при температуре ниже 570 °С.

Кристаллизация чугуна ВЧ50, имеющего состав, указанный в табл. 1 и содержащего 0,01 % Mg, может быть представлена по ординате  $f$  на рис. 2, а. Процесс начнется при 1180 °С (точка  $f_1$ ) с появления первичного аустенита  $\gamma$  и будет продолжаться до 1150 °С (точка  $f_2$ ). В очень узком интервале 1150 – 1145 °С (от точки  $f_2$  до точки  $f_3$ ) будет кристаллизоваться двойная эвтектика  $L \rightarrow \gamma + \Gamma$ . От 1145 до 1125 °С (от точки  $f_3$  до точки  $f_4$ ) кристаллизуется тройная эвтектика  $L \rightarrow \gamma + \Gamma + \text{MnS}$  (сульфид марганца). На этом кристаллизация чугуна ВЧ50 с 0,01 % Mg заканчивается.

Для более полного представления о кристаллизации чугуна ВЧ50 в программе Thermo-Calc были определены массовые доли фаз, участвующих в этом процессе, и содержание в этих фазах серы и магния.

В табл. 2 приведены данные о кристаллизации чугуна ВЧ50 с 0,08 % Mg. Здесь представлены семь фаз,

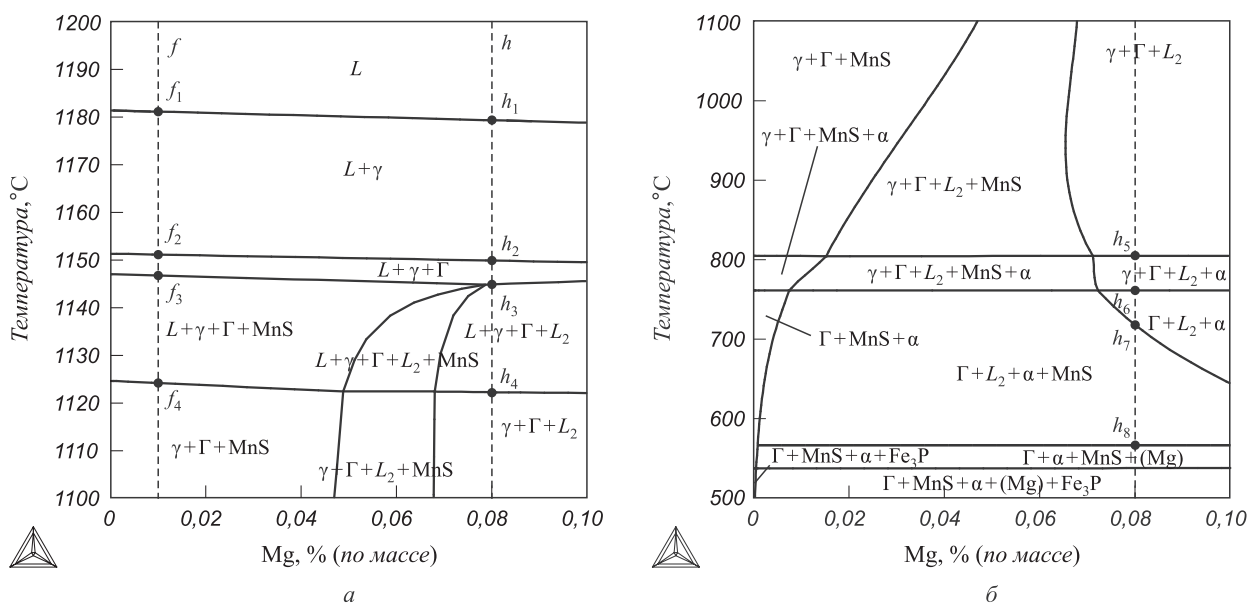


Рис. 2. Политемпературное сечение диаграммы состояния Fe–C–Si–P–Mn–S–Mg при содержании магния от 0 до 0,1 % и постоянном содержании C, Si, P, Mn, S, соответствующем чугуну ВЧ50 (табл. 1)

Фазовые составляющие, их массовые доли и содержание в них серы и магния в ходе равновесной кристаллизации чугуна ВЧ50 с 0,08 % Mg (ордината *h* на рис. 2, а)

