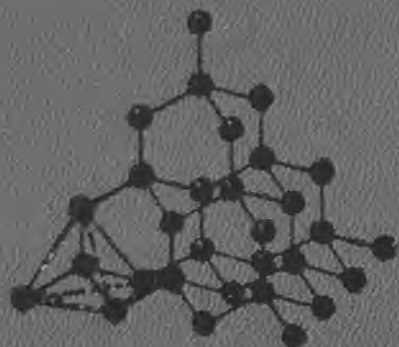


К. В. БУНИН, В. И. МАМИНЧУКА, Ю. П. ТАРАН

ОСНОВЫ МЕТАЛЛО- ГРАФИИ ЧУГУНА



К. П. БУНИН, Я. Н. МАЛИНОЧКА, Ю. Н. ТАРАН

ОСНОВЫ МЕТАЛЛО- ГРАФИИ ЧУГУНА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МЕТАЛЛУРГИЯ» Москва 1969

УДК 669.13 : 620.18

Основы металлографии чугуна. Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. Изд-во «Металлургия», 1969, с. 416.

В книге изложены современные данные по основным вопросам металлографии чугуна. Рассмотрены фазовые равновесия, механизм кристаллизации избыточных фаз и эвтектик, микроликвация примесей, формирование структуры чугунных отливок, структурные изменения в процессе охлаждения после затвердевания и при нагреве. Уделено внимание кинетическим диаграммам кристаллизации и фазовых превращений в твердом состоянии. Рассмотрены обычные, легированные и модифицированные чугуны.

Рекомендуется инженерам и научным работникам, занимающимся изготовлением, обработкой и исследованием чугунных отливок, а также может быть полезна студентам и аспирантам металлургических и машиностроительных вузов. Илл. 353. Табл. 13. Библ. 509 назв.

3-11-3
97-69

Предисловие	4
I. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЧУГУНАХ	5
Глава 1. Компоненты и фазы чугуна	5
1. Компоненты	5
2. Фазы	10
Глава 2. Диаграммы фазового равновесия и классификация чугунов	22
3. Система Fe—C	22
4. Система Fe—C—Si	25
5. Система Fe—C—P	36
6. Влияние примесей на диаграмму состояния Fe—C-сплавов	38
7. Структурные классификации чугунов	41
II. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЧУГУНОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ	43
Глава 3. Кристаллизация серого чугуна	43
8. Кристаллизация первичного аустенита	43
9. Кристаллизация первичного графита	55
10. Эвтектическая кристаллизация $J\text{K} \rightarrow A + Г$	83
11. Влияние примесей	117
Глава 4. Кристаллизация белого и половинчатого чугунов	137
12. Кристаллизация первичного карбида и аустенита	137
13. Эвтектическая кристаллизация $J\text{K} \rightarrow A + Ц$	156
14. Влияние примесей на кристаллизацию белого чугуна	189
15. Кристаллизация половинчатого чугуна	229
Глава 5. Кинетика кристаллизации чугунов	234
16. Кинетические диаграммы кристаллизации чугуна	234
17. Влияние примесей на кинетику кристаллизации чугуна	237
Глава 6. Формирование структуры чугунных отливок при затвердевании	243
18. Диаграммы затвердевания	243
19. Особенности первичной структуры отливок	255
20. Структура отбеленных отливок	268
III. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЧУГУНАХ ПОСЛЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ	
Глава 7. Структурные изменения при охлаждении	277
21. Выделение графита и цементита из аустенита	277
22. Графитизация карбидов	284
23. Сфероидизация и коалесценция	301
24. Эвтектоидный распад аустенита	307
25. Бейнитное и мартенситное превращение аустенита	329
26. Некоторые особенности структуры матрицы чугуновых отливок	338
Глава 8. Структурные изменения при нагреве чугуна	351
27. Аустенитизация	351
28. Структурные изменения фосфидной эвтектики	377
29. Структурные изменения при многократных нагревах	386
Глава 9. Структурные изменения при деформировании и термической обработке чугуна	390
30. Структурные изменения при холодной деформации	390
31. Структурные изменения при горячей деформации	395
32. Виды термической обработки чугуна	398
Литература	403

ПРЕДИСЛОВИЕ

Чугун — важнейший литейный материал, широко применяющийся в металлургии и машиностроении. В СССР около 75% отливок изготавливается из чугуна.

Свойства чугуна определяются в первую очередь структурой, формирующейся при затвердевании, в процессе охлаждения в твердом состоянии и при термической обработке.

Вопросами формирования структуры чугуна уже более 70 лет занимаются многие исследователи. Большой вклад внесли советские ученые, особенно за последние 20—25 лет.

Получены новые данные о механизме кристаллизации первичных фаз и эвтектических колоний, о распаде аустенита при охлаждении и его образовании при нагреве чугуна. Исследована микроликвация примесей и ее влияние на структурные превращения. Изучено влияние различных модификаторов и легирующих элементов на кристаллизацию, структуру и свойства чугунов.

В книге подытожены результаты металлографических исследований чугуна, начатых авторами в 1935 г. и выполненных в последнее время в Институте черной металлургии и Днепропетровском металлургическом институте. Использованы данные и других отечественных и зарубежных работ по металлографии чугуна.

Авторы сознают, что некоторые из изложенных в книге вопросов исследованы недостаточно. Однако их рассмотрение целесообразно в интересах стимулирования дальнейших исследований.

При проведении исследований и подготовке книги авторам оказали большую помощь их сотрудники: Ю. С. Ахматов, А. А. Баранов, Г. Е. Белай, Ю. К. Бунина, Г. М. Воробьев, Л. Н. Воробьева, Э. Д. Глебова, И. П. Горлова, Я. В. Гречный, Н. М. Данильченко, В. З. Долинская, Л. А. Долинская, В. В. Евсюков, К. М. Жак, Ж. Б. Закорко, Л. И. Иванов, С. Н. Иванов, Г. И. Иванцов, Л. Г. Калинина, Г. З. Ковальчук, И. Е. Лев, Н. Л. Ленченко, В. И. Мазур, Б. Ф. Марцынин, Б. П. Моисеев, В. И. Новик, Н. Г. Осада, И. И. Павленко, С. Д. Павлова, Э. К. Пирогова, Э. Н. Погребной, М. И. Притоманова, [А. К. Репин,] Н. И. Репина, В. М. Снаговский, А. В. Черновол, В. Д. Черняк, И. Г. Хейфец, С. А. Федорова, О. И. Фомичев, Т. М. Шпак, А. И. Яценко. Всем указанным товарищам авторы выражают свою искреннюю признательность.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЧУГУНАХ

Глава 1

КОМПОНЕНТЫ И ФАЗЫ ЧУГУНА

1. КОМПОНЕНТЫ

Технические чугуны являются многокомпонентными железными сплавами с высоким содержанием углерода (обычно $>2\%$).

Железо — основной компонент чугуна, характеризуется атомным номером 26 и электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Как и все переходные металлы, железо имеет недостроенные внутренние электронные оболочки: при наличии двух электронов в $4s$ -состоянии в атомах недостает четырех электронов в $3d$ -состоянии.

Согласно диаграмме фазового равновесия (рис. 1) возможны шесть состояний железа [126, 485, 223]: газообразное с вандерваальсовой связью между атомами, жидкое и четыре кристаллические полиморфные модификации α , γ , δ , ϵ с металлической связью, энергия которой оценивается в 90—93,6 ккал/г-атом. В зависимости от внешних условий в кристаллическом железе возможны три типа атомных структур: α -Fe и δ -Fe, характеризующиеся кубической объемноцентрированной решеткой (рис. 2,а; у α -Fe $a=2,867 \text{ \AA}$), γ -Fe — кубической гранецентрированной (рис. 2,б; $a=3,656 \text{ \AA}$) и ϵ -Fe — гексагональной плотноупакованной (рис. 2,в).

При атмосферном давлении (штрих-пунктирная линия на рис. 1) модификация α -Fe устойчива от абсолютного нуля до точки A_3 (910°C). До точки A_2 (768°C , точка Кюри) α -железо — ферромагнитно. При температуре, близкой к точке A_2 , тепловое движение атомов расстраивает однообразную ориентацию спиновых магнитных моментов электронов и α -Fe теряет ферромагнетизм. В интервале A_2 — A_3 оно парамагнитно. Железо в этом состоянии раньше обозначали как самостоятельную полиморфную модификацию β . Поскольку, однако, потеря ферромагнетиз-

ма не связана с изменением типа решетки, этим обозначением сейчас не пользуются.

Точка A_3 — температура равновесия модификаций α и γ , а точка A_4 (1400°C) — температура равновесия γ и δ . γ -Fe устойчиво в интервале A_3 — A_4 , а δ -Fe — от A_4 до точки плавления железа (1539°C).

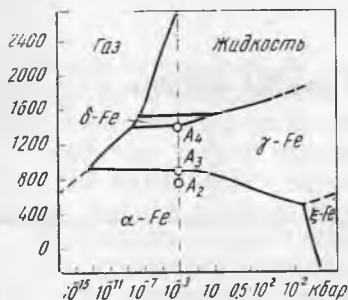


Рис. 1. Диаграмма состояния железа

Изменение удельного объема железа в зависимости от температуры показано на рис. 3. Расширение объема δ -Fe при нагревании укладывается на кривую расширения α -Fe, экстраполированную в область температур выше A_4 . Таким образом, при атмосферном давлении существуют две кристаллические упаковки атомов железа, характеризующиеся объемноцентрированной (α , δ) и гранецентрированной

(γ) кубическими решетками. Особенность полиморфизма железа состоит в том, что температурный интервал существования объемноцентрированной модификации расчленен на два участка областью стабильности гранецентрированной модифи-

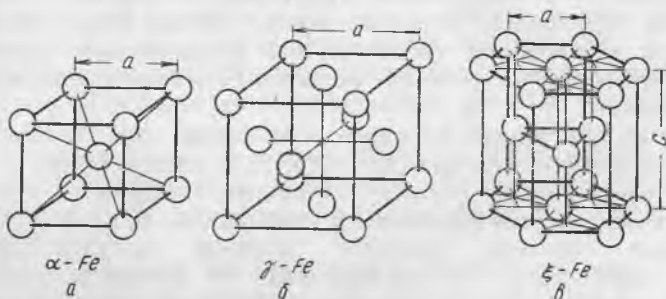


Рис. 2. Элементарные ячейки α -Fe, γ -Fe и ϵ -Fe

кации. Характерно и то, что превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ происходит с уменьшением объема. Обычно же при полиморфном превращении низкотемпературной модификации в высокотемпературную плотность упаковки атомов уменьшается и объем увеличивается. Причина аномального поведения железа не установлена. Превращение $\gamma \rightarrow \delta$ происходит с уменьшением плотности упаковки и является в этом отношении нормальным.

Повышение давления расширяет области устойчивости состояний γ и ϵ с плотной упаковкой атомов, а области существования менее плотных упаковок α и δ выклиниваются (см. рис. 1).

Углерод — второй компонент чугуна, характеризуется атомным номером 6 и электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^2$. Известно, [304, 305, 263], что существует несколько полиморфных модификаций углерода (рис. 4). В обычных условиях стабильной модификацией является графит, характеризующийся сло-

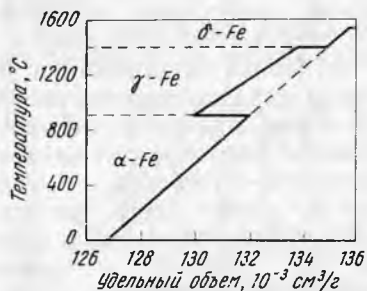


Рис. 3. Изменение удельного объема железа при нагреве

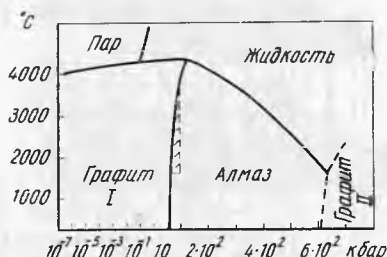


Рис. 4. Диаграмма состояния углерода

стой решеткой (рис. 5). В плоскости базиса между атомами действуют сильные ковалентные связи (энергия связи 170 ккал/г-атом); центры атомов располагаются в углах правильных шестиугольников, расстояние a равно $1,415 \text{ \AA}$. Ковалентные связи осуществляются спариванием трех валентных электронов каждого атома с электронами трех окружающих его соседей. Четвертые валентные электроны коллективизируются, и это придает графиту металличность: высокую электропроводность, непрозрачность и блеск. Между слоями действуют слабые поляризационные силы Ван-дер-Ваальса (энергия связи $10\text{—}20 \text{ ккал/г-атом}$).

Каждый слой кристалла графита можно рассматривать как плоскую макромолекулу, поляризованную под действием соседних макромолекул. В результате взаимного притяжения диполей слои графита сближаются до тех пор, пока силы Ван-дер-Ваальса не уравновешиваются отталкиванием, обусловленным перекрытием электронных оболочек макромолекул. Расстояние между слоями при комнатной температуре $3,3544 \text{ \AA}$.

В зависимости от относительного размещения слоев различают графит с гексагональной и ромбической структурой. В первом случае атомы углерода в каждом слое расположены против центров шестиугольников соседнего слоя (рис. 6, а); каждый третий слой характеризуется таким же расположением атомов, как и первый, т. е. упаковка выражается чередованием слоев АБАБАБ... Во втором случае порядок чередования слоев иной — АБВАБВ... (рис. 6, б), т. е. повторяемость упаковки атомов в слоях происходит не через один, а через два слоя. Доля гексагональной и ромбической упаковки в кристал-

лах графита может меняться в результате смещения слоев. Например, при размоле графита увеличивается доля ромбической упаковки; предполагается, что механизм этого перехода аналогичен двойникованию [409]. Нагрев до 2200—2700 °С способствует переходу ромбической структуры в более устойчивую гексагональную.

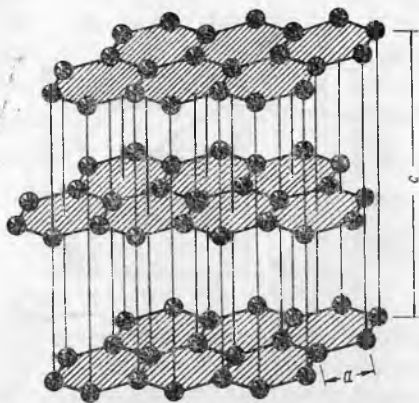


Рис. 5. Кристаллическая решетка графита

Алмазная модификация углерода характеризуется решеткой типа цинковой обманки (рис. 7). Структурный элемент решетки — тетраэдр — очерчен в левой части рисунка пунктирными линиями. В отличие от графита, в алмазе каждый атом ковалентно связан с четырьмя соседями, расположенными в вершинах элементарного тетраэдра на расстоянии 1,5445 Å. Энергия этих связей оценивается в 170 ккал/г-атом.

В обычных условиях алмаз метастабилен (см. рис. 4), однако переход его в графит происходит лишь при температурах выше 1250 °С, причем с увеличением давления температура перехода повышается. При давлениях > 10 кбар алмазная модификация углерода стабильная. Из диаграммы состояния видно, при каких условиях возможно превращение графита в алмаз, что имеет большое практическое значение. На рис. 4 штриховкой отмечена область давлений и температур, используемых при производстве искусственных алмазов. При их получении применяют металлические катализаторы, в том числе железо. При высоких давлениях и температурах графит растворяют в железе, а затем при охлаждении углерод частично выделяется из раствора в виде кристаллов алмаза [6].

При давлениях выше 600 кбар устойчивой модификацией углерода является графит II. Предполагается, что он имеет тетрагональную объемноцентрированную упаковку типа белого олова, которую можно представить как сильно искаженную алмазную упаковку.

Кремний — третий компонент технических чугунов. Он характеризуется атомным номером 14 и электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Полной диаграммы состояния кремния нет. На рис. 8 представлена лишь схема по данным работ [126, 391].

В обычных условиях кремний имеет тетраэдрическую упаковку атомов, подобную алмазной (см. рис. 7). Четыре внешних s - и p -электронов каждого атома, спариваясь с такими же

электронами четырех соседних атомов, образуют ковалентные связи. Так как прочность ковалентных связей снижается с увеличением общего числа электронов в атоме, межатомная связь в кремнии слабее, чем в алмазе. Поэтому температура плавления его ниже (1412°C), а металлические свойства выражены сильнее.

При давлениях выше 200 кбар кремний имеет объемно-центрированную тетрагональную упаковку атомов [389].

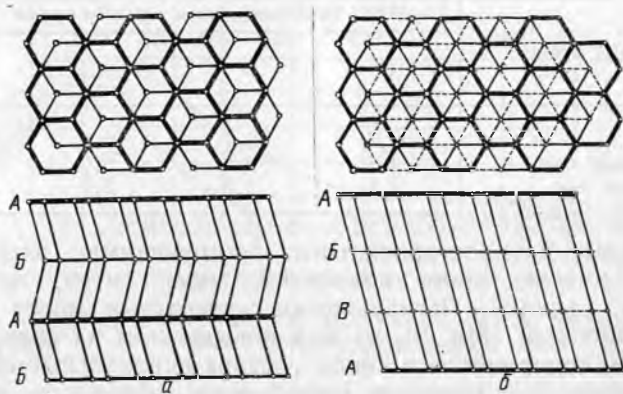


Рис. 6. Гексагональная (а) и ромбическая (б) структура графита

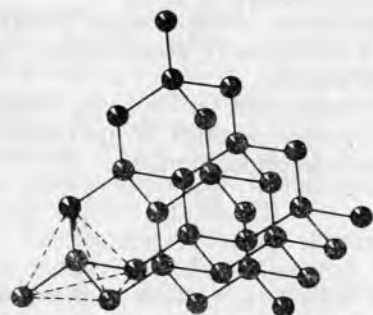


Рис. 7. Кристаллическая решетка алмаза

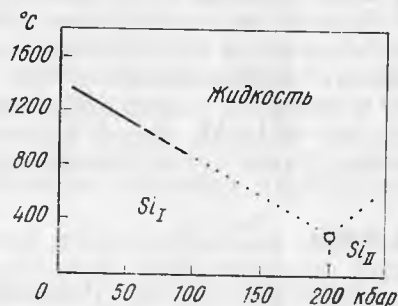


Рис. 8. Диаграмма состояния кремния

Помимо углерода и кремния, технические чугуны содержат и другие примеси. Их можно разбить на две группы: 1) технологические, или обычные примеси, попадающие в состав чугуна в процессе производства; 2) легирующие и модифицирующие примеси — специально вводимые элементы для регулирования структурообразования и свойств чугуна.

К обычным примесям относятся фосфор, сера, марганец, водород, азот, кислород. В обычных чугунах содержится

0,05—0,20% S, 0,5—1,0% Mn. Количество фосфора изменяется в пределах 0,05—0,8%, при производстве отливок специального назначения (например, художественное литье) содержание его доходит до 2,5%. Возможное содержание газообразных элементов в промышленных чугунах указано в табл. 1 [77, с. 75].

Таблица 1

Содержание газов в промышленных чугунах

Плавильный агрегат	Содержание газов, см ³ /100 г чугуна			
	О	Н	Н	Всего
Вагранка	1,7	2,7	6,2	10,6
Электродуговая печь . .	1,1	2,0	6,6	9,7
Индукционная печь . . .	1,1	2,3	3,7	7,1

Наиболее распространенными легирующими элементами являются никель, хром, алюминий, медь, титан, молибден, вольфрам, ванадий. Легирующими элементами могут быть и обычные примеси (Mn, Si, P) при повышенном их содержании.

Чугуны, содержащие в своем составе специальные легирующие элементы или имеющие повышенное содержание обычных примесей, называют легированными. В зависимости от того, какими элементами легирован чугун, его называют хромистым, хромоникелевым, хромоникельмолибденовым и т. д.

Чугуны, не содержащие специальных легирующих элементов и имеющие обычные примеси в небольших количествах, называют нелегированными или обычными.

В качестве модифицирующих примесей в чугуны вводят магний, кальций, церий, лантан, сурьму, висмут и другие элементы. Такие чугуны называют модифицированными.

2. ФАЗЫ

Основными фазами чугунов являются жидкий и твердые растворы углерода, кремния и примесей в железе, а также графит и карбиды.

Жидкий раствор представляет собой конденсированную фазу; имеет плотную упаковку атомов, не обладающую дальним порядком. В жидком растворе атомы железа взаимодействуют между собой и с атомами примесей, их валентные электроны полностью или частично коллективизируются и создается в основном металлическая связь. Межатомные связи в жидком растворе слабее, чем в кристаллическом состоянии. Различие связей вблизи точки плавления характеризуется теплотой плавления. При растворении углерода в жидком железе силы связи между атомами железа уменьшаются, что следует из пониже-

ния температуры плавления с увеличением содержания углерода.

Железоуглеродистые расплавы, содержащие $< 2\%$ С, микроскопически однородны (гомогенны). Более высокоуглеродистые расплавы при небольших перегревах микрогетерогенны. Это подтверждается следующим экспериментом. Если капли жидкого чугуна охлаждать в воде, то при химическом ана-



Рис. 9. Влияние скорости охлаждения капель жидкого чугуна на содержание графита

лизе дробинки обнаруживается немного графита, хотя микроскопически его частицы не выявляются [32]. При достаточно большой скорости охлаждения (она обратно пропорциональна величине дробинки) содержание графита стабилизируется (рис. 9) на уровне, зависящем от химического состава и температуры сплава. Появление этого графита связано, по-видимому, с гетерогенностью жидкого раствора, с наличием в нем микрогруппировок атомов углерода [33, 136, 74]. Центрифугирование Fe—C расплавов и изучение распределения углерода по длине образцов позволяет оценить величину группировок в 10^{-6} — 10^{-7} см [75, 73].

Тенденция к такому частичному микроразделению компонентов является общей чертой расплавов эвтектического типа. Она обнаружена и в других системах [31, 119, 10]. Склонность эвтектических расплавов к микроразделению связана с более сильным взаимодействием одноименных атомов, чем разнородных. Различие связей наиболее сильно проявляется в твердом состоянии и сохраняется после расплавления при небольших перегревах. При высоких же температурах из-за интенсивного теплового движения атомов отступления от полной молекулярной смешиваемости компонентов исчезают.

Твердые растворы в чугунах имеют в качестве растворителя железо. В зависимости от его состояния различают твердые растворы α , γ и δ . Раствор примесей в α -Fe (δ -Fe), называемый ферритом, характеризуется кубической объемноцентрированной решеткой. Различают высокотемпературный δ -феррит и

низкотемпературный α -феррит (или просто феррит), хотя их атомные структуры одинаковы. Раствор примесей в γ -Fe, называемый аустенитом, характеризуется кубической гранецентрированной решеткой.

В чугунах образуется, по-видимому, и твердый раствор примесей в ϵ -Fe. В очень быстро закристаллизовавшихся пленках чугуна наблюдается [43] особая светлотравящаяся фаза, образующаяся, по-видимому, в результате безызбирательной кристаллизации: жидкость переходит в твердый раствор того же состава.

Рентгеновское исследование быстро охлажденных пленок чугуна толщиной 5—30 $\mu\text{к}$ показало, что образующийся таким путем твердый раствор имеет гексагональную плотную упаковку атомов железа с параметрами решетки $a=2,622 \text{ \AA}$, $c=4,318 \text{ \AA}$ $c/a=1,646$ [467].

Количество ϵ -раствора, обнаруживаемого в пленках, увеличивается с повышением скорости охлаждения. В чугунах с 4% С и 2% Si оно доходило до 100%. В чугунах с 4% С и 2% Mn, с 4% С и 2% Cr, с 4% С и 4% Ni оно составляло от 40 до 85%. Твердый раствор примесей в ϵ -Fe метастабилен; при 20 °С, он сохраняется несколько недель, а при температурах, превышающих 100 °С, он распадается через десятки минут.

Атомы (ионы) растворенных элементов могут занимать различные позиции в кристаллах железа: узлы, междоузлия и дефектные участки. Благодаря малым размерам ионы углерода могут размещаться в междоузлиях. Они занимают и дефектные участки кристаллов растворителя: размещаются в вакантных узлах, концентрируются у дислокаций, на субграницах и границах зерен.

Растворимость углерода в γ -Fe достигает 2,03%, в α -Fe — 0,025% и в δ -Fe — 0,08%. На первый взгляд кажется странным, что растворимость углерода в α - и δ -Fe с менее плотной упаковкой атомов железа меньше, чем в γ -Fe. Этот факт находит объяснение при сравнении величины межатомных пор в решетках α и γ . На рис. 10, а приведена проекция модели гранецентрированного куба, составленной из шаров радиуса r и рассеченной пополам. Контуры элементарной ячейки отмечены штрих-пунктиром. В октаэдрическую пору, расположенную в центре куба, можно вписать сферу радиусом $0,41 r$. Такие же поры, как видно из рис. 10, а, имеются в центре всех ребер куба. Так как каждое ребро принадлежит четырем элементарным ячейкам, то всего на ячейку приходится четыре поры радиуса $0,41 r$. Существуют поры и меньшего размера. На проекции модели (рис. 10, б) удален один из угловых шаров. Каждый такой шар образует с тремя прилегающими к нему центрогранными шарами (1—3 на рис. 10, б) тетраэдрическую пору, в которую можно вписать сферу радиусом $0,225 r$. Общее число таких пор в ячейке равно числу угловых атомов, т. е. восьми.

На рис. 10, *а* показана проекция модели двух сопряженных объемноцентрированных кубиков, составленной из шаров такого же радиуса r и также разрезанной пополам; разрез модели по плоскости сопряжения показан на рис. 10, *г*. В центре каждой грани четыре угловых и два центральных шара образуют пору в виде искаженного октаэдра, в которую можно вписать сферу радиусом $0,154 r$. Каждая пара угловых и два централь-

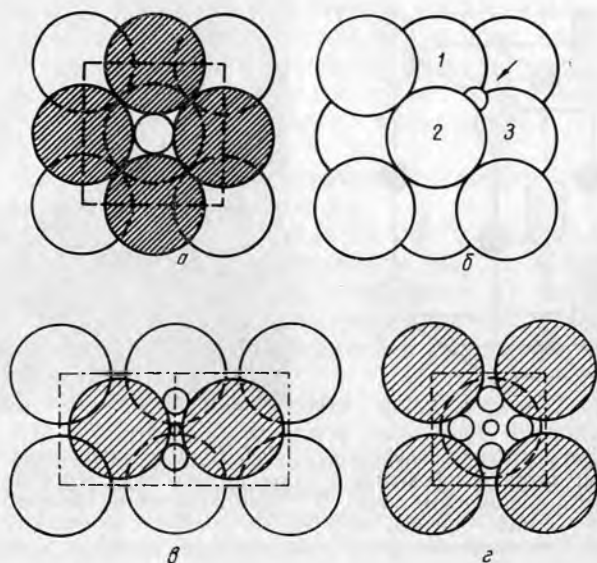


Рис. 10. Сферическая аппроксимация пор в γ - (*а*, *б*) и в α -железе (*в*, *г*)

ных шара образуют четыре тетраэдрические поры, вмещающие сферу радиусом $0,291 r$. Общее число пор составляет 15 на элементарную ячейку (вместо 12 для кубической гранецентрированной упаковки).

Из сопоставления размеров пор видно, что при гранецентрированной упаковке атомов железа с меньшим числом пор имеются лучшие возможности для внедрения ионов углерода. Это и обуславливает большую растворимость углерода в аустените. Размещение ионов углерода в крупных октаэдрических порах подтверждено экспериментально [66, 141]. Размеры и форма пор в α - и δ -Fe неблагоприятны для размещения ионов углерода. Углерод, обнаруживаемый в феррите при комнатной температуре (1 атом углерода на 3600 атомов железа), размещен, по-видимому, в дефектах кристаллов. С повышением температуры число дефектов увеличивается, в связи с чем максимальная концентрация углерода в α -феррите возрастает и составляет 1 : 900 при 723°C , а в δ -феррите 1 : 180 при 1494°C .

Сопоставляя модели, приведенные на рис. 10, можно сделать еще один вывод. Поры, наблюдаемые в аустените, имеют в основном равноосную форму и разделены плотноупакованными атомами железа. В феррите же поры сообщаются между собой, это и определяет большую скорость самодиффузии железа и диффузии углерода в нем [484, 113, 148, 149].

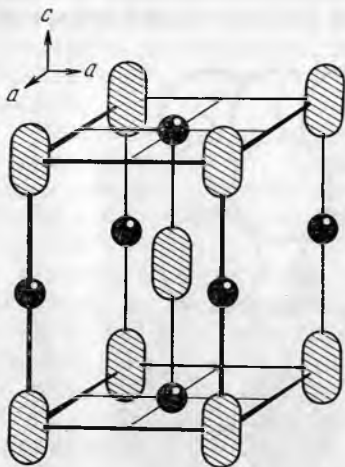


Рис. 11. Элементарная ячейка мартенсита: штриховкой отмечены области, занимаемые атомами Fe; темные кружки — возможные положения атомов С.

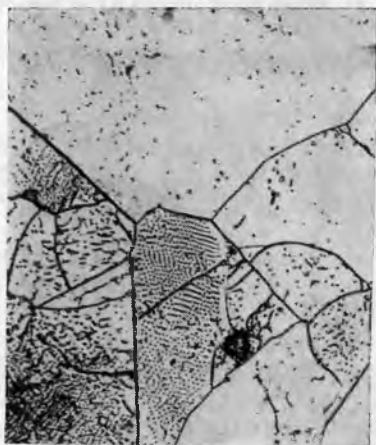


Рис. 12. Дислокационная структура кремнистого феррита. Травление реактивом Шостака, $\times 600$

Большая разница в растворимости углерода в аустените и феррите широко используется в практике упрочняющей термической обработки чугунов. Если превращение аустенита осуществляется при низких температурах, диффузионная миграция углерода из участков, претерпевающих полиморфную перестройку, не реализуется. Возникает третий вид твердого раствора, называемый *мартенситом*. Он представляет собой пересыщенный углеродом твердый раствор примесей в α -Fe, характеризующийся объемноцентрированной тетрагональной решеткой. Модель элементарной ячейки мартенсита показана на рис. 11 [410]. Каждый атом углерода вызывает смещение соседних атомов железа. С увеличением содержания углерода в мартенсите степень тетрагональности решетки c/a увеличивается.

Подобно углероду позиции внедрения в твердых растворах на основе железа могут занимать и другие неметаллы с малыми атомными размерами (водород, азот, бор).

Кремний образует с железом твердый раствор замещения. Атомы кремния располагаются в некоторых узлах решетки

вместо атомов железа. Путем замещения атомов железа в аустените, феррите и мартенсите размещаются атомы большинства растворяющихся металлов: марганца, никеля, хрома и др.

Атомы растворяемых примесей (металлов и неметаллов) и в жидком и в твердых растворах ионизируются; энергетическое состояние электронного газа и его взаимодействие с катионами изменяется.

Свойства твердых растворов зависят не только от содержания примесей. Существенное значение имеют число и распределение дефектов кристаллической структуры: вакансий, дислокаций, субгранц, границ и микронесплошностей. На рис. 12 показана выявленная специальным травлением дислокационная структура кремнистого феррита, являющегося структурной основой обычных чугунов.

Ниже дана краткая характеристика свойств твердых растворов при комнатной температуре.

Феррит (Ф) — ферромагнитная до 768°C фаза; предел прочности ($\sigma_{\text{в}}$) 25 кг/мм^2 , предел текучести ($\sigma_{\text{т}}$) 12 кг/мм^2 , относительное удлинение (δ) до 50% и сужение (ψ) до 80%, твердость 80—100 НВ. В феррите чугунов обычно растворен кремний, повышающий прочность феррита и склонность его к хрупкому разрушению.

Аустенит (А) — парамагнитная фаза; $\sigma_{\text{в}} = 50 \div 80 \text{ кг/мм}^2$, 170—200 НВ. Кристаллы аустенита обладают большой пластичностью и малой склонностью к хрупкому разрушению. Аустенит сильно упрочняется (наклепывается) при деформации. Более плотная упаковка атомов определяет относительно малую скорость диффузионных передвижек и более высокие показатели жаропрочности аустенита по сравнению с ферритом.

Мартенсит (М) — ферромагнитная фаза, $\sigma_{\text{в}} = 140 \div 180 \text{ кг/мм}^2$, твердость 550—650 НВ — характеризуется большой склонностью к хрупкому разрушению. Свойства мартенсита зависят от степени тетрагональности его решетки, определяющейся содержанием углерода.

Графит (Г), естественный и выделяющийся в чугунах, имеет одинаковую слоистую упаковку атомов [499, 418, 263]. Графитные включения, выделяющиеся из жидкого высокоуглеродистого чугуна (графитная спель), нередко имеют такую же совершенную гексагональную огранку, как и кристаллы естественного графита.

При химическом анализе выделенных из чугуна включений графита обнаруживается железо, иногда в значительных количествах [207, 88, 71, 285]. На непостоянство состава включений графита в чугунах с разным содержанием углерода впервые обратил внимание А. А. Байков [4]. Большое количество железа в графите различного происхождения найдено и в других работах. Однако из рентгенографических данных следует, что растворимость железа в графите ничтожна [68, 446]. Это про-

тиворечие объясняется тем, что при формировании графитных включений и при их выделении из чугуна в них попадают участки металлической матрицы, хотя в состав самого графита железо не входит.

Из-за легкой подвижности слабо связанных слоев графит является наименее прочной фазой чугуна. Когда же прикладываемое усилие воспринимается гексагональными сетками и устраняется возможность соскальзывания слоев, прочность возрастает. Согласно данным [317], нитевидный графит наиболее прочное из испытанных до настоящего времени веществ. Он вдвое прочнее нитевидных кристаллов железа и в десятки раз прочнее стали. Высокую прочность ($\sim 2450 \text{ кг/мм}^2$) объясняют тем, что нитевидный кристалл графита растет на винтовой дислокации и представляет одну геликоидально закрученную базисную плоскость, атомы которой объединены прочными ковалентными связями.

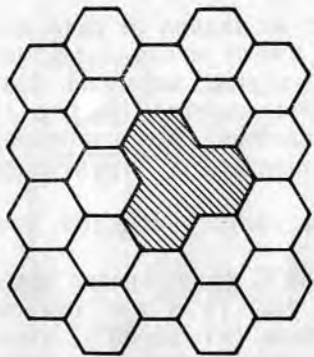


Рис. 13. Клещевидная вакансия в графите

Механизм образования и распределения дефектов кристаллической структуры в графите изучены подробно, что обусловлено значением этого материала для атомной энергетики. В применении к задачам металлографии чугуна эти вопросы представляют интерес в связи с изучением закономерностей роста графитных включений. Образование в кристаллах графита точечных дефектов (одиночных и групповых вакансий) затруднено, так как оно связано с разрывом сильных ковалентных связей. Изменения физических свойств графита при нагреве позволяют предположить, что вакансии начинают образовываться в заметных концентрациях лишь при температурах выше 2500°C .

Типичным видом вакансий в графите является клещевидная (рис. 13). Более крупные клещевидные дефекты могут служить центрами образования винтовых дислокаций или других искривлений гексагональной сетки. Большую часть дислокаций в графите составляют, по-видимому, такие, при образовании которых не требуется разрыв ковалентных связей С—С. На рис. 14 показана 60-градусная дислокация, связанная с образованием дефекта укладки одного слоя ромбоэдрической упаковки.

При электронномикроскопических исследованиях базисных плоскостей на них выявляются хорошо развитые дислокационные сетки. В основе механизма образования этих сеток лежит передвижение в плоскости базиса полосок дефекта укладки и их взаимодействие [212, с. 209].

Карбиды (К) характеризуются особой атомной структурой, отличающейся от структуры составляющих их элементов (Fe, C, Mn, Cr и др.); они являются химическими соединениями или промежуточными фазами. В обычных промышленных чугунах образуется карбид железа Fe_3C — **цементит (Ц)**, содержащий 6,67% C. В зависимости от концентрации примесей в чугунах

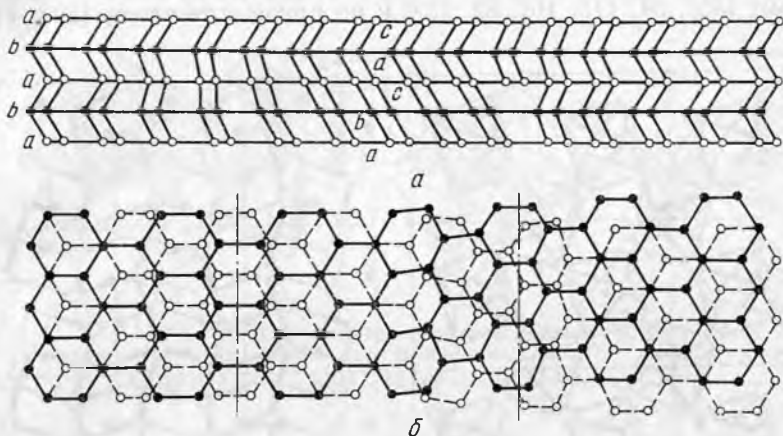


Рис. 14. 60-градусная дислокация в графите

может формироваться легированный цементит, содержащий, помимо железа и углерода, такие элементы, как марганец, хром и другие: $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$; $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$; $(\text{Fe}, \text{W})_3\text{C}$; $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{C}$ и др. В легированных чугунах могут возникать и сложные карбиды с решеткой, отличной от решетки цементита: $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, $(\text{W}, \text{Fe})_6\text{C}$, $(\text{Mo}, \text{Fe})_6\text{C}$, а также карбиды, не содержащие железа: MoC , TiC , VC и другие.

Цементит характеризуется орторомбической решеткой. В ее элементарную ячейку входит 12 атомов железа и 4 атома углерода. Упаковка атомов железа в цементите (субрешетка железа) имеет ромбическую симметрию. Параметры решетки, Å $a=4,5144$; $b=5,0787$; $c=6,7287$. Данные о размещении атомов углерода противоречивы. Из кристаллогеометрических соображений вероятно размещение их в октаэдрических и в призматических порах субрешетки железа. На рис. 15 оба варианта представлены проекциями решетки цементита на плоскость (001). Расположение атомов железа в обоих случаях одинаково; на рис. 15, а они соединены так, чтобы подчеркнуть наличие октаэдрических пор, в которых помещены темные кружки, представляющие атомы углерода, а рис. 15, б иллюстрирует размещение атомов углерода в призматических порах. В отличие от октаэдрического варианта представить пространственный вид призматического варианта решетки по проекции на плоскость (001) затруднительно. В связи с этим на рис. 16 пока-

зана изометрическая схема верхнего слоя трехгранных призм, проекции которых выполнены на рис. 15, б утолщенными линиями. Вершины призм отвечают положениям атомов железа, атомы углерода следует представлять размещенными внутри призм.

В литературе имеются описания цементита по октаэдрическому [351, 84, 115, 161, 82, 133] и по призматическому [503, 411,

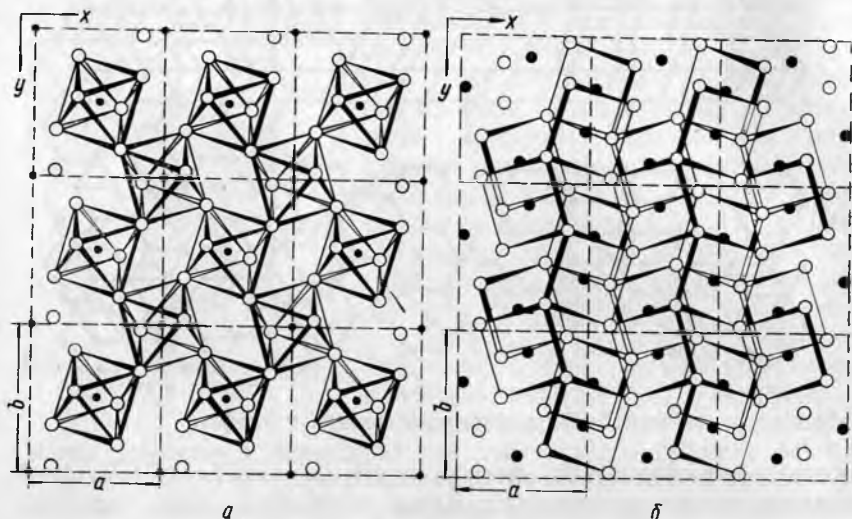


Рис. 15. Октаэдрический (а) и призматический (б) варианты решетки цементита

383, 412, 135, 19] вариантам. Рентгенографический анализ не позволяет определить координаты атомов легких элементов в кристаллах, состоящих в основном из атомов тяжелых элементов. Более достоверные результаты можно получить с помощью нейтроноструктурного анализа [420], подтверждающего размещение углерода в цементите по призматическому варианту [166].

Вопрос о характере межатомной связи в цементите также дискуссионен. На рис. 16, б, в представлены конкурирующие схемы структурных элементов решетки цементита. В обоих случаях атом углерода окружен шестью атомами железа. Обычно полагают, что углерод в цементите (как и в аустените) находится в металлизированном состоянии, т. е. теряет свои валентные электроны и превращается в катион C^{4+} с устойчивой $1s^2$ электронной оболочкой. Межатомная связь в этом случае должна быть металлической. Существует и противоположное мнение: атом углерода, захватывая два валентных электрона железа, превращается в анион C^{2-} [109]. Взаимодействие четырех валентных $2s^2 2p$ и двух захваченных на $2p$ -уровень электронов

этого аниона с шестью $3d$ -электронами ионов железа приводит к образованию шести ковалентных связей Fe—C .

Однако размеры аниона C^{2-} превышают объем призматической (наибольшей) поры в субрешетке железа. Представляется более вероятным, что межатомная связь в цементите носит комплексный (гетеродесмический) ковалентно-металлический

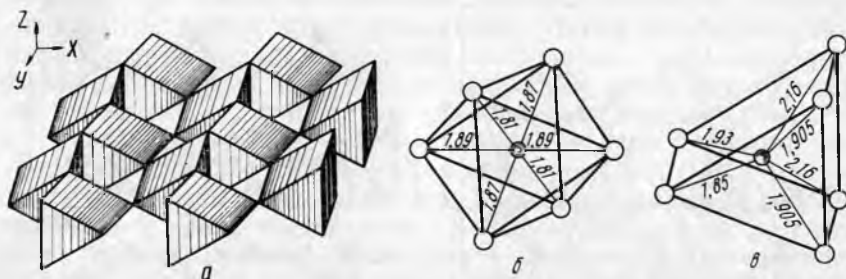


Рис. 16. Структурные элементы цементита:
а — изометрическая схема верхнего слоя трехгранных призм; б — октаэдр; в — трех-
гранная призма (цифры — межатомные расстояния, Å)

характер. Ковалентные связи Fe—C образованы четырьмя валентными электронами углерода и 3 d -электронами четырех ближайших атомов железа. Это согласуется с геометрией призматического структурного элемента цементита. Как видно из рис. 16, в на ближайших расстояниях от атома углерода расположены четыре атома железа. Остальные два принадлежат и соседней призме, где они находятся на меньшем расстоянии от следующего атома углерода и образуют ковалентные связи с ним. Таким образом, структурный элемент решетки цементита можно описать как искаженный тетраэдр, в вершинах которого размещены атомы железа, ковалентно связанные с эксцентрично расположенным атомом углерода. Образование такого рода алмазоподобной структуры обнаружено во многих соединениях и не зависит от того, от атомов каких элементов берутся электроны для образования ковалентных связей [122].

При попытке представить ковалентную связь Fe—C в октаэдрическом структурном элементе необходимо предположить ионизацию углерода до C^{2-} и образование шести ковалентных мостиков связи, так как здесь все 6 атомов железа примерно равноудалены от атома углерода (см. рис. 16, а). Однако размеры октаэдрической поры недостаточны для размещения в ней аниона C^{2-} .