<i>t</i> , °C	Фазовая составляющая									
	<i>L</i> ; α			<i>L</i> <sub>2</sub> ; (Mg)			γ, MnS			Г
	<i>m</i> , массовая доля	S, %	Mg, %	<i>m</i> , массовая доля	S, %	Mg, %	<i>m</i> , массовая доля	S, %	Mg, %	<i>m</i> , массовая доля
1200	1,000	0,020	0,080							
1175	0,979	0,020	0,081				0,021	0,97·10 <sup>-4</sup>	0,032	
1150	0,863	0,023	0,087				0,137	1,01·10 <sup>-4</sup>	0,035	
1149	0,725	0,028	0,096				0,272	1,19·10 <sup>-4</sup>	0,038	0,003
1145	0,368	0,054	0,130				0,622	2,29·10 <sup>-4</sup>	0,052	0,010
1144	0,299	0,052	0,133	1,53·10 <sup>-4</sup>	27,308	25,775	0,689	2,22·10 <sup>-4</sup>	0,053	0,012
1125	0,008	0,033	0,137	7,78·10 <sup>-4</sup>	25,168	31,577	0,973	1,40·10 <sup>-4</sup>	0,056	0,018
1120				7,96·10 <sup>-4</sup>	24,955	32,157	0,981	1,29·10 <sup>-4</sup>	0,055	0,019
810				1,18·10 <sup>-3</sup>	16,932	54,029	0,971	6,05·10 <sup>-7</sup>	0,017	0,028
800	<u>0,083</u>	<u>1,05·10<sup>-6</sup></u>	<u>0,010</u>	1,19·10 <sup>-3</sup>	16,745	54,539	0,888	4,71·10 <sup>-7</sup>	0,016	0,028
770	<u>0,796</u>	<u>3,21·10<sup>-7</sup></u>	<u>0,008</u>	1,25·10 <sup>-3</sup>	15,970	56,642	0,169	1,29·10 <sup>-7</sup>	0,014	0,033
760	<u>0,965</u>	<u>1,94·10<sup>-7</sup></u>	<u>0,008</u>	1,27·10 <sup>-3</sup>	15,782	57,152				0,034
710	<u>0,965</u>	<u>4,06·10<sup>-8</sup></u>	<u>0,005</u>	1,29·10 <sup>-3</sup>	15,213	58,701	<u>1,20·10<sup>-5</sup></u>	<u>36,856</u>	<u>0,000</u>	0,034
570	<u>0,965</u>	<u>1,78·10<sup>-10</sup></u>	<u>9,26·10<sup>-4</sup></u>	1,12·10 <sup>-3</sup>	10,822	70,622	<u>2,14·10<sup>-4</sup></u>	<u>36,856</u>	<u>0,000</u>	0,034
560	<u>0,965</u>	<u>1,15·10<sup>-10</sup></u>	<u>8,03·10<sup>-4</sup></u>	<u>7,92·10<sup>-4</sup></u>	<u>0</u>	<u>99,980</u>	<u>5,43·10<sup>-4</sup></u>	<u>36,856</u>	<u>0,000</u>	0,034

участвующих в кристаллизации: исходная жидкость *L*, феррит α, вторая жидкость *L*<sub>2</sub>, сульфид марганца MnS, аустенит γ, чистый магний (Mg), графит Г. Расчетные данные приведены от 1200 до 500 °C. В табл. 2 имеется пять колонок. Во второй, третьей и четвертой колонках указано по две фазы, каждая первая фаза не подчеркнута, как и относящиеся к ней сведения при соответствующих температурах. Каждая вторая фаза подчеркнута, как и ее свойства и характеристики при соответствующих температурах.

При 1200 °C существует одна фаза – жидкость *L*. Ее массовая доля равна единице, в ней содержится 0,020 % S и 0,080 % Mg. При 1175 °C массовая доля жидкости *L* уменьшается до 0,979, при этом состав этой жидкости не изменяется. Массовая доля появившегося аустенита равна 0,021, в нем содержится 0,97·10<sup>-4</sup> % S и 0,032 % Mg. При 1125 °C массовая доля жидкости *L* снижается до 0,008, в ней содержится 0,033 % S и 0,137 % Mg. Появившаяся вторая жидкость *L*<sub>2</sub> имеет массовую долю 7,78·10<sup>-4</sup> и содержит 25,168 % S и 31,577 % Mg. Массовая доля аустенита γ возрастает до 0,973, в нем содержится 1,40·10<sup>-4</sup> % S и 0,056 % Mg. Массовая доля появившегося графита Г равна 0,018. Ниже 1125 °C исходной жидкости *L* уже нет, массовая доля жидкости *L*<sub>2</sub> при 770 °C достигает величины 1,25·10<sup>-3</sup> с содержанием 15,970 % S и 56,642 % Mg. При