Рассмотрим модель кристаллической решетки цементита с точки зрения высказанных предположений о существовании направленных связей Fe—C . На рис. 17 сопоставлены ортогональные проекции модели 18 элементарных ячеек (2 слоя по 9 ячеек в каждом). Слева (а) расположены проекции окта-

эдрического варианта, справа (б) — призматического. На верхних рисунках представлены проекции на плоскость (010), на нижних — проекции на плоскость (001). Направленные связи изображены утолщенными линиями. Из рис. 17, а следует, что при размещении атомов углерода в октаэдрах цементит должен

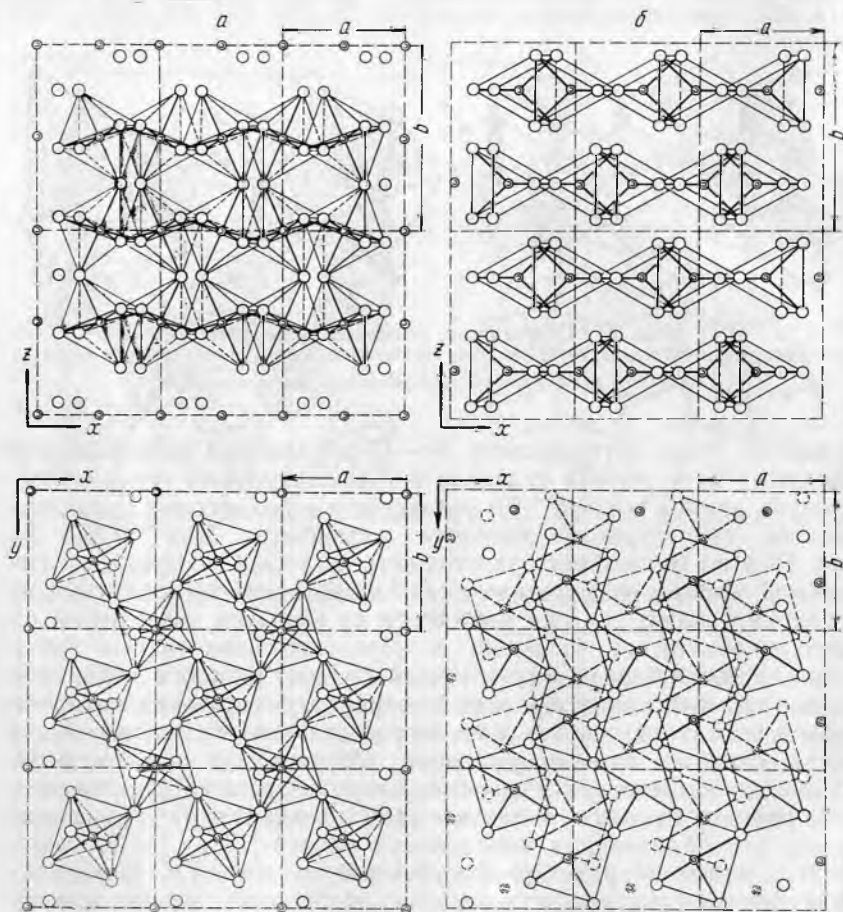


Рис. 17. Кристаллохимические модели решетки цементита

обладать квазиизотропными структурой и свойствами, так как цепочки предполагаемых направленных связей непрерывны и пронизывают решетку в трех взаимно перпендикулярных направлениях. К такому выводу приводит и предположение о полной металлизации углерода в цементите, когда последний описывают как ромбически искаженный упорядоченный раствор углерода в γ -Fe.

В случае призматического варианта (рис. 17, б) цементит, напротив, должен обладать анизотропной слоистой структурой. Направленные связи локализованы внутри каждого слоя призм (рис. 17, б, верхний). Между слоями существует металлическая связь. Внутреннее строение каждого слоя также неоднородно. На проекции решетки на плоскость (001) (рис. 17, б, нижний) это выражено системой однонаправленных ломаных линий, отмечающих ковалентные связи. Линии являются проекциями цепочек алмазоподобных тетраэдров, расположенных вдоль направления [010]. Между цепочками, как и между слоями, по-видимому, существует металлическая связь.

Физико-химические свойства цементита подтверждают эти представления [251, 252]. Высокая твердость ($>70 HRC$) и хрупкость этой фазы характерны для промежуточных фаз с большой долей ковалентной связи. Комплексный характер межатомной связи в слоистой структуре цементита обуславливает анизотропию свойств. Известно, например, что значения коэффициента α термического расширения цементита вдоль главных осей, подсчитываемые по относительному изменению периодов решетки, существенно разнятся: α_c по порядку выше α_a и α_b [12]. Эта анизотропия расширения является естественной, так как основной вклад в систему межатомных связей вдоль оси c вносит металлическая связь.

Уместно подчеркнуть сходство между слоистыми структурами цементита и графита. В обеих высокоуглеродистых фазах чугуна атомы внутри слоя ковалентно связаны, а между слоями существуют ненаправленные связи. Как и у цементита, коэффициент термического расширения графита в направлении, перпендикулярном базисной плоскости, значительно (в 30 раз) больше [128]. При деформации и кристаллы цементита расщепляются на пластинки [469], очевидно, по плоскостям базиса. Цементит, как и графит, обладает металлической проводимостью. Электропроводность графита обусловлена наличием коллективизированных электронов в межбазисных пространствах. По-видимому, и в цементите она обеспечивается коллективизацией электронов между слоями.

В настоящее время уже твердо установлено [415, 372, 182, 186], что в Fe—C—Si-сплавах образуется еще одна фаза — силикокарбид (железосилицистый карбид). В сплавах, содержащих примерно до $\sim 8\%$ Si, он образуется наряду с цементитом, а при большем содержании кремния образуется только силикокарбид. Фаза эта еще слабо изучена. Имеющиеся о ней данные рассмотрены ниже.

Высокая твердость и анизотропия физико-химических свойств присущи также легированному цементиту и другим карбидным фазам, наблюдаемым в чугуне. Они обусловлены преобладанием в карбидах межатомных связей ковалентного типа [244, 197].

ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ЧУГУНОВ

3. СИСТЕМА Fe—C

Особенность диаграммы состояний железоуглеродистых сплавов связана с существованием двух высокоуглеродистых фаз: графита (стабильная фаза) и цементита (метастабильная фаза). Соответственно этому построены и две диаграммы фазового равновесия — стабильного и метастабильного, которые обычно вычерчивают совместно (рис. 18). Координаты основных точек диаграммы указаны в табл. 2 [297, 303, 437].

Таблица 2

Координаты основных точек диаграммы (рис. 18)

Стабильное равновесие			Метастабильное равновесие		
точка	T, °C	C, %	точка	T, °C	C, %
A	1539	0,00	A	1539	0,00
B	1494	0,53	B	1494	0,53
C'	1152	4,26	C	1145	4,30
N	1400	0,00	N	1400	0,00
H	1494	0,08	H	1494	0,08
J	1494	0,16	J	1494	0,16
E'	1152	2,01	E	1145	2,03
G	910	0,00	G	910	0,00
S'	738	0,68	S	723	0,80
P'	738	0,023	P	723	0,025
Q'	20	0,000	Q	20	0,000

Во многих работах, в том числе и работах последних лет [437], принимается, что концентрация углерода в цементите при всех температурах одинакова и соответствует формуле Fe_3C . Имеются данные о существовании цементита с меньшим содержанием углерода [143, 287, 249, 3], что на рис. 18 отражено пунктирной кривой $DFKU$ диаграммы метастабильного равновесия.

Из рис. 18 видно, что в условиях равновесия в Fe—C сплавах возможны такие фазовые состояния.

1. Однофазные: жидкий раствор, существующий в области выше линии ликвидуса $ABC'D'$ (или выше $ABCD$ в случае метастабильного равновесия); δ -феррит (Φ_δ) — в области AHN ; аустенит — в области $NJE'S'G$ (или в области $NJESG$ при метастабильном равновесии); α -феррит (Φ_α) — в области $GP'Q'$ (или в области GPQ) и, наконец, цементит — в области $DFKU$.

2. Двухфазные: $\Phi_\delta + \mathcal{K}$, $A + \mathcal{K}$, $\Phi_\delta + A$ и $A + \Phi$ — одинаковы при стабильном и метастабильном равновесиях; двухфазные состояния $\mathcal{K} + \Gamma$, $A + \Gamma$ и $\Phi + \Gamma$ в случае стабильного равновесия и $\mathcal{K} + \Pi$, $A + \Pi$ и $\Phi + \Pi$ в случае метастабильного равновесия.

3. Трехфазные: $\Phi_H + A_J + \mathcal{K}_B$ при перитектическом равновесии (1494°C); $\mathcal{K}_{C'} + A_{E'} + \Gamma$ при эвтектическом стабильном рав-

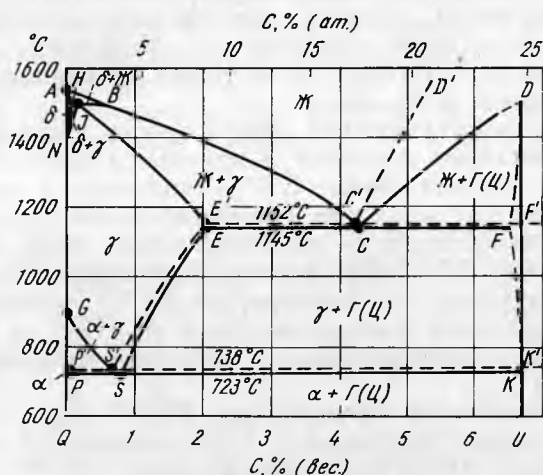


Рис. 18. Диаграмма состояния Fe—C-сплавов

новесии (1152°C); $\mathcal{K}_C + A_E + \Pi_F$ при эвтектическом метастабильном равновесии (1145°C); $A_S + \Phi_P + \Gamma$ при стабильном (738°C) и $A_S + \Phi_P + \Pi$ при метастабильном (723°C) эвтектоидном равновесии.

В зависимости от содержания углерода Fe—C-сплавы делят на стали ($<2\%$ C) и чугуны ($>2\%$ C). В отличие от сталей в чугунах возможны эвтектические стабильное $\mathcal{K}_C + A_E + \Gamma$ и метастабильное $\mathcal{K}_C + A_E + \Pi_F$ равновесия. Наиболее легкоплавкий чугун, по составу соответствующий эвтектической точке C' (или C), называется эвтектическим; чугуны с меньшим содержанием углерода называются доэвтектическими, а с большим — заэвтектическими.

При температуре выше линии ликвидуса $ABC'D'$ сплавы Fe—C находятся в жидком состоянии. Линия $C'D'$ является линией насыщения жидкого раствора углеродом в условиях стабильного равновесия.

По данным [437] в интервале $1152\text{—}2000^\circ\text{C}$ она выражается уравнением

$$\%C_{\max} = 1,30 + 2,57 \cdot 10^{-3} T, ^\circ\text{C}.$$

Ниже линии $ABC'D'$ однофазное жидкое состояние нестабильно. В сплавах до 0,53% С ниже линии AB равновесной является двухфазная смесь жидкости и кристаллов δ -раствора (или δ -феррита). Сплавы, содержащие до 0,08% С, ниже $АН$ приобретают однофазное состояние δ -феррита. В сплавах с 0,08—0,53% С при перитектической температуре HJB возможно трехфазное перитектическое равновесие $\Phi_H + A_J + Ж_B$. Ниже этой температуры равновесными являются — в зависимости от содержания углерода — двухфазное состояние $\Phi + A$, однофазное аустенитное состояние и двухфазное состояние $A + Ж$. В сплавах до 0,16% С ниже линии NJ равновесно однофазное аустенитное состояние.

В сталях и доэвтектических чугунах ниже линии BC' равновесно сосуществуют жидкость и кристаллы аустенита, в заэвтектических чугунах ниже $C'D'$ — жидкость и кристаллы графита, а ниже CD возможно и метастабильное сосуществование жидкости и кристаллов цементита. Стали ниже линии солидуса JE' (или JE) приобретают однофазное аустенитное состояние. В чугунах при температуре $E'C'F'$ возможно стабильное эвтектическое равновесие $A_E + Ж_C + \Gamma$, а при температуре ECF — метастабильное эвтектическое равновесие $A_E + Ж_C + \Pi_F$.

Ниже эвтектической температуры $E'C'F'$ стабильным является двухфазное состояние $A + \Gamma$, а ниже ECF возможно и метастабильное $A + \Pi$ состояние сплавов.

Фазовые изменения в сталях и чугунах после затвердевания связаны с полиморфными превращениями $\Phi_\delta \rightarrow A$ и $A \rightarrow \Phi$ и с изменением растворимости углерода в аустените и феррите, которая характеризуется линиями $E'S'$ (ES) и $P'Q'$ (PQ).

В заэвтектоидных сталях и в чугунах при температурах ниже линии $E'S'$ стабильным является двухфазное состояние $A + \Gamma$, а ниже линии ES возможно и метастабильное состояние $A + \Pi$. В доэвтектоидных сталях ниже линии GS' (или GS) равновесно сосуществуют кристаллы феррита и аустенита. При эвтектоидной температуре $P'S'K'$ (738°C, точка A_1) и в сталях и в чугунах возможно трехфазное $A_S + \Phi_P + \Gamma$ стабильное равновесие, а при температуре PSK (723°C) — трехфазное $A_S + \Phi_P + \Pi$ метастабильное равновесие.

При температурах ниже эвтектоидной $P'S'K'$ стабильным является двухфазное $\Phi + \Gamma$ состояние сплавов, а ниже линии PSK возможно существование и метастабильного состояния $\Phi + \Pi$. Так как с понижением температуры ниже эвтектоидной растворимость углерода в феррите уменьшается (по линии $P'Q'$ или PQ) практически до нуля, то при комнатной температуре сплавы находятся в двухфазном состоянии $\Phi + \Gamma$ (стабильное равновесие) или $\Phi + \Pi$ (метастабильное равновесие).

4. СИСТЕМА Fe—C—Si

Тройная система Fe—C—Si является важнейшей в металлографии чугуна, поскольку железо, углерод и кремний составляют основу промышленных чугунов. Тем не менее многие вопросы металлографии Fe—C—Si сплавов и в настоящее время разработаны недостаточно, в частности не построена точная диаграмма состояния этой системы [172, 182, 94, 95].

Имеются пробелы и в знании диаграммы Fe—Si (рис. 19), например не решен вопрос об области существования упорядоченного твердого раствора Fe_3Si (фаза α') [81, 270]. Диаграмма Fe—C—Si, по данным [104, 390, 405, 470], имеет вид, показанный на рис. 20 для стабильного (а) и метастабильного (б)

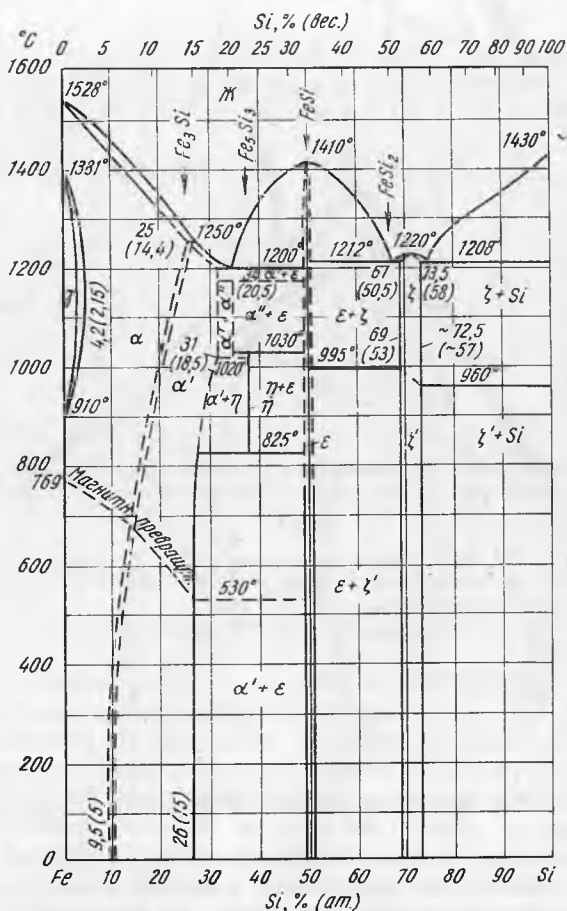


Рис. 19. Диаграмма состояния Fe—Si-сплавов

равновесий. В табл. 3 указаны координаты основных точек [104, 357, 168]. На рис. 21 представлена часть проекции тройной диаграммы на сторону Fe—Si. По данным [172], кривая $J\gamma'$ не выпуклая, а вогнутая и при некоторой температуре

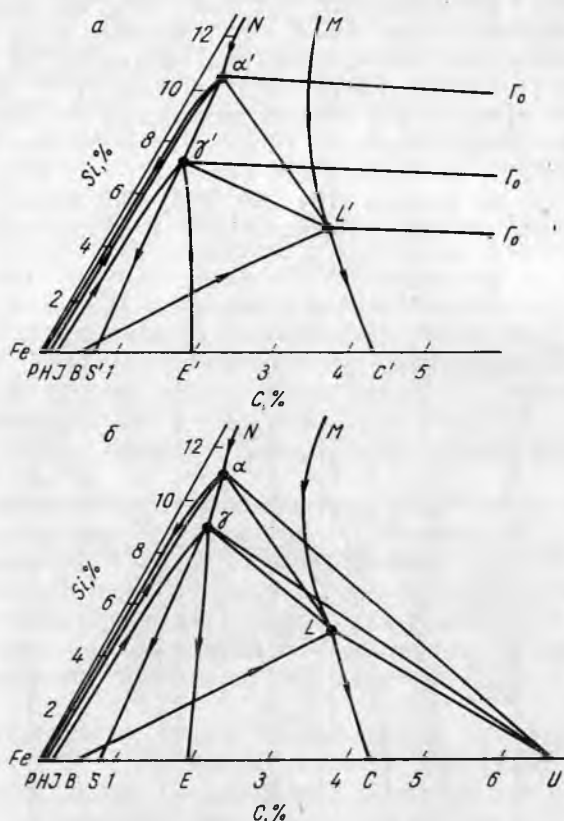


Рис. 20. Диаграмма равновесия в Fe—C—Si-сплавах:

a — стабильное состояние:

Точки	α'	γ'	L'
C, %	0,25	0,4	2,8
Si, %	10,5	7,2	4,8

b — метастабильное состояние:

Точка	α	γ	L
C, %	0,3	0,5	2,9
Si, %	11,0	8,5	4,9

ре T_0 ($\sim 1260^\circ\text{C}$) проекции линий $J\gamma'$ и BL' на сторону Fe—Si пересекаются.

Изотермические разрезы диаграммы стабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов удобны для анализа концентрационных соотношений при фазовом равновесии. На рис. 22 представлен разрез при температуре T_1 ($\sim 1425^\circ\text{C}$). Поверхность ликвидуса

Координаты основных точек диаграммы [рис. 21]

Стабильное равновесие					Метастабильное равновесие					Источник
α'	γ'	L'	D'	$T_{L'}^{\circ}\text{C}$	α	γ	L	D	$T_L^{\circ}\text{C}$	
0,2 9,6	0,4 8,0	3,2 3,0	100 0	—	0,3 10,8	0,5 9,1	3,5 3,4	6,7 0	1200	[470]
0,22 9,7	0,52 7,7	2,54 6,4	100 0	1165	0,26 10,2	0,54 8,2	2,61 6,9	4,0 7,0	1155	[405]
—	—	—	—	—	0,28 11,0	0,34 8,2	3,0 3,8	6,7 0	1160	[104]
0,15 10,2	0,45 8,2	2,45 6,0	100 0	1172	—	—	—	—	—	[390]
—	—	—	—	—	0,4 8,25	0,6 7,2	1,92 8,35	6,7 0	1145	[357]
0,25 10,5	0,4 7,2	2,8 4,8	100 0	1165	0,30 11,0	0,5 8,5	2,9 4,9	6,7 0	1155	[168]

Примечание. В числителе указан C, %, в знаменателе Si, %.

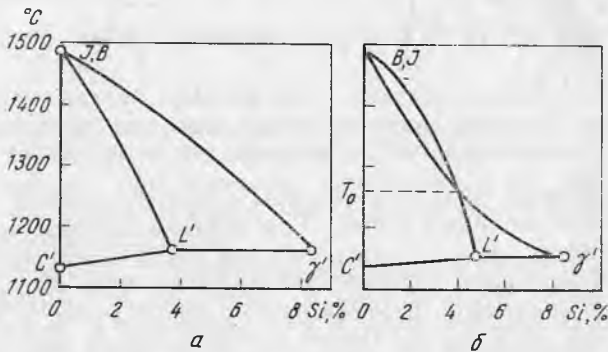


Рис. 21. Проекция участка тройной диаграммы на сторону Fe—Si:

а — по данным [104]; б — по данным [172]

разрезана по линии $ж_1b_1l_1$, а поверхность солидуса — по линии $a_1i_1h_1c_1$; конодные поверхности $J\gamma'L'B$, $Ha'L'B$ и $Ha'\gamma'J$, ограничивающие область трехфазного перитектического равновесия, пересекаются по конодам соответственно i_1b_1 , h_1b_1 и i_1h_1 , образующим конодный треугольник $i_1h_1b_1$; поверхности, разделяющие однофазные области α - и γ -растворов и двухфазную область $\alpha+\gamma$, пересекаются по линиям e_1h_1 и g_1i_1 .

На этом горизонтальном разрезе имеются области однофазных состояний: жидкого раствора (Ж) углерода и кремния в железе (область правее изотермы ликвидуса $ж_1b_1l_1$), твер-

дого раствора углерода и кремния в $\alpha(\delta)$ -железе (левее $e_1h_1c_1$), твердого раствора углерода и кремния в γ -железе (область $g_1i_1a_1$); двухфазные области: $\alpha + Ж$ ($c_1h_1b_1l_1$), $\gamma + Ж$ ($a_1i_1b_1ж_1$) и $\alpha + \gamma$ ($e_1h_1l_1g_1$) и трехфазная область перитектического равновесия $\alpha + \gamma + Ж$ (область перитектического треугольника $i_1h_1b_1$).

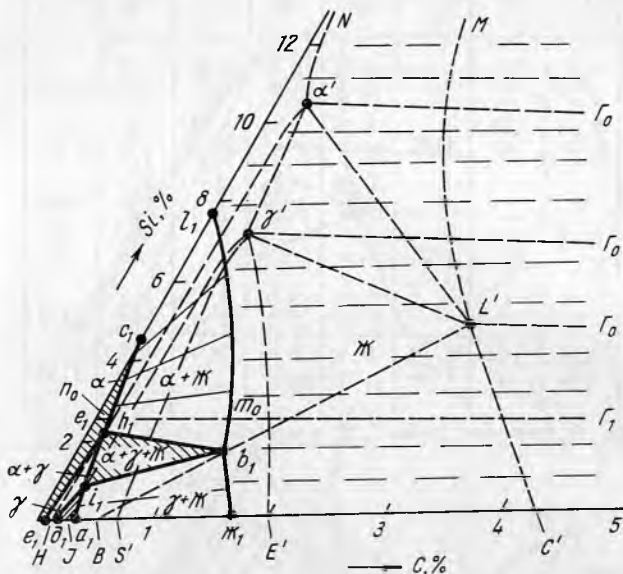


Рис. 22. Горизонтальный разрез диаграммы стабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов при T_1 ($\sim 1425^\circ\text{C}$)

В двухфазных областях составы сосуществующих фаз характеризуются концами конод. Граничными конодами области $\alpha + Ж$ являются h_1b_1 и c_1l_1 . Для сплавов внутри этой области коноды $\alpha—Ж$ занимают промежуточные положения. Коноду n_0m_0 , лежащую в плоскости вертикального разреза $e\Gamma$ через угол графита [354, 180], можно назвать нейтральной, или конодой с нулевым наклоном. В сплавах, расположенных на этой коноде, концентрация кремния в α -растворе и в сосуществующей с ним жидкости одинакова и равна концентрации в исходном сплаве. Коноды $\alpha—Ж$, расположенные выше нейтральной, имеют положительный наклон (концентрация кремния в жидкости выше, чем в α -растворе), а расположенные ниже нейтральной — имеют отрицательный наклон (концентрация кремния в жидкости ниже, чем в α -растворе).

В области $\gamma + Ж$ при рассматриваемой температуре наклон конод $\gamma—Ж$ для всех тройных сплавов положительный, т. е. в кристаллах γ -раствора концентрация кремния меньше, чем в жидкости. Количественное соотношение фаз тройного сплава при любом двухфазном равновесии определяется соотношением отрезков соответствующей коноды.

При трехфазном перитектическом равновесии $\alpha + \gamma + \text{Ж}$ состав фаз характеризуется вершинами конодного треугольника $i_1 h_1 b_1$. Зная положение сплава внутри этого треугольника, легко определить и количественное соотношение сосуществующих фаз: оно равно отношению длин перпендикуляров, проведенных от точки сплава к сторонам треугольника [216]. Граничными ко-

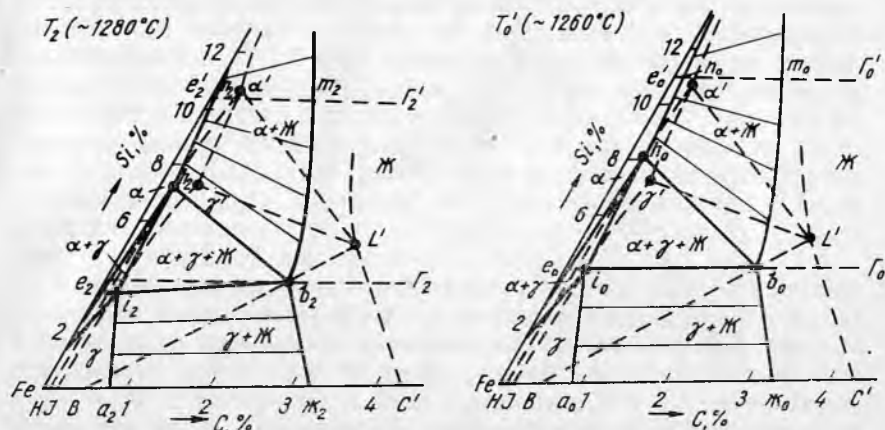


Рис. 23. Разрезы диаграммы Fe—C—Si при $T_2 > T'_0$ и при T'_0

нодами двухфазной области $\alpha + \gamma$ являются коноды $e_1 g_1$ и $i_1 h_1$. Для сплавов внутри этой области коноды феррит—аустенит занимают промежуточные положения. Во всех тройных сплавах области $e_1 h_1 i_1 g_1$ при фазовом равновесии $\alpha + \gamma$ концентрация кремния в α -растворе выше, чем в γ -растворе; наклон всех конод $\alpha - \gamma$ отрицательный.

С понижением температуры двухфазная область $\alpha + \text{Ж}$ смещается вверх (на рисунках) и расширяется; расширяется и область $\gamma + \text{Ж}$. Перитектический треугольник ihb также расширяется и смещается вверх, при этом все образующие его коноды поворачиваются по часовой стрелке.

На рис. 23 показаны изотермические разрезы диаграммы Fe—C—Si при температуре T_2 ($\sim 1280^\circ\text{C}$) и при T'_0 ($\sim 1260^\circ\text{C}$), при которой конода $i_0 b_0$ по направлению совпадает с разрезом $e_0 \Gamma_0$. В таком случае и любая другая конода $\gamma - \text{Ж}$ области $a_0 i_0 b_0 \text{ж}_0$ совпадает с соответствующим разрезом $e\Gamma$, т. е. все они имеют нулевой наклон. При температуре T_2 наклон всех конод области $\gamma + \text{Ж}$ положительный. В области $\alpha + \text{Ж}$ имеется нейтральная конода $n_2 m_2$, выше которой наклон конод положительный, а ниже — отрицательный. Такой же характер наклона конод в области $\alpha + \text{Ж}$ наблюдается и при температурах ниже T_0 , но в области $\gamma + \text{Ж}$ все коноды $\gamma - \text{Ж}$ имеют уже отрицательный наклон. В любом сплаве этой области при рав-

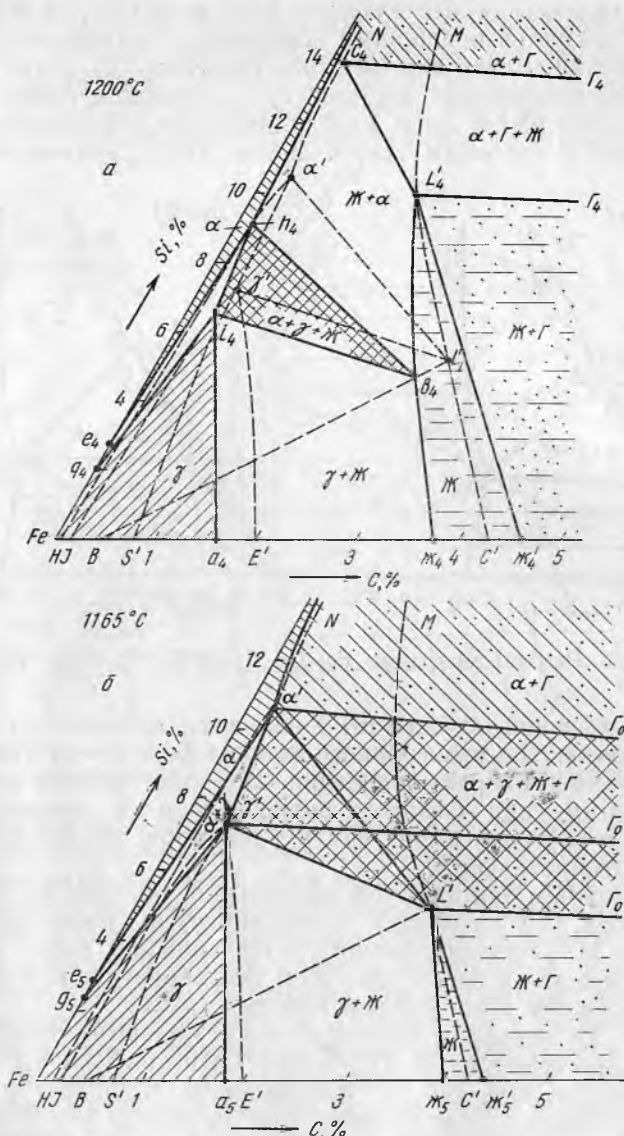


Рис. 24. Изотермический разрез диаграммы Fe—C—Si при 1200 °C (а) и при температуре четырехфазного равновесия $\alpha + \gamma + \text{Ж} + \Gamma$ (б)

новесии $\gamma + \text{Ж}$ кристаллы аустенита богаче кремнием, чем исходный сплав и оставшаяся жидкость.

При 1200 °C область однофазного жидкого состояния имеет вид узкого клина (рис. 24, а), расположенного вдоль эвтекти-

ческой линии $C'L/L'_4$. На этом разрезе появились две новые области: двухфазного $\alpha + \Gamma$ и трехфазного $\alpha + \Gamma + \text{Ж}$ эвтектических равновесий. Коноды $c_4\Gamma_4$ и $L'_4\Gamma_4$ сходятся в точке Γ_4 графитного угла и вместе с конодой $c_4L'_4$ образуют эвтектический конодный треугольник $c_4L'_4\Gamma_4$.

Из рис. 22—24 видно, что с понижением температуры конодный треугольник ihb смещается вверх (на рисунке) и поворачивается по часовой стрелке; он приближается к конодному треугольнику $a'\gamma'L'$ и при температуре четырехфазного равновесия (1165°C) совпадает с ним. При этом вершина клиновидной области жидкого состояния попадает в точку L' (рис. 24, б). Горизонтальная плоскость $L'a'\gamma'\Gamma_0$ охватывает область сплавов, в которых при этой температуре возможно четырехфазное равновесие феррита состава a' ($\Phi_{a'}$), аустенита состава γ' ($A_{\gamma'}$), жидкости состава L' ($\text{Ж}_{L'}$) и графита (Γ). В точке Γ_0 графитного угла сходятся коноды $a' - \Gamma_0$, $\gamma' - \Gamma_0$ и $L' - \Gamma_0$.

Три изотермических разреза диаграммы $\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ при температурах ниже четырехфазной плоскости показаны на рис. 25. Уже немного ниже этой плоскости на горизонтальном разрезе появляются три новые области: трехфазного эвтектического $\gamma + \Gamma + \text{Ж}$ и трехфазного эвтектоидного $\alpha + \gamma + \Gamma$ равновесий, ограничиваемые конодными треугольниками эвтектического $E_1C_1\Gamma_1$ и эвтектоидного $s_1p_1\Gamma_1$ равновесий соответственно, и область двухфазного равновесия $\gamma + \Gamma$. При эвтектической температуре двойных сплавов $\text{Fe}-\text{C}$ (1152°C) эвтектический треугольник $EC\Gamma$ вырождается в прямую линию $E'C'F'$ (см. рис. 18).

В интервале трехфазного эвтектического равновесия конода аустенит—жидкость (E_1C_1 на рис. 25, а) имеет отрицательный наклон, т. е. концентрация кремния в аустените больше, чем в равновесно сосуществующей с ним жидкости. С понижением температуры разница концентраций кремния уменьшается: конода E_1C_1 смещается вниз и поворачивается против часовой стрелки.

Область трехфазного эвтектоидного равновесия $\alpha + \gamma + \Gamma$ с понижением температуры смещается вниз от своего начального положения $a'\gamma'\Gamma_0$ в область малокремнистых сплавов и сужается (рис. 25, б, в). При этом конода ps поворачивается против часовой стрелки, т. е. разность концентраций кремния в сосуществующих кристаллах феррита и аустенита уменьшается. С понижением температуры сужаются также области α , γ , $\alpha + \gamma$ и $\gamma + \Gamma$, а область $\alpha + \Gamma$ расширяется. При температуре эвтектоидного стабильного равновесия в $\text{Fe}-\text{C}$ сплавах (738°C) область существования γ -раствора и связанные с ней двухфазные области исчезают, эвтектоидный треугольник $ps\Gamma$ вырождается в прямую линию $P'S'K'$ (см. рис. 18).

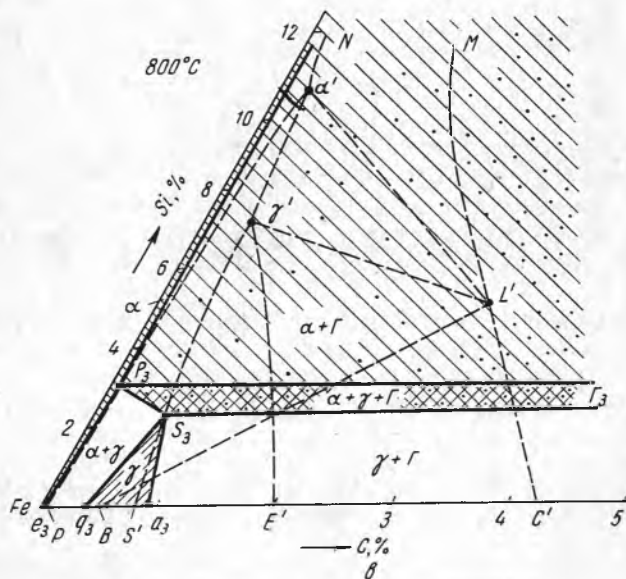
Таким образом, пользуясь горизонтальными разрезами тройной диаграммы $\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$, конодами и конодными треугольниками, легко определить химический состав и количе-

плоскостями постоянной концентрации кремния. Положение нескольких таких разрезов указано на рис. 26, а сами разрезы при различном содержании кремния приведены на рис. 27. Конодные поверхности эвтектического и эвтектоидного равновесий пересекаются по слегка поднимающимся с увеличением содержания углерода линиям CF_1 , EF_2 и EC , ограничивающим область эвтектического равновесия $\gamma + \Gamma + \mathcal{K}$, и по линиям sK_1 , pK_2 и ps , ограничивающим область эвтектоидного равновесия $\alpha + \gamma + \Gamma$.

Вертикальная плоскость, соответствующая содержанию кремния более 4,8%, пересекает и горизонтальную четырехфазную плоскость $\alpha'\gamma'L'\Gamma_0$ по горизонтальной прямой $u0$. Выше этой линии в трехфазном эвтектическом равновесии находятся $\alpha + \mathcal{K} + \Gamma$, а ниже — $\gamma + \mathcal{K} + \Gamma$.

По мере увеличения концентрации кремния однофазная область γ -раствора сужается и при 7,2% Si (согласно принятой диаграмме) полностью выклинивается.

Коноды двухфазных и трехфазных равновесий Fe—C—Si сплавов обычно не параллельны стороне Fe—C, т. е. они не располагаются в плоскости вертикальных разрезов при постоянной концентрации кремния. Поэтому химический состав и количественное соотношение фаз нельзя определять по вертикальным разрезам. Для этого нужно пользоваться конодами и конодными треугольниками горизонтальных разрезов.



Fe—C—Si при различных температурах

Общепринятая диаграмма метастабильного равновесия Fe—C—Si сплавов (см. рис. 20) оказалась ошибочной [181, 182, 94, 95]. В ней не отражено существование силикокарбида и связанных с ним фазовых состояний. Поэтому нет смысла рассматривать на ее основе фазовые равновесия.

Полученные в последнее время результаты исследования образования, природы и состава силикокарбидной фазы и свя-

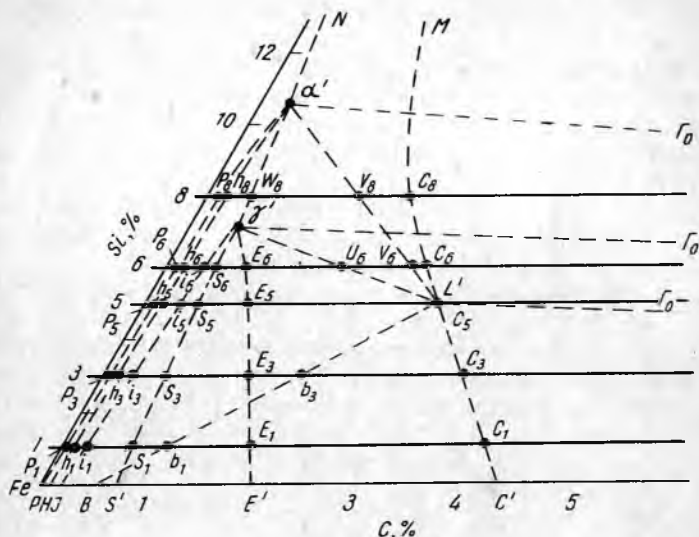


Рис. 26. Положение вертикальных разрезов диаграммы Fe—C—Si плоскостями постоянной концентрации кремния

занных с ней фазовых и структурных изменений позволили предложить [181, 182, 94, 95] новый вид тройной диаграммы метастабильного равновесия (рис. 28). Данных о фазовых областях в твердом состоянии, прежде всего о положении точек γ_1 , S_1 , P_1 , мало. Возможно эта область диаграммы имеет иной вид.

При построении диаграммы, показанной на рис. 28, использованы наиболее надежные данные о составе силикокарбида (3,4% C и 8,9% Si) и тройной карбидной эвтектики (3,9% C и 5,3% Si); учитывались также результаты наших исследований характера и степени ликвации кремния в белых Fe—C—Si чугунах с разным содержанием кремния и углерода. Исходя из этих предварительных данных, концентрационные координаты основных точек тройной диаграммы приняты следующими:

Точка	α	γ	L	K	Z	γ_1	S_1	P_1	U
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	0,0

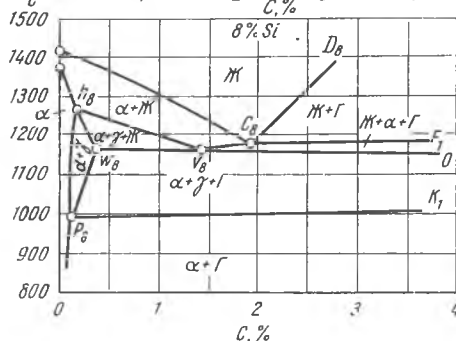
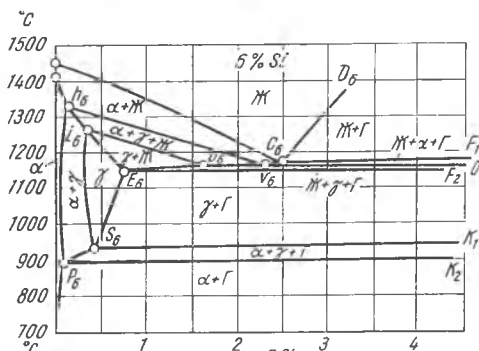
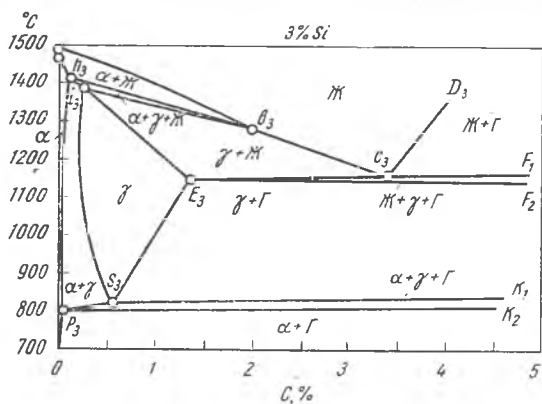


Рис. 27. Вертикальные разрезы диаграммы стабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов при различной концентрации кремния

Особенность новой диаграммы состоит в наличии трех горизонтальных плоскостей метастабильных четырехфазных равновесий: при температуре T_L плоскость $\alpha\gamma LK$ перитектико-эвтектического равновесия жидкости состава L , феррита состава

ва α , аустенита состава γ и силикокарбида состава K , при температуре T_Z плоскость $\gamma_1 KU$ эвтектического равновесия жидкости Z , аустенита γ_1 , цементита U и силикокарбида K , при температуре T_S , плоскость $P_1 S_1 UK$ четырехфазного равновесия аустенита S_1 , феррита P_1 , цементита U и силикокарбида K .

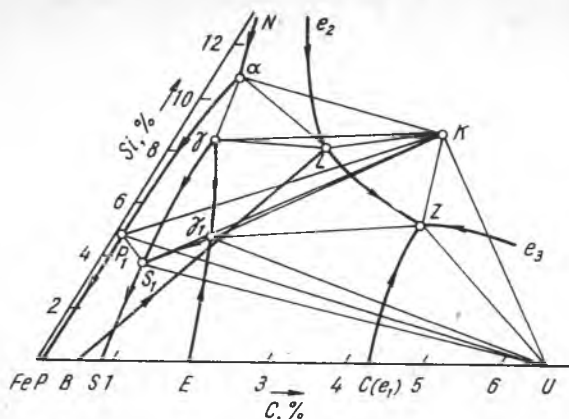


Рис. 28. Новый вид диаграммы метастабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов

Природа этого равновесия пока не ясна и вид диаграммы в этой области точно не установлен.

Температура четырехфазного метастабильного равновесия жидкость + аустенит + цементит + силикокарбид близка к 1030°C .

5. СИСТЕМА Fe—C—P

Фосфор является важной примесью чугунов, сильно влияющей на их структуру и свойства. Это обусловлено прежде всего тем, что уже при малом содержании фосфора в чугуне образуется легкоплавкая фосфидная эвтектика. Диаграмма фазового равновесия Fe—Fe₃C—Fe₃P (рис. 29) наиболее полно исследована в работе [498].

Рассмотрим часть диаграммы, относящуюся к чугунам. Координаты точки тройной эвтектики E : 2,4% C (по другим данным — 2,0% C), 6,89% P и 950°C (по последним данным 954°C). В точке E сходятся три линии двойных эвтектик: e_1E ($J \rightleftharpoons A + \text{Fe}_3\text{C}$); e_2U_1E ($J \rightleftharpoons \Phi + \text{Fe}_3\text{P}$ на участке e_2U_1 и $J \rightleftharpoons A + \text{Fe}_3\text{P}$ на участке U_1E) и e_3E ($J \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}$). Линия nD характеризует растворимость углерода в аустените¹, равновесном с жидкостью эвтектического состава e_1E . Темпе-

¹ По современным данным, точка n на рис. 29 (точка E на диаграмме Fe—C) соответствует 2,03% C.

ратура этого равновесия понижается от 1145 до 950°C (954°C). При температуре точки E возможны двухфазные равновесия $A_D + \mathcal{J}_E$, $\text{Fe}_3\text{P} + \mathcal{J}_E$ и $\text{Fe}_3\text{C} + \mathcal{J}_E$; трехфазные $A_D + \text{Fe}_3\text{C} + \mathcal{J}_E$, $A_D + \text{Fe}_3\text{P} + \mathcal{J}_E$, $\text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C} + \mathcal{J}_E$ и четырехфазное равновесие $A_D + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P} + \mathcal{J}_E$.