770 °C массовая доля аустенита γ снижается до 0,169 с содержанием 1,29·10<sup>-7</sup> % S и 0,014 % Mg. Ниже 770 °C в структуре чугуна аустенит γ отсутствует, а массовая доля феррита α при 710 °C возрастает до 0,965 при содержании 4,06·10<sup>-8</sup> % S и 0,005 % Mg. При 710 °C массовая доля жидкости *L*<sub>2</sub> практически остается той же, что и при 770 °C, как и содержание в ней серы и магния. То же можно сказать о феррите α. Массовая доля графита при 710 °C возрастает до 0,034 и появляется сульфид марганца MnS с массовой долей 1,20·10<sup>-5</sup>. Важно отметить, что при температуре 710 °C практически вся сера содержится в жидкости *L*<sub>2</sub>, так как 1,29·10<sup>-3</sup>·15,213 = 0,0196 % (содержание серы в сплаве 0,02 %). При 560 °C массовая доля феррита α и содержание в нем серы и магния остаются прежними, жидкость *L*<sub>2</sub> исчезает, появляется чистый магний с массовой долей 7,92·10<sup>-4</sup>, массовая доля сульфида марганца MnS достигает 5,43·10<sup>-4</sup>. Массовая доля графита равна 0,034.

В табл. 3 описана кристаллизация чугуна, имеющего состав ВЧ50 (см. табл. 1) при содержании 0,01 % Mg. По данным работы [5] при таком содержании магния в структуре обнаруживается пластинчатый графит. Из табл. 3 видно, что кристаллизация этого сплава начинается при 1180 °C с появления первичных кристаллов аустенита γ. Этот процесс заканчивается при 1150 °C. Далее идет кристаллизация двойной эвтектики

**Фазовые составляющие, их массовые доли и содержание в них серы и магния в ходе равновесной кристаллизации чугуна ВЧ50 с 0,01 % Mg (ордината *f* на рис. 2)**

<i>t</i> , °С	Фазовая составляющая									
	Жидкость (L)			γ			MnS			Г
	<i>m</i> , массовая доля	S, %	Mg, %	<i>m</i> , массовая доля	S, %	Mg, %	<i>m</i> , массовая доля	S, %	Mg, %	<i>m</i> , массовая доля
1200	1,000	0,020	0,010							
1190	1,000	0,020	0,010							
1180	0,994	0,020	0,010	0,006	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,004				
1170	0,946	0,021	0,010	0,054	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,004				
1160	0,899	0,022	0,011	0,101	1,0·10 <sup>-4</sup>	0,004				
1150	0,663	0,030	0,013	0,333	1,3·10 <sup>-4</sup>	0,005				0,004
1147	0,373	0,053	0,016	0,617	2,3·10 <sup>-4</sup>	0,006				0,010
1145	0,251	0,053	0,018	0,736	2,3·10 <sup>-4</sup>	0,007	1,8·10 <sup>-4</sup>	36,851	0	0,013
1142	0,149	0,050	0,021	0,836	2,2·10 <sup>-4</sup>	0,008	3,4·10 <sup>-4</sup>	36,851	0	0,015
1140	0,109	0,048	0,022	0,875	2,1·10 <sup>-4</sup>	0,009	4,0·10 <sup>-4</sup>	36,851	0	0,016
1130	0,021	0,041	0,024	0,961	1,8·10 <sup>-4</sup>	0,010	5,2·10 <sup>-4</sup>	36,852	0	0,018
1120				0,981	1,5·10 <sup>-4</sup>	0,010	5,4·10 <sup>-4</sup>	36,852	0	0,019

L → γ + Г(графит). При 1145 °С в структуре сплава присутствуют: жидкость L с массовой долей 0,251, содержащая 0,053 % S и 0,018 % Mg; аустенит γ с массовой долей 0,736, содержащий 2,3·10<sup>-4</sup> % S и 0,007 % Mg; сульфид марганца MnS с очень небольшой массовой долей 1,8·10<sup>-4</sup> и содержащий 36,851 % S; графит Г с массовой долей 0,013. При 1130 °С кристаллизация рассматриваемого чугуна может считаться практически законченной, поскольку при этой температуре массовая доля жидкости L равна 0,025. При 1120 °С жидкость L отсутствует, массовая доля аустенита γ равна 0,981 при содержании 1,5·10<sup>-4</sup> % S и 0,010 % Mg; массовая доля сульфида марганца MnS равна 5,4·10<sup>-4</sup> с содержанием 36,852 % S, массовая доля графита равна 0,019.

Итак, выявлено серьезное различие кристаллизационных процессов серого чугуна СЧ10, в структуре которого имеется пластинчатый графит, и высокопрочного чугуна ВЧ50, в структуре которого должен присутствовать шаровидный графит. Кристаллизация чугуна СЧ10 начинается либо с появления первичных кристаллов сульфида марганца MnS (при >0,10 % S), либо после выпадения очень малого количества первичных кристаллов графита в составе двойной эвтектики Г + MnS (при <0,1 % S) и затем в составе тройной эвтектики Г + MnS + γ. Таким образом сульфид марганца MnS присутствует практически с самого начала и в течение всего кристаллизационного процесса серого чугуна СЧ10. Кристаллизация чугуна ВЧ50 начинается с выпадения кристаллов первичного аустенита. Если содержание магния в расплаве находится на уровне

0 – 0,08 %, при 1150 °С выпадает графит и затем, при 1145 °С сульфид марганца. Таким образом при кристаллизации чугуна ВЧ50 появление кристаллов графита и выпадение кристаллов сульфида марганца происходит одновременно. Эти обстоятельства дают основание обсудить возможность зарождения кристаллов графита на кристаллах сульфида марганца. Известно [6], что графит относится к веществам с большой энтропией образования. Для таких веществ характерен тангенциальный рост кристаллов, приобретающих форму игл или пластин. Зарождение кристаллов, обладающих тангенциальным ростом, требует больших переохлаждений и поэтому тип конечной структуры зависит от наличия центров кристаллизации. На основании изложенного можно выдвинуть предположение, что частицы сульфида марганца MnS являются центрами кристаллизации для графита Г. При наличии центров кристаллизации в виде MnS в серых чугунах графит кристаллизуется в пластинчатой форме. В чугунах же высокопрочных, в которых мало серы и отсутствуют центры кристаллизации в виде сульфидов марганца MnS, образование кристаллов графита происходит в условиях значительного переохлаждения и на иных центрах кристаллизации, менее благоприятных, чем сульфид марганца.

Если форма кристаллов графита определяется наличием или отсутствием частиц сульфида марганца как центров кристаллизации, то причина, по которой в чугунах с малым содержанием серы и при отсутствии магния наблюдается образование пластинчатого графита, может заключаться в следующем. При кристалли-

зации высокоэнтропийных фаз, каким является графит Г, требуются большие переохлаждения. Поэтому при температурах несколько ниже границы фазовых областей ( $L + \gamma$ ) и ( $L + \gamma + \Gamma$ ) эвтектическое превращение  $L \rightarrow \gamma + \Gamma$  не реализуется, и сплавы попадают в область кристаллизации тройной эвтектики  $L \rightarrow \gamma + \Gamma + \text{MnS}$ . Этому способствует узкий интервал кристаллизации двойной эвтектики  $L \rightarrow \gamma + \Gamma$ , равный 5 °С.

Чтобы обосновать выдвинутую гипотезу, необходимо рассмотреть возможность совмещения кристаллических решеток сульфида марганца MnS и графита Г. Сульфид марганца ( $\alpha\text{-MnS}$ ) имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку с параметром  $a = 5,222 \text{ \AA}$  [7, 8]. Графит имеет гексагональную решетку с параметрами  $a = 1,42 \text{ \AA}$  и  $c = 3,39 \text{ \AA}$  [9]. Структура графита состоит из чередующихся слоев, составленных из гексагональных ячеек. Каждый слой смещен по отношению к двум соседним на половину диагонали шестиугольника (гексагона). В работе [10] представлена другая элементарная ячейка с параметрами  $a = 2,46 \text{ \AA}$  и  $c = 6,7 \text{ \AA}$ . Это связано с тем, как изображается основание элементарных ячеек решетки – в виде гексагонов со стороной 1,42 Å без атома в центре или в виде гексагонов со стороной 2,46 Å и с центральным атомом внутри (общепринятое изображение гексагональной решетки). Проекция плоскости ( $1\bar{1}00$ ) графита по данным работы [9] и плоскости (110) сульфида марганца по данным работы [7] представлена на рис. 3. Видно, что по указанным плоскостям имеется довольно близкое соответствие. В направлении [001] разность параметров кристаллических решеток составляет  $(7,39 - 6,78) \cdot 100 \% / 6,78 = 9,0 \%$ , а в направлении [110] она составляет  $(5,22 - 4,92) \cdot 100 \% / 4,92 = 6,1 \%$ . Принято считать, что для эпитаксии (зарождения и роста кристаллов одного вещества на кристаллах другого)