Линия mJ описывает состав феррита в равновесии с эвтектической жидкостью e_2U_1 , или состав феррита в двойной эвтектике феррит + фосфид, а линия KD — состав аустенита в двой-

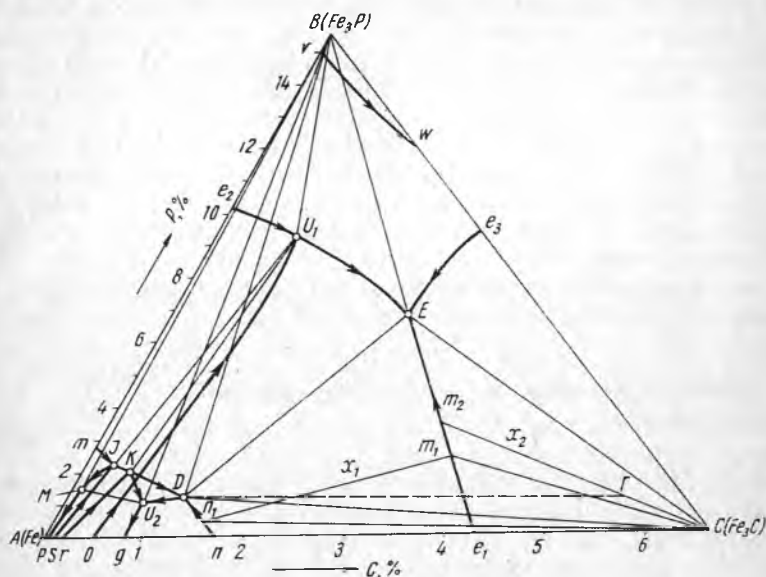


Рис. 29. Диаграмма состояния Fe—Fe₃C—Fe₃P [498].

Точка	M	U ₂	E	D	U ₁	K	J	e ₂	m
C, %	0,1	0,8	2,4	1,2	0,8	0,5	0,3	0	0
P, %	1,5	1,0	6,89	1,1	9,2	2,0	2,2'	10,2	2,8
T, °C	745	745	950	950	1005	1005	1005	1050	1050

ной эвтектике аустенит + фосфид. Эвтектика аустенит + фосфид может образоваться в сплавах области DKU_1BED , а эвтектика аустенит + цементит — в сплавах области $nDEC$. Четырехфазное равновесие $A_D + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P} + \mathcal{J}_E$ и образование тройной фосфидной эвтектики $A + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$ возможно в сплавах, расположенных внутри конодного треугольника DBC , т. е. практически во всех обычных чугунах. Линии gU_2 и pM характеризуют соответственно состав аустенита и феррита при трехфазном $A + \Phi + \mathcal{J}$ эвтектоидном равновесии.

Из направления коноды MU_2 видно, что при таком равновесии концентрация фосфора в феррите выше, чем в аустените. С увеличением содержания фосфора температура эвтектоидного равновесия повышается от 723 до 745°C при 1% P (точ-

ка U_2). При этой температуре в равновесии могут находиться феррит состава M , аустенит состава D и цементит.

Диаграмма $Fe-C-P$ для случая, когда высокоуглеродистой фазой является графит, неизвестна [240]. Имеются лишь данные о положении линии эвтектики $A+G$ [406, 476]. По концентрационным параметрам она мало отличается от линии эвтектики $A+C$. Температура кристаллизации $A+G$ эвтектики в тройных сплавах (до 3% P) выше, чем эвтектики $A+C$. Тройная эвтектика и по этим данным состоит из аустенита, фосфида и цементита. Положения точек D' ($A+Fe_3P+G$) и D ($A+Fe_3P+Fe_3C$), по-видимому, мало различаются и для характеристики фазового состояния $Fe-C-P$ сплавов при образовании аустенито-графитной эвтектики можно воспользоваться диаграммой $Fe-Fe_3P-Fe_3C$, но коноды построить $A-G$. На рис. 29 конода аустенит—графит при температуре четырехфазного равновесия $A+Fe_3P+G+Ж_E$ показана пунктирной линией DG [171]. В таком случае четырехфазное равновесие аустенит+фосфид++графит+жидкость возможно в сплавах области BDG . В сплавах этой области возможно и образование тройной фосфидной эвтектики $Ж \rightarrow A+Fe_3P+G$.

6. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ДИАГРАММУ СОСТОЯНИЯ $Fe-C$ -СПЛАВОВ

В промышленных чугунах, кроме железа и углерода, содержатся разные примеси. Взаимодействуя с атомами основных компонентов, примесь может растворяться в жидкой и в твердых фазах чугуна (феррите, аустените, цементите, графите), изменяя условия их равновесия. Нередко примеси образуют с железом, углеродом и друг с другом самостоятельные химические соединения. Влияние примеси M на фазовые равновесия железоуглеродистых сплавов (точнее, тройных $Fe-C-M$ -сплавов) полно описывается тройной диаграммой $Fe-C-M$, как это уже рассмотрено для случая кремния и фосфора. Однако построение таких диаграмм представляет значительные трудности. Кроме того, часто необходимо знать влияние только небольшого содержания примеси. Поэтому нередко ограничиваются изучением влияния третьего элемента на положение основных точек и линий диаграммы $Fe-C$ сплавов, т. е. пользуются частичными политермическими разрезами тройной диаграммы $Fe-C-M$ при малом содержании компонента M .

Некоторые сведения о характере влияния элемента M можно получить из рассмотрения двойных диаграмм $Fe-M$ и $C-M$ [81, 270]. Диаграмма $Fe-M$ для многих легирующих элементов (V, W, Mo, Cr, Ti, Al, Be, Si, P, As, Sn, Sb) содержит замкнутую область γ -растворов (см. рис. 19). Все эти элементы, за исключением хрома (до 8%), повышают точку A_3

($\alpha \rightleftharpoons \gamma$) и понижают точку A_4 ($\delta \rightleftharpoons \gamma$). Хром вначале понижает точку A_3 (до 850 °С при 8% Cr), а затем повышает. В тройных системах Fe—C—M с увеличением концентрации любого из этих элементов однофазная область γ -раствора сужается и при определенном содержании выклинивается. При добавке Al, Mo, Ti, Si, W температуры эвтектического и эвтектоидного равновесий повышаются, точки C' , E' , S' диаграммы стабильного равновесия Fe—C смещаются в сторону меньших концентраций углерода. Добавка фосфора и мышьяка слегка повышает эвтектоидную и сильно понижает эвтектическую температуру; точка S' слабо смещается вправо, а точки E' и C' — сильно влево, в сторону меньших концентраций углерода.

Такие элементы, как марганец, никель, медь, сильно понижают точку A_3 и повышают точку A_4 . В тройных сплавах Fe—C—M эти элементы расширяют (особенно сильно марганец и никель) область γ -раствора благодаря понижению точек A_3 и A_1 . Марганец слабо понижает эвтектическую и сильно — эвтектоидную температуру; точки C' , E' и S' смещает влево. Никель слегка повышает эвтектическую температуру, а эвтектоидную — сильно понижает; точки E' и C' смещает вправо, а точку S' — влево.

Изменение положения основных точек диаграммы стабильного равновесия Fe—C сплавов при добавке 1% легирующего элемента указано в табл. 4 [438, 393, 386, 442, 89]. Пользуясь этими данными, можно приближенно определить верхнюю температурную границу эвтектического и эвтектоидного интервалов и концентрацию углерода (эвтектическую и эвтектоидную) в чугунах с примесями [438, 89].

Таблица 4

Влияние примесей на положение точек E' , C' , S'

Элементы	E'		C'		S'	
	ΔT , °С	ΔC , %	ΔT , °С	ΔC , %	ΔT , °С	ΔC , %
Si	+2,5	-0,11	+4	-0,3	+30	-0,04
P	-180	-0,7	-30	-0,33	+6	+0,1
Mn	-2	+0,03	-2	+0,03	-35	+0,04
Ni	+	-0,09	+4	-0,05	-30	-0,04
Al	+	+0,08	+	-0,22	+10	-0,02
Cu	+	+0,014	+	-0,07	—	—
Cr	—	-0,07	—	0,0	+8	-0,05
S	—	-0,08	—	-0,4	—	—

Из табл. 4 видно, что из обычных примесей чугуна на положение точек E' , C' , S' наиболее сильно влияют кремний и фосфор. Их совместное влияние на фазовые состояния можно представить изменением положения точек и линий диаграммы

Fe—C—Si при добавке фосфора или точек и линий диаграммы Fe—C—P при добавке кремния.

Имеются данные [395] о влиянии кремния на положение линии двойной эвтектики e_1E диаграммы Fe—C—P (рис. 30). При добавке кремния линия $C'E$ смещается влево, в сторону

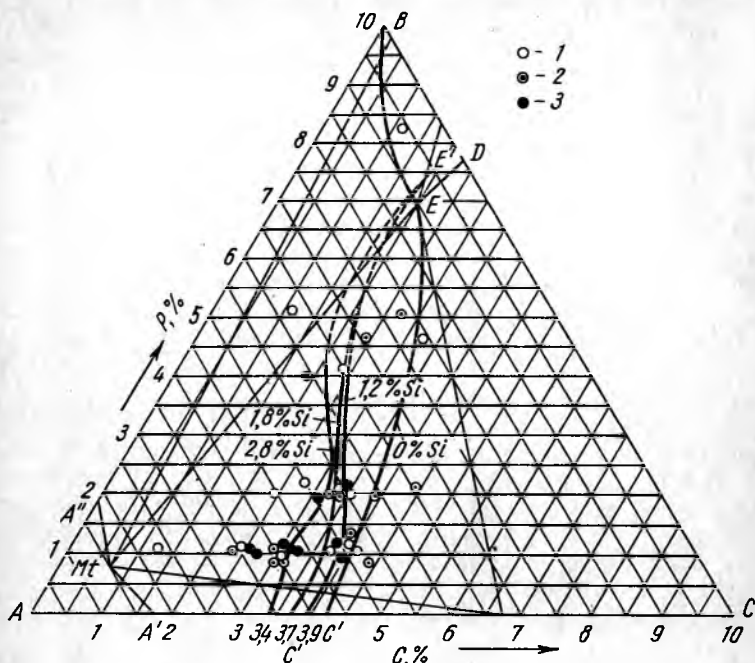


Рис. 30. Влияние кремния на положение линии CE двойной эвтектики диаграммы Fe—Fe₃C—Fe₃P [395]:

1 — 1,2% Si; 2 — 1,8% Si; 3 — 2,8% Si

меньших концентраций углерода. Концентрация же углерода в тройной эвтектике не изменяется; точка E лишь немного смещается в сторону большего содержания фосфора.

Судя по влиянию кремния и фосфора на температуру плавления железа и по их растворимости в α -железе [81, 270], силы связи Fe—Si больше сил связи Fe—P. Поэтому можно думать, что при добавке кремния в Fe—C—P-сплав понижается растворимость в аустените не только углерода (что следует из диаграммы Fe—C—Si), но и фосфора, т. е. линия nD (см. рис. 29) смещается влево, а точка D — вниз, в сторону меньших концентраций фосфора. В таком случае конода DG (или DC в случае образования цементитной эвтектики) смещается вниз. Следовательно, с увеличением содержания кремния в чугуна тройная фосфидная эвтектика должна появляться при меньшем содержании фосфора.

7. СТРУКТУРНЫЕ КЛАССИФИКАЦИИ ЧУГУНОВ

В зависимости от вида высокоуглеродистой фазы, кристаллизующейся из расплавов при затвердевании, чугуны делят на серые, белые и половинчатые. Если во время затвердевания жидкая фаза полностью переходит в смесь аустенита и графита ($J \rightarrow A + \Gamma$), чугуны называют серыми. Если из жидкости образуется смесь аустенита и карбида ($J \rightarrow A + K$), чугуны называют белыми. Если при кристаллизации из жидкости выделяется аустенит, графит и карбид ($J \rightarrow A + \Gamma + K$), чугуны называют половинчатыми.

Иногда в одной отливке можно встретить все эти структурные виды чугуна: ускоренно охлажденная зона имеет структуру белого чугуна, медленно охлажденная — структуру серого чугуна, а зона, кристаллизовавшаяся при средних скоростях охлаждения, — структуру половинчатого чугуна. Такие чугунные отливки называют отбеленными.

По виду графитных включений серые чугуны делятся на две группы: обычные чугуны с пластинчатым графитом и высокопрочные чугуны с шаровидным графитом.

Государственным стандартом (ГОСТ 3443—57), регламентирующим структуру отливок из серого чугуна, предусмотрено деление их на пять подгрупп в зависимости от количества графита (табл. 5). По величине наиболее крупных сечений графитных включений ГОСТ предусматривает 10 подгрупп чугунов с пластинчатым графитом и 5 подгрупп чугунов с шаровидным графитом (табл. 6 и 7).

Таблица 5

Классификация чугуна по площади, занятой графитом

Балл	Обозначения чугуна		Площадь, занятая графитом, %
	серый	высокопрочный	
1	Г02	Г _ш 02	<3
2	Г04	Г _ш 04	3—5
3	Г06	Г _ш 06	От >5 до 8
4	Г10	Г _ш 10	» >8 » 12
5	Г12	Г _ш 12	>12

В зависимости от характера металлической основы серых чугунов при комнатной температуре их делят на ферритные, феррито-перлитные, перлитные, перлито-карбидные, бейнитные, мартенситные и аустенитные.

В ферритных серых чугунах матрица состоит из зерен α -раствора. В перлитных — она представляет собой эвтектоидную смесь α -раствора и карбида. В феррито-перлитных — кристаллы α -раствора и перлит в различных соотношениях.

Таблица 6

Классификация чугуна по длине сечений пластинчатых графитных включений

Балл	Обозначения	Длина сечений пластинчатых графитных включений, мк	Балл	Обозначения	Длина сечений пластинчатых графитных включений, мк
1	Г1	<5	6	Г6	Более 80 до 200
2	Г2	5—10	7	Г7	» 125 » 250
3	Г3	Более 10 до 25	8	Г8	» 250 » 500
4	Г4	» 25 » 40	9	Г9	» 500 » 1000
5	Г5	» 40 » 80	10	Г10	» 1000

Таблица 7

Классификация чугуна по диаметру сечений шаровидных графитных включений

Балл	Обозначения	Диаметр сечений шаровидных графитных включений, мк
1	Г _ш 1	<25
2	Г _ш 2	25—40
3	Г _ш 3	От >40 до 60
4	Г _ш 4	» >60 » 100
5	Г _ш 5	>100

Перлитно-карбидные серые чугуны имеют матрицу, состоящую из перлита и заэвтектоидного карбида; бейнитные и мартенситные чугуны — матрицу из бейнита и мартенсита. Матрица аустенитного серого чугуна состоит из кристаллов твердого у-раствора. Устойчивость его при комнатной температуре достигается высоким легированием такими элементами, как никель, марганец, хром и др.

Кроме белых, серых, половинчатых и отбеленных чугунов, различают ковкие чугуны. Их получают из белых чугунов термической обработкой, называемой графитизирующим отжигом; в результате отжига вместо карбидных кристаллов образуются включения графита. В зависимости от режима термической обработки металлическая основа ковкого чугуна может быть ферритной, перлитной, феррито-перлитной и др.

II

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЧУГУНОВ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

Глава 3

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СЕРОГО ЧУГУНА

8. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНОГО АУСТЕНИТА

Затвердевание доэвтектических чугунов начинается с кристаллизации первичного (избыточного) аустенита. Но прежде чем рассматривать картину формирования кристаллов аустенита, ознакомимся с общими представлениями о кристаллизации жидких металлов и сплавов.

Кристаллизация металла происходит путем образования кристаллических зародышей и их роста. Кинетику процесса можно описать с помощью двух параметров: n — скорости, или частоты образования зародышей (число зародышей, образующихся в единице объема жидкости за единицу времени); v — линейной скорости роста (скорости продвижения кристаллической грани в жидкости). В отсутствие инородных включений зародыши образуются на базе фазовых флуктуаций (гомогенное зарождение), всегда имеющих в жидкости и представляющих собой небольшие группировки атомов с упаковкой, близкой к кристаллической. Скорость гомогенного зарождения исчезающе мала в большом интервале температур ниже точки плавления. Зародышем может стать лишь достаточно большая флуктуация, при дальнейшем росте которой уменьшение свободной энергии ΔF_v , обусловленное переходом атомов из жидкой фазы в кристаллическую, превышает прирост свободной энергии ΔF_s , связанный с образованием межфазовой поверхности [33]. Вероятность образования флуктуаций критического (когда $\Delta F_s - \Delta F_v = \text{max}$) или большего размера при малом переохлаждении очень мала. Поэтому металл или сплав длительное время может сохраняться в жидком состоянии ниже температуры плавления, точнее ниже температуры фазового равновесия жидкости с кристаллами. Такое состояние называют метастабильным. Если

в жидкость в таком состоянии внести зародыш (затравку), она сразу же начнет кристаллизоваться.

С увеличением переохлаждения увеличивается разница свободных энергий жидкой и твердой фаз и соответственно уменьшается критическая величина зародыша. Начиная с некоторого переохлаждения скорость зарождения n быстро увеличивается благодаря тому, что зародышами становятся многочисленные фазовые флуктуации малого размера. Это переохлаждение, или соответствующую ему температуру, называют границей метастабильности. При температурах выше границы метастабильности жидкость самопроизвольно практически не кристаллизуется. Установленная в настоящее время граница метастабильности, характеризуемая степенью переохлаждения, для многих чистых металлов составляет десятки градусов. При наличии посторонних примесей (растворенных или в виде включений) граница метастабильности T резко повышается, так как примеси обычно облегчают образование зародышей кристаллизации [120].

Чистые металлы получают многократным фильтрованием, перегонкой в вакууме, зонной переплавкой и др. Однако и после этих операций в расплаве остается некоторое количество трудно отделимых примесей. Если же расплав диспергировать в виде мельчайших капель, то среди них окажутся и такие, в которых примеси отсутствуют. Исследование кристаллизации мелких (10—100 $\mu\text{к}$) капель металлов показало, что спонтанная кристаллизация начинается при переохлаждениях, составляющих 0,15—0,30 от абсолютной температуры плавления металла [275, 316, 338]. Гомогенное образование зародышей в жидком железе наблюдается при переохлаждениях 300—500 град [125, с.9 и 150].

В технических расплавах, в том числе в чугунах, содержится большое количество примесных частиц, облегчающих образование центров кристаллизации; гетерогенное зарождение легко осуществляется и при малом переохлаждении. Механизм влияния примесей до конца не выяснен, но благодаря многочисленным исследованиям, прежде всего В. И. Данилова и его сотрудников [120], накоплен значительный опытный материал и раскрыты многие закономерности этого влияния, в основе которого лежит сходство атомной структуры поверхности включения и кристаллизующейся фазы.

Рост кристалла происходит путем перехода атомов от жидкой фазы к твердой и их закрепления на гранях кристалла. Скорость роста различных граней в жидкости определяет размер и форму образующегося кристалла. Рассмотрению теорий роста кристаллов и их экспериментального обоснования посвящена обширная литература, в том числе фундаментальные обзоры [150, 5, 67, 276, 273, 11]. Мы ограничимся общей оценкой влияния атомной структуры грани кристалла на характер ее роста.

Теоретическое рассмотрение энергетического состояния атомов в условиях равновесия кристалла и жидкости показывает, что атомы, переходящие от жидкости на грань кристалла, прочно закрепляются на ней только в тех участках, где существует ступенчатый рельеф. Образование этого рельефа согласно классической теории роста кристаллов может осуществляться путем флуктуационного возникновения двухмерного зародыша (моноатомной толщины). С образованием зародыша на поверхности кристалла появляются позиции, энергетически удобные для закрепления здесь новых атомов. Зародыш быстро разрастается вдоль грани и она продвигается в расплав на моноатомное расстояние. В таком случае линейная скорость роста кристалла в направлении, перпендикулярном данной грани, определяется вероятностью образования двухмерных зародышей. Эта вероятность увеличивается с переохлаждением; увеличивается и скорость роста кристалла. При небольших переохлаждениях скорость роста кристалла должна быть незначительной в связи с малой частотой образования двухмерных зародышей критического размера. Опыт, однако, показывает, что скорость роста больше, чем предсказывает теория. Объясняется это тем, что в теории поверхность растущего кристалла рассматривается как идеально плоская грань. Реальная же грань характеризуется наличием различных поверхностных дефектов, флуктуационных шероховатостей, ступенек, часто дислокационного характера.

Дислокации, играющие большую роль при росте кристалла, относятся к типу винтовых. Их образование вызывает появление на поверхности кристалла ступенек, имеющих высоту, равную (или кратную) параметру элементарной ячейки. Подобно боковой грани двухмерного зародыша такая ступенька является энергетически выгодным местом для закрепления атомов. Однако боковая грань двухмерного зародыша движется вдоль поверхности кристалла параллельно самой себе и исчезает при завершении роста очередного слоя. Ступенька же, обусловленная наличием винтовой дислокации, непрерывно самовоспроизводится. Будучи закрепленной в точке выхода дислокации на поверхность кристалла, она движется только в результате вращения вокруг этой точки и вскоре образует спиральный холмик роста на данной грани. Совместный рост большого числа спиралей различного знака приводит к ускоренному продвижению грани в жидкости даже в том случае, когда переохлаждение мало.

Кристаллизация твердого раствора осложняется присутствием растворенной в расплаве примеси. Рассмотрим процесс роста кристаллов α -раствора в двухкомпонентном сплаве состава X_0 (рис. 31). Компонент B выступает в роли растворенной примеси, с увеличением его содержания температура ликвидуса понижается. Равновесное распределение примеси между фазами описывается коэффициентом k , равным отношению концентрации примеси в твердой фазе к ее концентрации в расплаве.

Наиболее простой случай затвердевания схематически изображен на рис. 32. Расплав заполняет бесконечный цилиндр или лодочку, фронт кристаллизации перемещается слева направо. Если пренебречь переохлаждением, необходимым для начала затвердевания, то, согласно рис. 31, выделившаяся первоначально твердая фаза имеет состав kX_0 . В рассматриваемом случае $k < 1$ и по мере роста твердой фазы жидкость перед ней обогащается компонентом B . Поскольку примесь может продиффундировать в единицу времени при единичном градиенте концент-

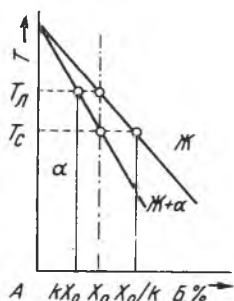


Рис. 31. Участок диаграммы состояния $A-B$

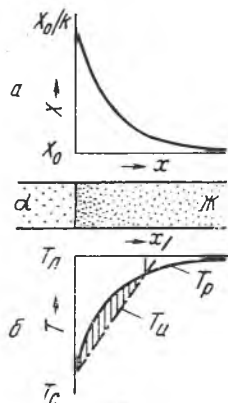


Рис. 32. Распределение примеси (а) и температуры (б) перед фронтом кристаллизации

рации на расстояние, которое на 2—3 порядка меньше скорости v продвижения фронта кристаллизации [491], то вблизи фронта концентрация примеси в расплаве увеличивается. Однако по мере увеличения градиента концентрации диффузионный отвод атомов в глубь жидкой фазы ускоряется. Поэтому при отсутствии конвективного перемешивания вскоре устанавливается такое состояние, когда количества примеси, накапливающейся перед фронтом и отводимой от него в единицу времени, равны. Если в лодочке создать такой градиент температуры, чтобы имело место направленное перемещение фронта кристаллизации, то при установившемся процессе температура на фронте кристаллизации равна температуре солидуса T_c . При этом максимальная концентрация в расплаве, непосредственно примыкающем к межфазовой границе, равна X_0/k . Перед фронтом кристаллизации установится стационарное распределение примеси от X_0/k до X_0 . Его можно описать формулой [492]

$$X_{\text{ж}} = X_0 + X_0 \left(\frac{1-k}{k} \right) e^{-\frac{vx}{D}},$$

где D — коэффициент диффузии примеси в расплаве;
 x — расстояние от фронта кристаллизации.

Толщина сильно обогащенного примесью слоя $\approx 10^{-2} \div \div 10^{-4}$ см и зависит от скорости роста твердой фазы. Чем больше скорость роста, тем тоньше этот слой. При больших значениях v даже вынужденная конвекция не способна эффективно изменить распределение примеси в слое.

В соответствии с распределением примеси температура T_p ликвидуса различна для разных слоев расплава перед фронтом кристаллизации (см. рис. 32,б). Если принять линию ликвидуса за прямую с угловым коэффициентом m , то распределение равновесной температуры T_p определяется формулой

$$T_p = T_0 - mX_0 \left(1 + \frac{1-k}{k} e^{-\frac{vx}{D}} \right),$$

где T_0 — температура плавления компонента А.

Истинная же температура жидкости на любом расстоянии от фронта кристаллизации определяется условиями охлаждения сплава, т. е. температурным градиентом G . Она достаточно точно может быть представлена уравнением

$$T_u = \left(T_0 - m \frac{X_0}{k} \right) + Gx.$$

Выражение в скобках описывает температуру поверхности раздела. Истинное изменение температуры жидкой фазы перед фронтом кристаллизации показано на рис. 32 штрих-пунктирной прямой.

Сопоставление равновесной и истинной температур показывает, что в узкой области перед фронтом кристаллизации (заштрихована на рис. 32) расплав находится при температуре ниже ликвидуса для данного состава, т. е. переохлажден. Это переохлаждение, обусловленное диффузионным изменением концентрации расплава в процессе кристаллизации, называют диффузионным [139] или концентрационным [468].

Возникновение концентрационного переохлаждения расплава перед фронтом кристаллизации приводит к тому, что плоская поверхность растущего кристалла теряет устойчивость. Изменение топографии поверхности изучено для многих систем [500, 493, 373, 489, 464, 129, 130, 224] и сводится к следующему. Выступы, случайно возникающие на поверхности, попадают в зону переохлажденной жидкости и растут быстрее. Концентрация примеси у их вершин повышается. Возникают параллельные фронту кристаллизации боковые диффузионные потоки, что обеспечивает устойчивость системы выступов. Поверхность фронта кристаллизации приобретает ячеистый рельеф.

Критическое состояние, при котором плоский фронт кристаллизации преобразуется в ячеистый, определяется условием равенства градиентов истинной температуры и температуры равновесия фаз. Отсюда следует условие, определяющее грани-

цу устойчивости плоского фронта кристаллизации:

$$\frac{G}{v} = - \frac{m(1-k)X_0}{Dk}$$

Продвижение ячеистого фронта кристаллизации в расплаве приводит к тому, что кристалл по мере роста приобретает пруткообразную («карандашную») субструктуру. Субграницные зоны твердого раствора обогащены примесью и дефектами.

При увеличении концентрационного переохлаждения расплава вследствие изменения параметров $\frac{G}{v}$ или X_0 ячеистая форма фронта кристаллизации становится неустойчивой. Вершины

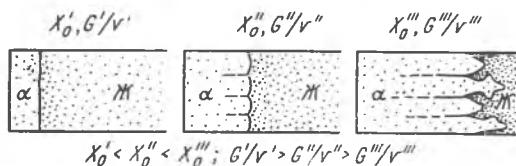


Рис. 33. Изменение формы фронта кристаллизации при увеличении X_0 и уменьшении G/v

ячеек все больше выдвигаются в переохлажденную жидкость, появляются боковые отростки, форма ячеек искажается. При еще большем переохлаждении (дальнейшее уменьшение G или возрастание v и X_0) отростки превращаются в боковые ветви, ячеистая структура фронта кристаллизации переходит в дендритную.

Отмеченные стадии формоизменения фронта кристаллизации показаны на схеме (рис. 33), обобщающей результаты опытов по исследованию направленного затвердевания легкоплавких сплавов.

Термодинамический стимул выделения первичного аустенита в доэвтектическом чугуна появляется при переохлаждении Fe—C (Fe—C—Si) расплава ниже линии ликвидуса BC' (ниже поверхности ликвидуса $BL'C'$). Пусть граница метастабильности расплава X выше температуры T_1 (рис. 34), тогда вскоре после достижения этой температуры начнется кристаллизация. При T_1 жидкий раствор исходного состава X пересыщен железом; степень пересыщения определяется отрезком $X_a - X$. Свободная энергия переохлажденного раствора выше, чем свободная энергия равновесной двухфазной смеси, состоящей из жидкости состава X_a и аустенита состава X_δ . Превращение жидкости X_0 в двухфазную смесь $A_\delta + X_a$ приводит к снижению свободной энергии сплава на величину ΔF . Рассмотрим механизм этого превращения при температуре T_1 .

Зародыши аустенита возникают гомогенно или на посторонних частицах. Их образование более вероятно в тех микрообластях жидкости, которые обеднены углеродом, ослабляющим

связи Fe—Fe. Зарождающаяся в расплаве кристаллическая фаза характеризуется более низким содержанием углерода, чем X_6 [33]. В процессе роста кристалл аустенита по мере увеличения радиуса кривизны межфазовой поверхности приобретает состав, приближающийся к равновесному X_6 . Выделение фазы, более богатой железом, чем исходный расплав, приводит к обогащению остающейся жидкости углеродом до состава, близкого к X_a . Вначале это происходит в тонком слое жидкости, прилегающем к кристаллу аустенита. Благодаря диффузии и конвекции состав жидкости выравнивается, концентрация углерода около кристалла уменьшается и аустенит продолжает расти. Изостермическая кристаллизация прекращается, когда вся жидкость между кристаллами аустенита состава X_6 приобретает равновесный состав X_a и устанавливается двухфазное равновесие $A_6 + Ж_a$.

Дальнейшее выделение аустенита может быть вызвано лишь переохлаждением чугуна, например, до T_2 . Переохлажденная жидкость состава X_a при этом оказывается пересыщенной железом и кристаллизация аустенита продолжается.

Имеется готовый фронт кристаллизации и выделяющийся аустенит состава X_2 наслаивается на поверхности ранее выделившихся кристаллов. Это приводит к обогащению прилегающей жидкости углеродом до состава, близкого к равновесному X_6 . В расплаве создается перепад концентраций $X_6 - X_a$ и идет диффузия углерода от фронта кристаллизации, что обеспечивает дальнейшее выделение аустенита. Оно продолжается до тех пор, пока вся жидкость не приобретет состав X_a , а весь аустенит — состав X_2 .

Таким образом, для достижения равновесного состояния при температуре T_2 должно произойти диффузионное выравнивание концентрации углерода и в аустените. Образовавшийся при T_1 аустенит имел состав X_6 , выделяющийся же при T_2 — состав X_2 . В условиях медленной кристаллизации происходит выравнивание концентрации углерода до состава X_a по всему сечению кристаллов аустенита. При ускоренной кристаллизации они остаются химически неоднородными: сердцевина кристалла, образующаяся вначале, беднее углеродом, чем периферия. Возникновение внутрикристаллической химической неоднородности (микроликвации) может иметь место не только в отношении углерода, но и всех других примесей, растворяющихся в аустените. Продолжая ступенчатое охлаждение чугуна вплоть до эвтектической температуры, можно получить равновесную систему, со-

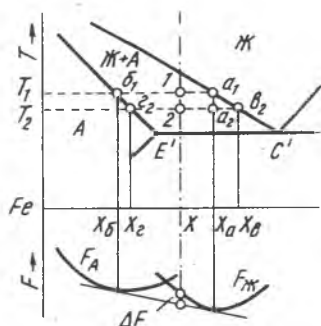


Рис. 34. Участок диаграммы состояния Fe—C и свободная энергия фаз при T_1

стоящую из кристаллов первичного аустенита состава X_E и жидкости эвтектического состава X_C .

Кристаллизация первичного аустенита при непрерывном медленном охлаждении происходит аналогично, поскольку такое охлаждение можно с любой степенью приближения заменить ступенчатым. При охлаждении, обеспечивающем выравнивание концентраций в жидкой и твердой фазах, изменение состава аус-

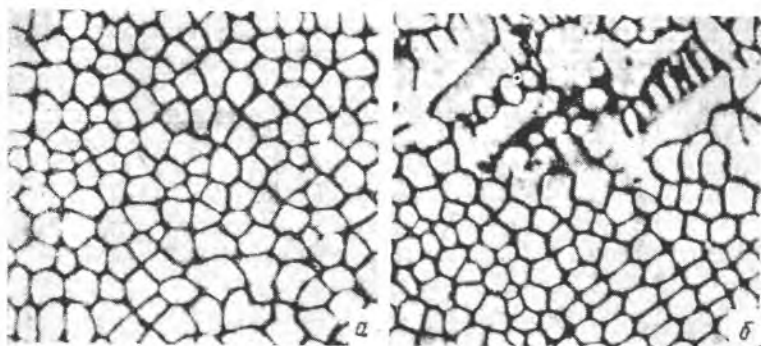


Рис. 35. Ячеистый (а) и ячеисто-дендритный (б) рост кристаллов аустенита в стали. Травление пикратом натрия, $\times 800$

тенита характеризуется точками линии солидуса, а жидкости — точками линии ликвидуса. В практике, однако, реализуются такие условия теплообмена между фазами и окружающей средой, что в процессе кристаллизации диффузионное выравнивание состава фаз не достигается. Это сказывается на кинетике роста, внешней форме и внутреннем строении кристаллов твердого раствора.

В зависимости от условий фронт кристаллизации аустенита может быть плоским, ячеистым [177] и дендритным.

На рис. 35 показана микроструктура образцов стали с 0,53% С и 2,0% Si, затвердевавших в виде тонких (0,1—0,5 мм) пластинок между массивными медными плитами. Вблизи поверхности пластин отчетливо выявляется ячеистая структура (рис. 35, а). Границы ячеек обогащены кремнием. На некотором расстоянии от поверхности ячеистый рост постепенно переходит в дендритный (рис. 35, б).

Дендритный рост первичного аустенита характерен для всех промышленных чугунов. Различные этапы формирования аустенитного дендрита можно зафиксировать резким увеличением скорости охлаждения образцов доэвтектического чугуна во время медленной кристаллизации. Жидкость при закалке превращается в тонкую аустенитно-цементитную смесь (квазиэвтектику), на фоне которой хорошо видны сечения ветвей дендритов.

Опытных данных о форме зародыша аустенита нет. На первых этапах роста кристаллик аустенита имеет вид октаэдра (рис. 36, *а*). Ограничение плотноупакованными плоскостями (111) обеспечивает минимальную поверхностную энергию кристаллика. Вскоре, однако, его равновесная форма нарушается. Вершины октаэдра оказываются в более благоприятной обстановке и растут в жидкость быстрее (рис. 36, *б*). Рост шести ответвлений

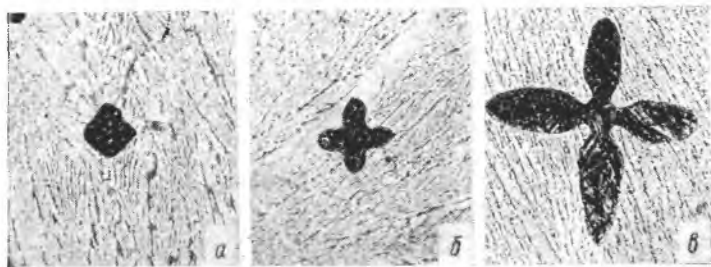


Рис. 36. Начальные формы роста аустенитного дендрита; закалка от температуры между ликвидусом и солидусом. Травление HNO_3 , $\times 300$

в трех взаимно перпендикулярных направлениях, являющихся направлениями куба, отвечает началу формирования аустенитного дендрита (рис. 36, *в*).

При объяснении причин разветвления следует исходить из того, что у вершин октаэдрического кристаллика складывается такая же обстановка, как и у вершин ячеек на фронте однонаправленно растущего кристалла. Здесь эффективный объем расплава, т. е. объем, приходящийся на единицу поверхности кристалла, наибольший. Это способствует развитию боковых диффузионных потоков и накоплению примесей, в том числе углерода, у граней октаэдра. В то же время ответвления вырастают в более переохлажденную жидкость, так как тепло кристаллизации распределяется в большем эффективном объеме расплава. Следует также учитывать ступенчатую структуру вершин октаэдра, облегчающую закрепление атомов, переходящих из жидкой фазы.

Продвигающиеся в жидкости ответвления начального октаэдра утолщаются, ограняясь плотноупакованными плоскостями и приобретая призматические очертания. Это проявляется в квадратной форме поперечных сечений ответвлений. Ребра призматического ствола, как и вершины октаэдра, находятся в лучших условиях для роста. Они обслуживаются большим эффективным объемом расплава и имеют больше дефектов. В процессе роста на них образуются выступы. Появление таких выступов связано, очевидно, с формированием углов, аналогичных углам октаэдрического кристаллика (что приводит к уменьше-

нию свободной энергии), а также с тепловой и концентрационной неоднородностью расплава на данном участке фронта кристаллизации.

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 раз-

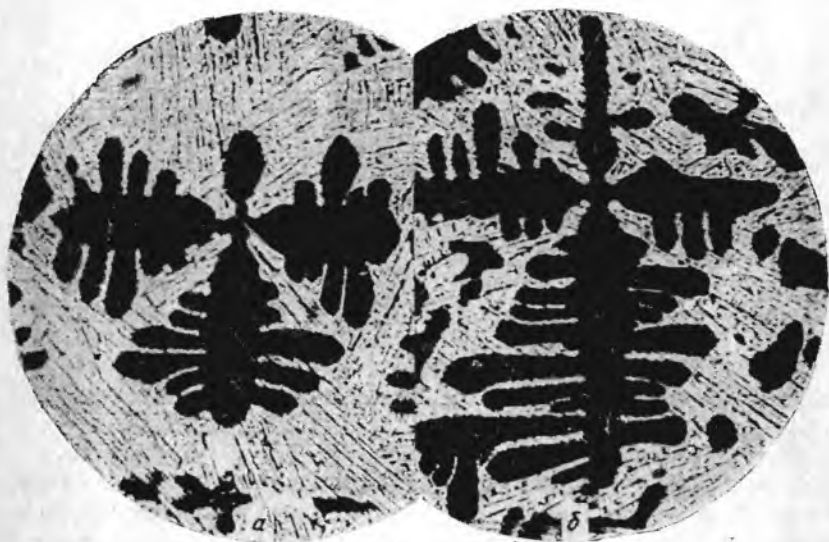


Рис. 37. Центральные сечения дендритов аустенита; закалка от температуры между ликвидусом и солидусом. Травление HNO_3 , $\times 300$

личной упаковкой. В том случае когда эта разница велика, описанные кристаллогеометрические закономерности дендритного разветвления фаз выявляются отчетливо. В качестве примера можно указать на микрокартину роста дендритов железистого карбида (см. рис. 178), характеризующегося, как и аустенит, кубической решеткой, но отличающегося гетеродесмичностью межатомной связи.

Далеко не все выступы, возникающие на первоначальных ответвлениях октаэдра (ветвях первого порядка), получают дальнейшее развитие. Вследствие неоднородности фронта кристаллизации часть выступов, попадающих в менее благоприятные условия, прекращает свой рост. Некоторые выступы продолжают расти и превращаются в ветви второго порядка (рис. 37, а).

Дальнейший рост кристалла представляет собой формирование объемной решетки ветвей. Некоторые из ветвей второго по-

рядка вскоре после начала роста выклиниваются из-за быстрого развития соседних ветвей. Другие же, напротив, растут быстрее, опережают своих соседей, начинают отбрасывать новые ветви (ветви третьего порядка) и тем самым препятствуют росту соседних ветвей второго порядка. Оба случая конкурирующего роста ветвей видны на рис. 37, б. Часто отдельные ветви второго порядка при помощи своих сильно разросшихся ветвей третьего порядка заглушают несколько соседних ветвей второго порядка или даже соседний ствол дендрита, т. е. ветвь первого порядка.

Аналогичные картины выклинивания наблюдаются при росте ветвей третьего и высших порядков. Нередко блокирующие друг друга ветви срastaются или же наблюдается искривление ветвей, обусловленное их сближением.

Важной характеристикой дендрита является степень его разветвленности. Определяют ее различным обра-

зом: по расстоянию между рядами наиболее сильно развитых ветвей (стволов) или по количеству ветвей второго порядка на единице длины ветви первого порядка [117, 271, 290, 365]. В зависимости от конкретных условий на каждом участке фронта кристаллизации дендритные ветви развиваются неравномерно. В пределах одного дендрита расстояния между соседними ветвями и первого и второго порядков изменяются. В связи с этим характеристика разветвленности дендрита с помощью среднего расстояния между ветвями очень условна. Более точно ее можно оценить диаметром d поперечного сечения ветви: чем меньше d , тем больше разветвленность дендрита.

Разветвленность дендрита зависит в первую очередь от указанных ранее термокинетического G/v и концентрационного X_0 параметров кристаллизующегося расплава. Уменьшение величины G/v (что способствует разветвлению) можно получить при увеличении переохлаждения расплава. Чаще всего это достигается ускорением его охлаждения. На рис. 38 приведена схема образования дендритных кристаллов при разных скоростях охлаждения [448]. Она отражает также описанные выше геометрические закономерности формирования дендритов.

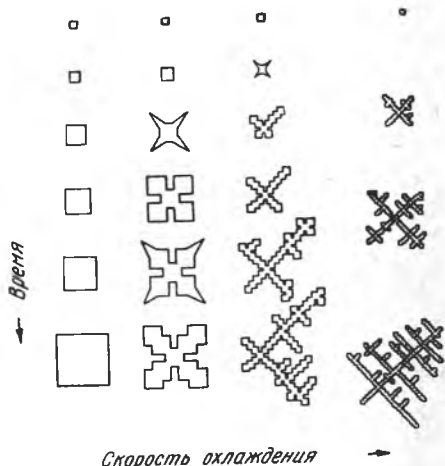


Рис. 38. Схема дендритного роста [448]

Большое влияние степени переохлаждения или скорости охлаждения (а следовательно, скорости роста) на разветвленность дендритов хорошо иллюстрируется структурами доэвтектического чугуна, закаленного после начала выделения аустенита при небольшом переохлаждении. Если ускорение охлаждения не настолько велико, чтобы вся оставшаяся жидкость

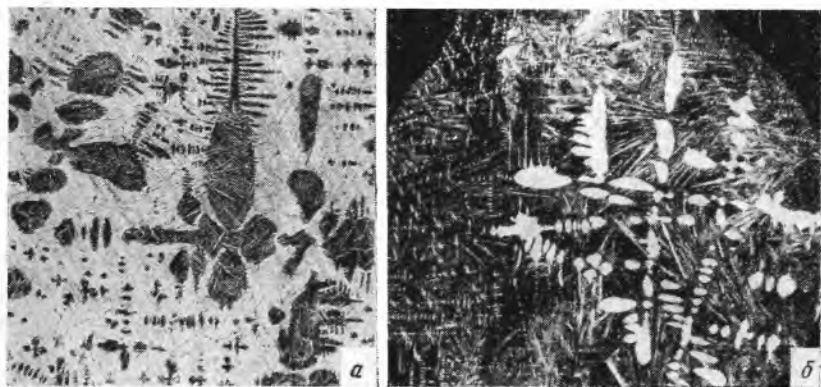


Рис. 39. Влияние ускорения охлаждения на разветвленность дендритов. Травление HNO_3 :
а — $\times 50$; б — $\times 100$

превратилась в квазиэвтектику, то некоторое количество первичного аустенита выделяется и во время закалки. При малом начальном переохлаждении кристаллизуются слабо разветвленные дендриты с ветвями большого сечения. Во время закалки от них растет много тонких ответвлений (рис. 39, а). Если начальное переохлаждение больше (маленькая отливка), то выделяющиеся дендриты сильнее разветвлены, а во время закалки, более интенсивной в этом случае, образуются еще более сильно разветвленные дендриты (рис. 39, б).

Количественная связь между степенью переохлаждения расплава и разветвленностью аустенитных дендритов установлена при изучении изотермической кристаллизации тонких (диаметром 0,8 мм) образцов доэвтектического чугуна, кристаллизовавшихся в тонкостенных кварцевых ампулах, помещаемых в соляную ванну с заданной температурой (рис. 40). Из приведенных микроснимков видно, что с понижением температуры изотермической выдержки диаметр ветви и расстояние между соседними ветвями уменьшаются. Общая же картина формирования дендрита остается неизменной. На рис. 40, б видны различные случаи выклинивания ветвей, их изгиба и срастания.