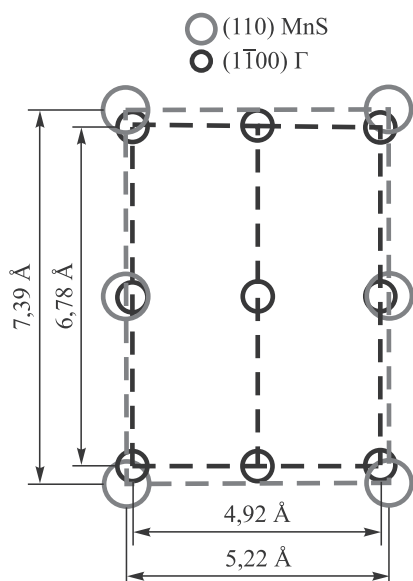


Рис. 3. Схема совмещения кристаллических решеток графита Г и сульфида марганца MnS по плоскостям  $\{1\bar{1}00\}$  и  $\{110\}$

необходимо, чтобы разность параметров кристаллической решетки веществ была не более 10 % [11]. Следовательно, кристаллы сульфида марганца могут быть центрами кристаллизации для графита. Зарождение тем более вероятно, что у сульфида марганца семейство  $\{110\}$  состоит из шести плоскостей. У графита семейство  $\{1\bar{1}00\}$  также состоит из шести плоскостей. Рассматривалась также возможность совмещения по плоскостям  $\{100\}$  сульфида марганца и  $\{11\bar{2}0\}$  графита, но расхождение в направлении  $[100]$  составило 15 % и поэтому этот вариант был отброшен.

Остается невыясненным один важный вопрос. Если сульфид марганца является центром кристаллизации графита в чугунах, почему наблюдается отбел в чугунах, содержащих достаточное количество серы и марганца для образования большого числа центров кристаллизации для графита. Возможно, что сульфид марганца в той же степени может являться центром кристаллизации и для цементита.

В работе [3] указывается, что часто внутри сферолитов графита обнаруживаются частицы кристобалита  $\text{SiO}_2$ . Был произведен расчет фазового состава для рассматриваемых в работе чугунов с учетом содержания кислорода. Расчет показывает, что частицы  $\text{SiO}_2$  образуются при более высокой температуре, чем сульфид марганца MnS. С них начинается первичная кристаллизация вне зависимости от содержания магния. Следовательно рост частиц сульфида марганца может происходить на ранее образовавшихся частицах оксида кремния  $\text{SiO}_2$ .

В заключении нужно отметить, что предлагаемая гипотеза о том, что модифицирование структуры сплавов связано с отсутствием центров кристаллизации, в общем виде была высказана более, чем 50 лет назад в работе [11] для алюминиевых сплавов.

**Выводы.** Проведен анализ процесса кристаллизации чугунов СЧ10 и ВЧ50 с использованием программы Thermo-Calc.

Показано, что основное различие между чугунами СЧ10 и ВЧ50 выражается в том, что кристаллизация серого чугуна СЧ10 проходит с появлением сульфида марганца с самого начала процесса. Кристаллизация высокопрочного чугуна ВЧ50 начинается с выпадения аустенита, сульфид марганца появляется в конце кристаллизации.

Показано, что ГЦК кристаллическая решетка сульфида марганца MnS по плоскостям  $\{110\}$  хорошо сопрягается с гексагональной кристаллической решеткой графита по плоскостям  $\{1\bar{1}00\}$ .

Выдвинуто предположение, что частицы сульфида марганца служат готовыми центрами кристаллизации для графита, который поэтому приобретает пластинчатую форму, характерную для серого чугуна. В высокопрочном чугуне с достаточным содержанием магния сульфид марганца образуется в конце кристаллизации, а графит кристаллизуется на собственных зародышах

при значительных переохлаждениях, из-за чего приобретает шаровидную форму. Рост частиц сульфида марганца может происходить на частицах оксида кремния SiO<sub>2</sub>, 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. Тен<sup>1</sup>, Б.М. Киманов<sup>2</sup>, Е.М. Рахуба<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
<sup>2</sup>Химико-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