При увеличении разветвленности аустенитного дендрита увеличивается общий фронт кристаллизации и число дефектов на поверхности кристалла, представляющих собой активные

точки роста. Благодаря этому объемная скорость кристаллизации, т. е. количество аустенита, образующегося в единицу времени, увеличивается. Таким образом, рост сильно разветвленных дендритов кинетически более выгодный процесс, чем обра-

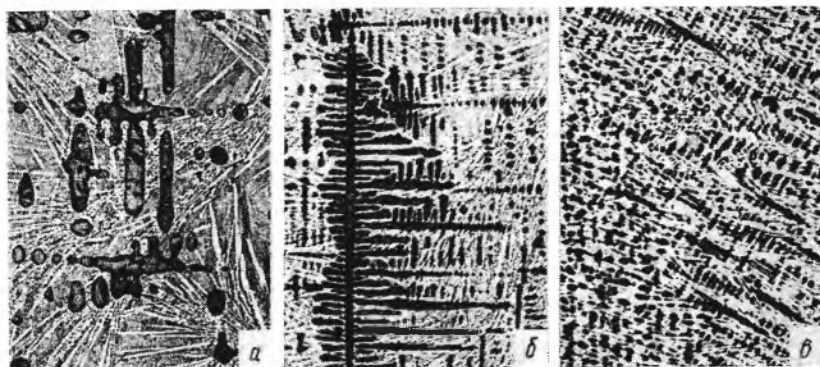


Рис. 40. Влияние переохлаждения на разветвление первичного аустенита; изотермическая кристаллизация при T , °C:
 а — 1130; б — 1100; в — 1060. Травление пикриновой кислотой, $\times 100$

зование слабо разветвленных или неразветвленных кристаллов. Уровень же свободной энергии сплава в первом случае остается более высоким и состояние менее устойчивым.

9. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНОГО ГРАФИТА

Кристаллизация заэвтектических чугунов начинается при достижении границы метастабильности с выделения высокоуглеродистой фазы. В зависимости от состава расплава и скорости охлаждения вначале выделяется графит (при достижении графитной границы метастабильности) или цементит (при достижении цементитной границы метастабильности). Кристаллизация первичного графита может происходить вплоть до эвтектической температуры. При микроанализе заэвтектического чугуна крупные или слабо разветвленные образования первичного графита часто хорошо отличаются от эвтектического графита (рис. 41). Выделение графита становится возможным при переохлаждении расплава ниже линии ликвидуса $C'D'$. При этом расплав пересыщается углеродом. При температуре T_1 (рис. 42) концентрация углерода X в жидкой фазе превышает равновесную концентрацию X_a , отрезок $X-X_a$ характеризует степень пересыщения. Свободная энергия однофазного состояния сплава на ΔF больше свободной энергии равновесной двухфазной смеси жидкости состава X_a и графита.

Появление графита приводит к обеднению жидкой фазы углеродом. Прежде всего это происходит у поверхности кри-

сталла графита, где состав жидкости приближается к равно-
весному X_a . Вдали жидкость вначале сохраняет исходный со-
став X . Создающаяся химическая неоднородность жидкости
вызывает диффузионный приток углерода к растущему вклю-
чению графита. Благодаря этому расплав у фронта кристалли-
зации поддерживается в состоянии пересыщения углеродом и
выделение графита продсл-
жается; вся жидкость обед-



Рис. 41. Первичный и эвтектиче-
ский графит. Травление HNO_3 ,
 $\times 100$

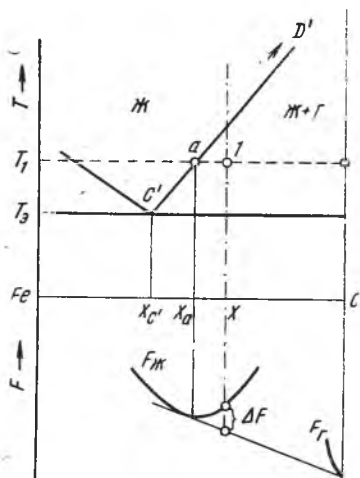


Рис. 42. Участок диаграммы Fe—C
и свободная энергия фаз при T_1

няется углеродом. Когда она повсеместно приобретает состав X_a , кристаллизация графита прекращается; в сплаве устанавливается стабильное равновесие жидкости и графита.

Выделение графита связано не только с подводом к нему атомов углерода, но и с отводом от него атомов железа, не входящих в состав графита. Роль второго процесса очень важна, так как диффузионная подвижность атомов железа в расплаве ниже, чем атомов углерода. Это различие приводит к многообразию фазовых переходов в чугунах. При ускорении охлаждения расплава или добавке некоторых примесей эвакуация атомов железа задерживается быстрее, чем подвод атомов углерода к графиту. Концентрирующийся в отдельных участках расплава углерод выделяется совместно с железом в виде карбидных фаз и вместо стабильного фазового состояния создается метастабильное.

Изотермическую кристаллизацию графита при T_1 можно рассматривать как звено процесса выделения первичного графита при ступенчатом или непрерывном медленном охлаждении чугуна в интервале T_1 — T_3 . При таком охлаждении состояние жидкости описывается точками на линии $D'C'$. При охлаж-

дении до эвтектической температуры жидкость приобретает состав X_c .

Форма графитных включений является важнейшей характеристикой структуры, в значительной мере определяющей свойства чугунных отливок.

Как отмечено ранее, жидкий чугун может содержать субмикроскопические частички графита (углеродные комплексы). На их базе возможно формирование зародышей первичного графита. Известную роль в образовании зародышей играет, по-видимому, слипание графитных частичек, на существование которого указывается в работах [136—138].

Большое влияние на зарождение графита оказывают и посторонние твердые частицы, способные играть роль подкладки. Форма графитного зародыша не известна. Учитывая особенности кристаллохимической природы графита, следует полагать, что зародыш представляет собой пластинку, составленную из базисных слоев (плоских макромолекул).

Рассмотрим механизм роста графитного зародыша и морфологические особенности образующихся кристаллитов. Вопрос о форме графитных образований, а также о причинах ее изменений в различных условиях является одним из узловых вопросов металлографии чугуна. Вопрос этот сложен, так как форма включения определяется не только природой самого графита, но и процессами, происходящими в окружающих металлических фазах. В связи с отмеченной выше спецификой условий выделения графита влияние окружающей среды является более сильным, чем при других фазовых переходах. Оно в значительной мере определяет формирование различных разновидностей графитных включений. В дальнейшем при описании процессов структурообразования в чугунах вопросу о форме графитных включений уделяется большое внимание.

Формирование включений первичного графита представляет особый интерес, так как они образуются в условиях свободного роста в жидкости, без помех со стороны других кристаллических фаз. В этих условиях более полно проявляется кристаллохимическая природа растущей фазы как на отдельных этапах роста кристалла, так и в его конечном облике. По отношению к кристаллизации графита из Fe—C или Fe—C—Si расплава понятие свободного роста является более условным, чем в других случаях однофазной кристаллизации, так как здесь нельзя пренебречь ограничениями, накладываемыми на рост кристаллов состоянием жидкой фазы.

Пластинчатые включения первичного графита образуются в обычных серых чугунах. Выделяющийся графит приобретает форму слабо разветвленных розеток с пластиновидными лепестками. Резкое охлаждение чугуна от температур между ликвидусом и солидусом позволяет зафиксировать различные эта-

пы развития розеток. Уже в начале роста кристалла образуются пластинчатые ответвления, которые, в свою очередь, могут давать начало новым лепесткам, и графитный кристаллит приобретает крабообразную, или розеточную форму (рис. 43).

При микроанализе не всегда можно увидеть картину, подобную приведенной на рис. 43. Когда плоскость шлифа пересекает графитное образование не по центру, то оно воспринимается как группа изолированных пластин, выросших независимо друг от друга. Еще совсем недавно принимали, что все включения графита — не только первичного, но и эвтектического — наблюдаемые на шлифах, зарождаются и растут независимо друг от друга. В последнее время предпринимались попытки подтвердить это экспериментально. Авторы работы [427], просвечивая тонкие (100 мк) образцы чугуна рентгеновскими лучами с помощью стереомикрокамеры, обнаружили,

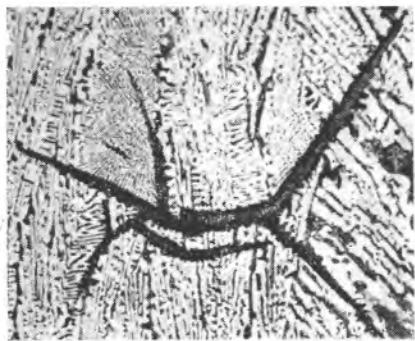


Рис. 43. Розетка первичного графита в чугуне, закаленном от температуры между ликвидусом и солидусом. Травление HNO_3 , $\times 100$

ли, что пучки грубопластинчатого графита состоят из несвязанных между собой пластин. Нетрудно видеть, что в случае соизмеримости протяженности пластин с толщиной образца (что и имело место в [427]) такая картина является естественной, но это не может служить основанием для утверждения о раздельном образовании пластин в пучке (розетке). В действительности же, как следует из данных стереометрического микроанализа, пучкообразное расположение пластинчатых сечений свидетельствует о существовании разветвленного графитного включения, выросшего из одного центра.

Возможно, что определенную роль в формировании включений первичного графита играет и процесс агрегации пластин. Изучение кинетики формирования спели в доменном чугуне показало, что в условиях интенсивного перемешивания расплава при барботаже образование спели ускоряется из-за агрегации пластин графита [279].

Рассмотрим механизм роста графитной пластины, являющейся основным структурным элементом первичного графита.

Пластина графита имеет слоистое строение, выявляемое с помощью ионного травления [бомбардировка ионами аргона в вакууме (рис. 44, а)], или по линиям деформации, возникающим при разламывании кристалла. Оригинальным способом зафиксирована слоистость первичного графита Г. И. Иванцовым при фрактографических исследованиях образцов домен-

ного чугуна. При механическом извлечении графита ферритная матрица чугуна сохраняла по месту отрыва слоистый рельеф (рис. 44, б), воспроизводящий вид боковой грани пластины.

Пластинчатый облик и слоистое строение первичного графита можно объяснить отмеченной выше гетеродесмичностью

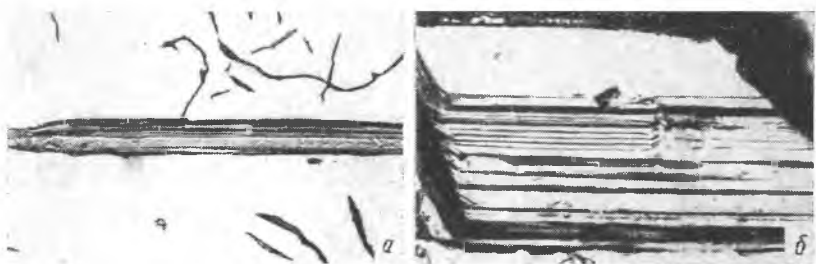


Рис. 44. Слоистая субструктура графитной пластины (а), полное травление, $\times 400$; слоистый рельеф ферритной матрицы по месту отрыва графитного включения (б), не травлено, $\times 200$

межатомной связи. Значительная разница в поверхностной энергии базисной и призмной граней должна приводить к анизотропии скорости роста.

С позиций классической теории роста кристаллов преобладание скорости продольного разрастания пластины (вдоль плоскости базиса) над скоростью поперечного роста представляется закономерным, так как критическая величина двухмерного зародыша на базисной грани велика. С другой стороны, наличие сильных ненасыщенных связей на призмных гранях (на кромках графитной пластины) позволяет предположить, что здесь критическая величина зародыша мала и даже возможен беззародышевый нормальный рост кромки, путем последовательного присоединения атомов.

До последнего времени обычно принималось, что графитная пластина формируется в результате послыного нарастания гексагональных сеток, берущих начало от редко возникающих двухмерных зародышей. Однако оценка степени пересыщения жидкого раствора углеродом при температурах выделения графита показывает [238], что вероятность образования двухмерных зародышей на базисной грани мала.

Дислокационный механизм роста играет, по-видимому, основную роль в утолщении графитной пластины. В основе этого механизма лежит создание самовоспроизводящихся ступенек роста, связанных с выходом на плоскость базиса винтовых дислокаций или с образованием частичных дислокаций в местах перехода от гексагональной к ромбической упаковке атомов углерода. Возникающие в последнем случае полосы

дефекта укладки хорошо выявляются при электронномикроскопическом исследовании [212]. Микроанализ экстрагированных кристаллов первичного графита выявляет на их поверхности микрорельеф, изучение которого позволяет детализировать картину роста базисной грани.

В облике кристаллов первичного графита, извлекаемых из усадочных раковин отливок или же увлекаемых конвективными потоками горячего воздуха с поверхности расплава, проявляется кристаллографическая природа фазы [3]. Мелкие частицы могут иметь форму правильных шестиугольных пластинок

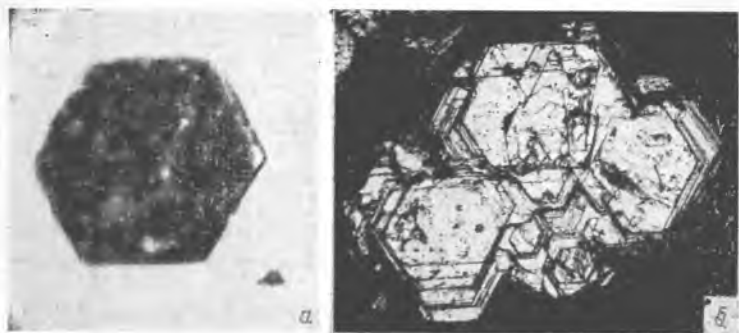


Рис. 45. Изолированные включения первичного графита в косом (а) и прямом (б) освещении, $\times 700$

(рис. 45, а). Более крупные пластины обычно оконтурены рядами выступов, представляющих собой неполные шестиугольники (рис. 45, б). Наличие большого числа выступов на удлиненных пластинах придает им вид плоских дендритов. Аналогичные дендритные формы роста первичного графита обнаружены при исследовании включений, химически экстрагированных из Ni—C-сплавов [425, 426].

Рельефная структура поверхности графитных пластинок включает различные элементы. Наблюдаются спиральные холмики роста (рис. 46, а). Их величина различна, в отдельных участках поверхности они располагаются скоплениями. Гексагональная форма витков спирали более четко выражена при удалении от вершины. Тонкие гексагональные контуры небольшого диаметра представляют собой, по-видимому, фигуры гравления, отмечающие выходы дислокаций (рис. 46, б, слева). Образование подобных фигур на кристаллах высокочистого природного графита обнаружено при термическом травлении в потоке кислорода [494]. Сходные условия создаются при попадании графитной спели в газовую среду над поверхностью расплава или в усадочных раковинах отливок. Основной составляющей рельефа являются гексагональные пирамиды со ступенчатыми гранями. Значительные участки поверхности

пластин представляют систему таких пирамид, составленных из концентрически расположенных гексагонов с плоским плато у вершины (рис. 46, в).

Описываемая структура поверхности, отражающая механизм поперечного роста пластин, объясняется тем, что образование винтовых дислокаций в графите облегчено. Электронно-микроскопическое исследование дислокационной структуры

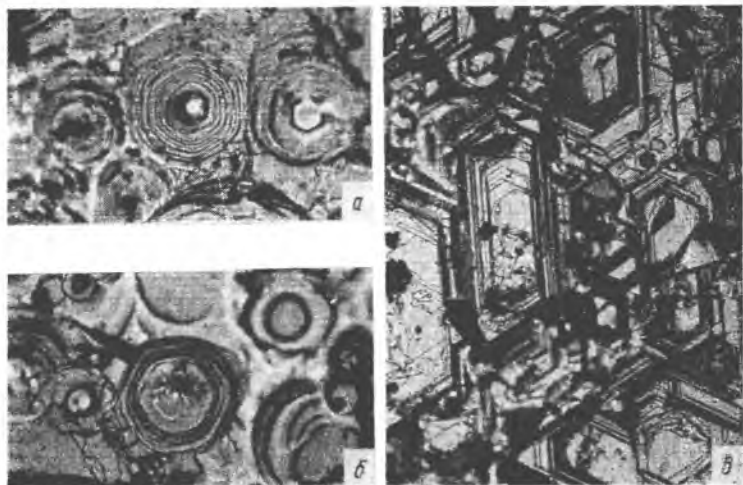


Рис. 46. Рельефная структура поверхности графитных включений
Не травлено:

а, б — $\times 600$; в — $\times 100$

графита [291, 292] и учет кристаллогеометрических соотношений свидетельствуют о наличии на базисной плоскости кристаллов графита хорошо развитых дислокационных сеток, состоящих из чередующихся растянутых и сжатых узлов [212]. Эти сетки получаются при взаимодействии двух семейств полосок дефекта укладки с различными векторами Бюргерса. Механизм их образования, предложенный в работе [212, с. 209], не предусматривает необходимости поперечного (перпендикулярно базисной плоскости) скольжения, маловероятного для графита. Предполагается, что под воздействием скалывающего напряжения происходит сближение полос дефекта укладки и их взаимодействие.

По той же причине (отсутствие разрыва прочных связей) эффективен процесс образования винтовых дислокаций и при кристаллизации графита из расплава. На рис. 47, а схематически показано начало формирования клещевидного дефекта на кромке растущего графитного слоя. Незаполнение одной позиции атомом углерода может быть вызвано локальными конвективными токами или экранирующим влиянием примесей.

Если исходить из поэтапного механизма роста кромки, образование такого дефекта можно связывать со слабым диффузионным напором углерода. Поверхностная же миграция атомов вдоль кромки и заполнение образовавшегося уступа, являясь обычными элементарными процессами роста плотноупакованных металлических граней [11], в данном случае не могут

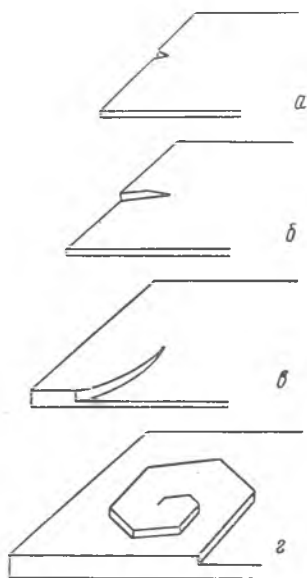


Рис. 47. Образование винтовой дислокации при росте графита

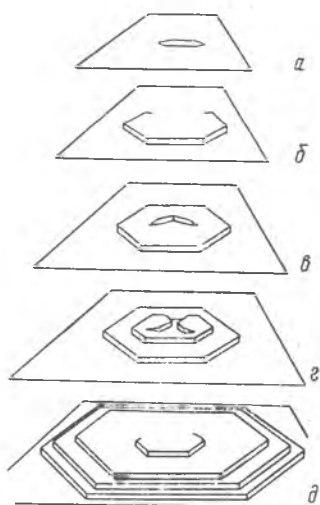


Рис. 48. Образование пирамиды роста базисной грани графитного кристалла

играть большой роли из-за трудностей разрыва сильных ковалентных С—С-связей.

В месте образования клещевидного дефекта гексагональная сетка может вытягиваться и изгибаться при взаимодействии с инородными атомами (например, с атомами железа) или неметаллическими включениями (рис. 47, б). Этот процесс требует малых энергетических затрат, так как растущий слой слабо связан с нижележащим подкладочным слоем. Изменение же расстояний С—С в месте изгиба связано с тем, что для атомов углерода, расположенных у дефекта, электроны оказываются неспаренными и не могут перемещаться в решетке без изменения пространственных соотношений между атомами [263].

При изгибе части растущего слоя возникает дополнительный участок кромки, нормальный по отношению к основному. Присоединение новых атомов углерода к этому участку представляет начальный этап вращения дислокационной ступеньки (рис. 47, в). По мере роста ступеньки формируется винтовая дислокация, а данный участок пластины утолщается при каж-

дом обороте ступеньки на параметр c . Так как это происходит и в растущем слое многоатомной толщины, то высота ступеньки может достигнуть даже нескольких тысяч ангстрем [363].

Линейная скорость роста ступеньки одинакова на всех ее отрезках — она определяется числом атомов углерода, поступающих в единицу времени к данному отрезку, т. е. пересыщением расплава. В связи с этим угловая скорость вращения участка тем больше, чем он ближе к точке выхода винтовой дислокации и ступенька завивается в спираль (рис. 47, *г*). В конечном счете формируется пирамида роста, с увеличением которой отчетливей становится ее гексагональная форма. Ограничение периферийных витков, проявляющее симметрию кристалла, характерно для спиралей роста большого числа фаз [67].

Большая плотность легко возникающих дефектов приводит к образованию на базовой грани графитной пластины различных сочетаний спиралей роста. Чаще всего возникают замкнутые петли, по-видимому, тем же путем, каким генерируются дислокации источником Франка—Рида [342]. В случае срастания двух разноименных (т. е. закрученных в противоположных направлениях) гексагональных спиралей роста ступенька замыкает две точки выхода винтовых дислокаций (рис. 48, *а*). Присоединение атомов углерода к ступеньке приводит к образованию спирали вокруг обеих дислокаций (рис. 48, *б*). Когда левая и правая половины спирали смыкаются (рис. 48, *в*), завершается формирование зародыша нового слоя, который разрастается затем вдоль подкладки, сохраняя гексагональные очертания. В то же время воспроизводится начальная ступенька и начинается новый цикл спирального роста. Многократное повторение циклов приводит к образованию гексагональной пирамиды, составленной из концентрически расположенных слоев (рис. 48, *г, д*).

Большое число таких пирамид характерно для поверхности кристаллита первичного графита. Их особенностями являются плоское плато при вершине и учащенные крупные ступеньки у основания (см. рис. 46, *в*). Толщина элементарного слоя роста настолько мала, что не разрешается оптическим микроскопом, нельзя обнаружить и точки выхода винтовых дислокаций. Однако по мере центробежного разрастания слоев скорость продвижения их кромок снижается. Последующие слои догоняют в своем росте предыдущие и в основании пирамиды образуются утолщенные слои, которые и обнаруживаются под микроскопом. Это связано с ухудшением условий снабжения углеродом (при сближении соседних пирамид) и с консолидацией элементарных ступенек в крупные уступы и замедлением их продвижения [278]. Наибольшей толщиной (наименьшей скоростью роста) обладают уступы в зоне сближения соседних пирамид. Здесь и наблюдаются четкие гексагональные контуры слоев роста (см. рис. 47, *г*).

Одновременное развитие большого числа близко расположенных холмиков роста приводит к утолщению пластины графита. Ступеньки роста все время сливаются, и поверхность пластины остается макроскопически гладкой.

Результаты исследования поверхности включений первичного графита, на первый взгляд, находятся в противоречии с фактом большой анизотропии скорости роста их ветвей в продольном и поперечном направлениях. Наличие развитого ступенчатого рельефа на боковой поверхности должно, казалось бы, обеспечивать быстрое утолщение пластин. В действительности это не наблюдается. Возможно, что призматические грани ступенчатых холмиков роста в процессе утолщения пластины дезактивируются, т. е. открытые ненасыщенные связи на этих гранях насыщаются из-за адсорбции примесей. Такое предположение, выдвинутое рядом исследователей, находит экспериментальное подтверждение. Например, на поверхности кристаллов первичного графита, выделенных из чистого F—C-сплава, наблюдаются углубления гексагональной формы — в том случае, если в сплав введена добавка поверхностно активной примеси. Предложенная в работе [423] для объяснения этого явления модель базисной грани графитной пластины предусматривает локальное адсорбционное «отравление» призматических граней спиралей роста и замедленное утолщение пластины в соответствующих участках.

В чугунах поверхностно активными примесями являются в первую очередь кислород и сера. Адсорбируясь на кромках ступенек пирамид роста, атомы этих элементов уменьшают поверхностную энергию граней и скорость продвижения ступенек, а следовательно, и скорость утолщения графитной пластины. Если это предположение верно, то, вводя в чугун элементы, реагирующие с кислородной группой, можно устранить (хотя бы частично) указанные адсорбционные пленки и тем самым ускорить поперечный рост пластин графита.

Был проведен такой эксперимент. В расплав с 4,14% С и 2,08% Si при температурах, когда кристаллизация первичного графита уже началась (1300—1360 °С), вводили металлический церий — активный раскислитель и десульфуратор. В контрольных отливках без церия первичный графит кристаллизовался в виде малоразветвленных розеток (см. рис. 41). При введении церия включения сохраняли розеточную форму, однако их микроморфологические характеристики изменялись (рис. 49, а): увеличивалась толщина и образовывалась грубая бахрома на боковых поверхностях пластин. Включение состоит из внутренней и наружных частей, соответствующих двум стадиям его формирования (рис. 49, б). На первой стадии в расплаве без церия образуется первичный графит обычной пластинчатой формы. Доминирует продольное разрастание ветви, скорость же поперечного роста мала. Добавка в расплав це-

рия, приводящая к десорбции поверхностно активных элементов, устраняет пассивацию дислокационных ступенек и поперечный рост отдельных участков пластины ускоряется. Такими участками являются холмики роста, возникающие на винтовых дислокациях или других дефектах.

Рис. 49 можно описать как ячеисто-дендритный рельеф поверхности графита. Схема формирования участка графита

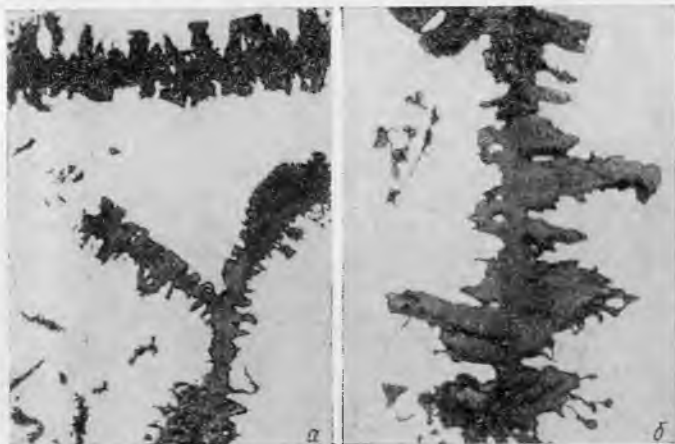
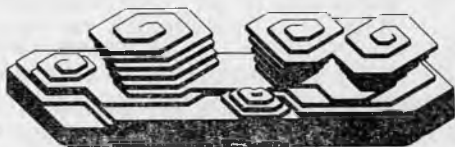


Рис. 49. Влияние добавки церия на форму розеток первичного графита. Не травлено:

a — $\times 400$; *б* — $\times 2000$

Рис. 50. Схема участка поверхности графитной пластины



показана на рис. 50. Срастание соседних холмиков роста (рис. 50, справа) и происходящий при этом захват участков расплава могут являться одним из источников повышения содержания примесей в графите. Это дендритное разветвление графита, являющееся примером образования чешуйчатых дендритов, описанных в работе [234], реализуется в специфических условиях, но с точки зрения кристаллографии представляется тривиальным, так как ветви сохраняют ориентацию первородной пластины.

Более важным следует считать расщепление, или так называемое некристаллографическое разветвление графитных кристаллов. Последний термин подчеркивает то обстоятельство, что в разветвленном кристаллическом образовании кристалло-

графическая ориентация ветвей, вообще говоря, различна. Хотя это образование и вырастает из одного зародыша, оно не является монокристаллом. В соседних ветвях графитной розетки разориентация плотноупакованной плоскости (0001) может измеряться десятками градусов, в чем нетрудно убедиться и металлографическим путем, выявляя текстуру разрезов ветвей с помощью ионного травления в вакууме.

Расщепление кристаллов первичного графита в процессе роста удобно рассматривать, сопоставляя структуры образцов

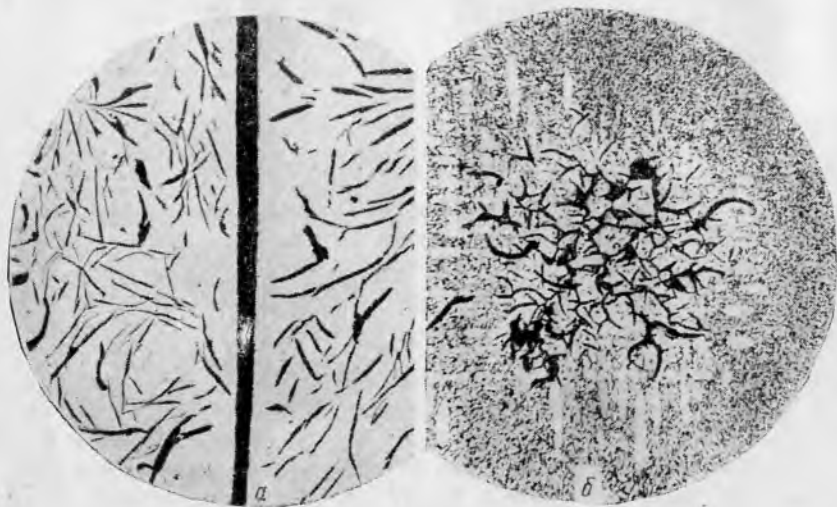


Рис. 51. Первичный графит, образовавшийся в «козле» доменного чугуна (а — $\times 10$) и в тонкостенной кокильной отливке (б — $\times 200$). Не травлено

заэвтектического чугуна, затвердевавших при разной скорости охлаждения (рис. 51). В условиях малых переохлаждений растут крупные нерасщепленные пластины графита. Примером могут служить пластины первичного графита толщиной 0,4—0,5 мм при длине и ширине до нескольких сантиметров, обнаруженные [140] в чугуне, закристаллизовавшемся в доменной печи (рис. 51, а). В отливках, затвердевающих в песчаных формах, обычно образуются слабо разветвленные крабообразные включения. В кокильных тонкостенных отливках из серого высококремнистого чугуна первичный графит растет в виде сильно разветвленных розеток (рис. 51, б).

Расщепление при росте из расплава (или из раствора) присуще не только графиту, но и другим кристаллам со слоистой структурой, в облике которых преобладает пинакоид, например слюдам [150] и некоторым солям [5]. Этим кристаллам присуща относительно слабая связь между слоями, что и облегчает рас-

щепление при деформировании и в процессе роста. В последнем случае начальный этап расщепления, заключающийся в появлении на кромке пластины или у ее боковых поверхностей отростков, растущих под некоторым углом, по-видимому, связан с несколькими обстоятельствами. Небольшие выступы, случайно образующиеся на фронте кристаллизации как результат его ячеистого формоизменения, могут отклоняться при росте в направлении тех участков расплава, которые характеризуются большей степенью пересыщения углеродом. Причиной расщепления является также накопление упругих искажений в растущей кромке кристалла и их релаксация. Определенное значение при этом имеет интеграция искажений в упаковке кромки, обусловленных несокомпенсированностью связей на межфазовой границе (эффект Леннарда—Джонса).

Важную роль играют примеси. В присутствии даже малых количеств примесей, практически не влияющих на вязкость жидкого раствора, склонность кристаллов солей к расщеплению при росте резко усиливается [5]. Графитный кристалл в чугунах растет в благоприятной для расщепления обстановке: окружающая среда состоит в основном из атомов примеси — железа, что и способствует расщеплению. В качестве одной из первичных моделей можно представить расклинивающий эффект атомов железа; вполне очевидно, что он должен усиливаться с ростом линейной скорости кристаллизации графита. В чистом расплаве Fe—C (или Fe—C—Si) расщепление не происходит; лишь специфическое влияние некоторых примесей (в первую очередь серы и кислорода), действующих в обратном направлении, приводит к тому, что в промышленном чугунах обычно возникают малоразветвленные пластинчатые формы графитных кристаллов.

Механизм влияния этих примесей не ясен. Возможно, что, адсорбируясь на растущем кристалле графита и затем попадая во внутренние его области, атомы кислорода и серы каким-то образом усиливают связь между слоями и снижают склонность к расщеплению. В связи с этим интересно отметить, что процесс образования спели, включающий и слипание частичек первичного графита доменного чугуна, происходит на поверхности расплав — газ [279]. Наиболее интенсивно спель образуется при движении чугуна открытой турбулентной струей в желобе и в каналах 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, что может свидетельствовать о цементирующей роли кислорода в этом процессе [280].

Радиоавтографические исследования чугунов и сплавов Ni—C, Co—C указывают, что в графитных включениях содер-

жится сера [99—101, 164, 452]. Распределение кислорода не изучено. Но характер морфологических изменений первичного графита не оставляет сомнений в том, что с повышением чистоты Fe—C (Fe—C—Si) расплава разветвляемость графита усиливается вплоть до образования сферолитных кристаллов.

В отношении серы установлено, что с увеличением ее содержания включения графита (как первичного, так и эвтектического) становятся грубопластинчатыми, малоразветвленными [451, 452, 101]. Вакуумирование жидких чугунов, при котором удаляется, наряду с другими примесями, и кислород, приводит к формированию тонкоразветвленного графита. Эффективность вакуумирования увеличивается с повышением температуры.

Жидкий чугун рафинируют также добавкой активных раскислителей и десульфураторов — магния, церия. Вводя в заэвтектический чугун возрастающее (до определенного предела) количество церия, можно получить морфологическую гамму первичного графита: от слабо разветвленных пластинчатых включений до сильно разветвленных и шаровидных.

На рис. 52 сопоставлены сечения включений первичного графита в чугуне с 4,16% C и 2,05% Si, обработанном различными присадками металлического церия и затвердевшем при скорости охлаждения 100 град/мин.

Закалка образцов чугуна в воде при температурах между ликвидусом и солидусом позволила отделить первичный графит от эвтектического.

С увеличением добавки церия форма включений первичного графита изменяется: усиливаются разветвление и поперечный рост. Вначале, при малых добавках, увеличивается число ветвей и происходит их веерный разворот (рис. 52, а, б). Затем образуются радиально-лучистые включения снежинкообразной формы. Их утолщенные ветви бахромчатые (рис. 52, в). Сохраняя радиально-лучистую симметрию, включения уменьшаются и округляются, уменьшается и бахрома (рис. 52, г). Наряду с этим уменьшается и диаметр включений. Дальнейшее увеличение присадок церия приводит к формированию сферокристаллов (рис. 52, д, е).

При исследовании внутреннего строения приведенных включений выявились последовательные изменения в кристаллографической ориентации графита, обусловленные изменением характера роста. В розетках базисная плоскость, как и в отсутствии церия, совпадает с направлением роста ветви. Особый интерес представляет промежуточный тип включения — снежинкообразный дендрит графита (см. рис. 52, в). Его основные ветви повторяют конфигурацию лепестков обычной розетки, однако они сами состоят из большого числа тонких лепестков, располагающихся под углом к общему направлению роста ветви.

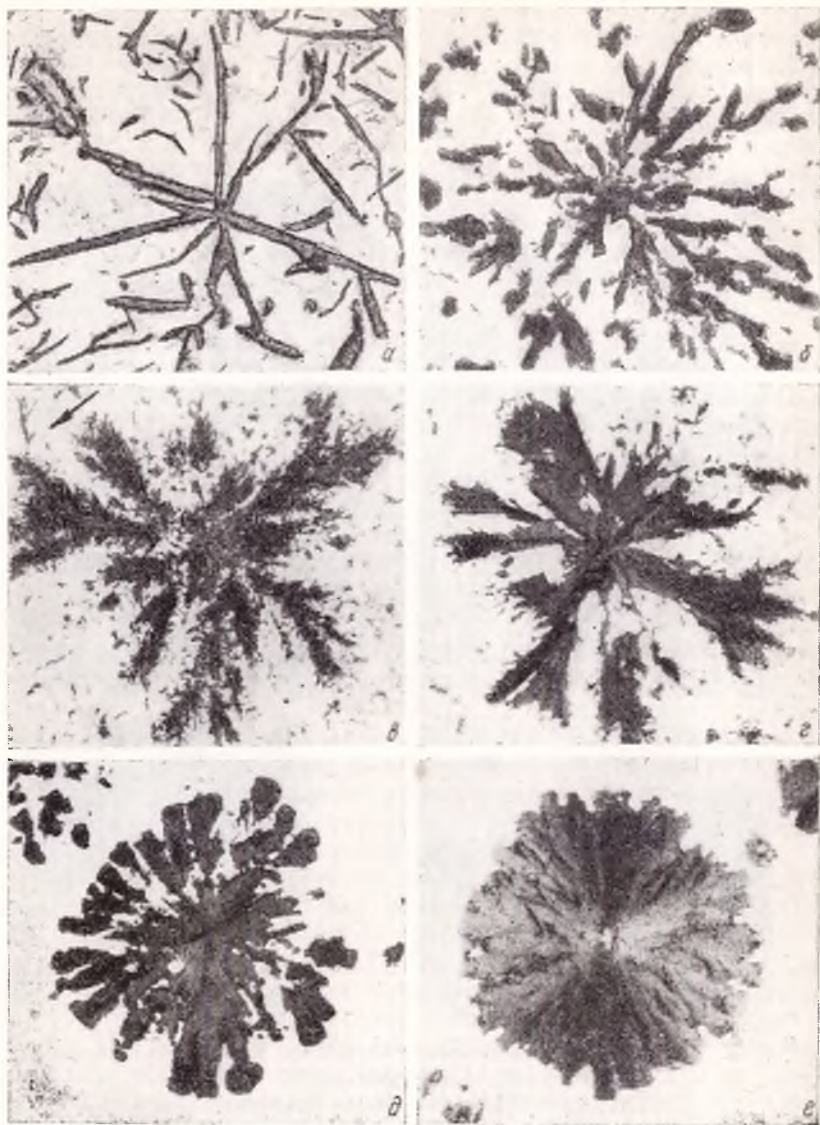


Рис. 52. Изменение формы включения первичного графита при увеличении содержания церия, %:
 а — 0,04; б — 0,116; в, г — 0,238; д — 0,28; е — 0,45. Не травлено, $\times 300$

Этот верный разворот лепестков хорошо выявляется при электронномикроскопическом исследовании образцов чугуна после нонного травления (рис. 53, а, б). При относительно малых увеличениях, когда на реплике фиксируется все сечение

больших увеличениях вскрывается дислокационная природа субграниц (рис. 54, *г*); они проявляются в виде цепочек фигур травления, отмечающих выходы дислокаций и фиксирующих типичную микрокартину малоугловой границы.

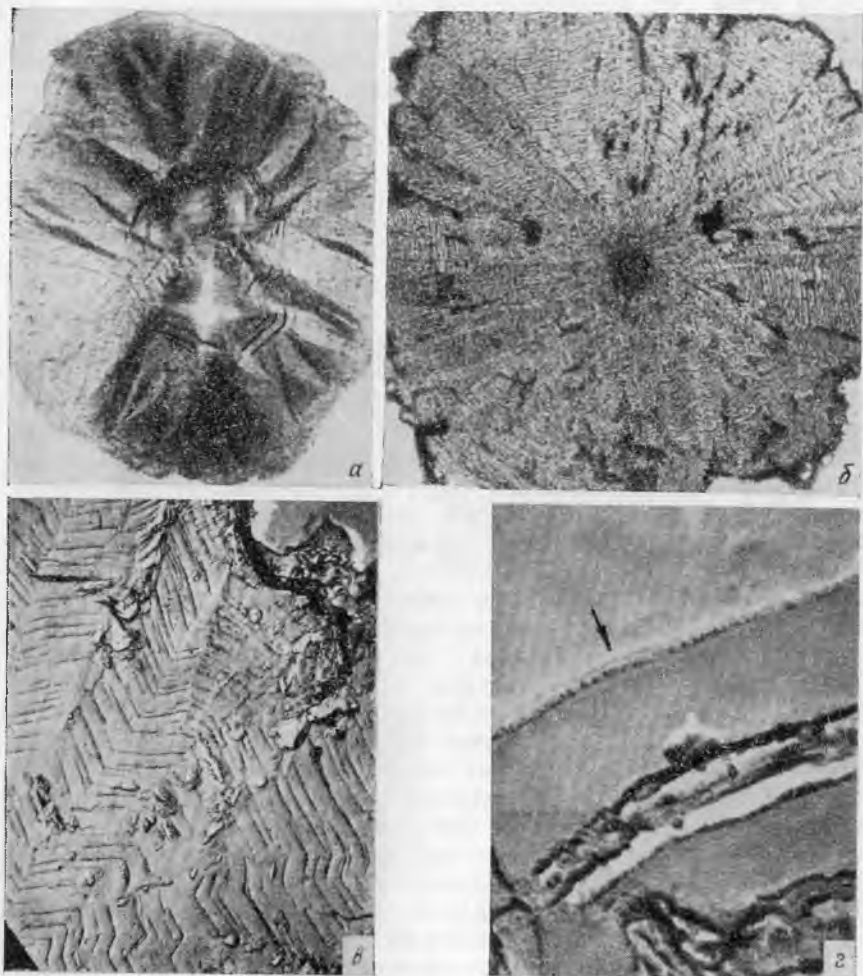


Рис. 54. Структура сечений шаровидного графита после деформации (*a*— $\times 600$) и ионного травления (*б*— $\times 1200$, *в*— $\times 3000$, *г*— $\times 21000$)

Результаты морфологического анализа первичного графита можно обобщить в виде схемы (рис. 55). Направление линий на схеме показывает положение базисной плоскости графита. В условиях, когда расщепление происходит редко, преобладает продольный рост пластинчатых ответвлений и формируются

малоразветвленные розетки (рис. 55, а). При усилении расщепления, сопровождающегося веерным разворотом отпочковывающихся пластинок (рис. 55, б), образуются отдельные секторы. В формирование их ветвей существенный вклад вносит поперечный рост на винтовых дислокациях. Следует отметить, что процесс расщепления играет важную роль в образо-



Рис. 55. Структурная схема графитных включений различной формы

вании винтовых дислокаций (см. рис. 47). Этот механизм роста становится основным при образовании сферокристаллов (рис. 55, в).

Процесс расщепления уже на ранних стадиях роста приводит к образованию графитного шарика, ограниченного плоскостями базиса. Существуют и другие модели формирования зародышевого шарика [97, 22, 78, с. 7]. Увеличение размеров шарика происходит в результате поперечного роста графита на различном образом сопрягающихся спиралях.

Гипотеза дислокационного роста шаровидного графита, выдвинутая Хиллертом и Линдбломом [353], получила экспериментальное подтверждение [238]. Учитывая результаты электронномикроскопических исследований (см. рис. 54, в, г) следует полагать, что по мере роста сферокристалла в его наружной зоне увеличиваются напряжения, связанные с повышением концентрации примесей и изгибом гексагональных углеродных сеток, обусловленным сферической формой поверхности. Релаксационные процессы реализуются путем возникновения дислокационных субграниц и формирования концентрически-слоистой субструктуры сферокристалла.

Таким образом, графитная розетка и сферокристалл графита генетически представляют один и тот же тип графитного кристаллита, разновидности которого различаются степенью некристаллографического разветвления и соотношением скоростей поперечного и продольного роста.

Механизм формирования шаровидного графита трактуется по-разному. Еще нет достаточных данных для того, чтобы вскрыть природу действия примесей на торможение или усиление расщепления, ускорение или замедление продольного и

поперечного роста графита. Предполагается, что атомы магния, церия и других сфероидизирующих модификаторов, адсорбируясь на поверхности графита, нивелируют скорость его роста в различных направлениях [163, 165]. Другие исследователи связывают влияние магния или церия с образованием пузырьков газовой фазы и кристаллизацией в них графита [96, 97], с образованием неметаллических [322, 323, 443, 465, 509] или графитных [414, 398, 436] зародышей, предопределяющих конечную форму графитных включений, с влиянием модификаторов на термодинамическую активность углерода, на переохлаждаемость расплава, поверхностное натяжение и другие физико-химические характеристики жидкого чугуна.

Однако и сферокристаллы и пластины первичного графита можно получить в немодифицированном чугуне одного и того же состава, затвердевающим в различных условиях. В качестве примера рассмотрим микроструктуру клиновидной кокильной отливки из чистого высококремнистого чугуна с 1,8% С и 11,22% Si. Благодаря высокому содержанию кремния графит образовывался в большом диапазоне скоростей охлаждения. В массивной части клина формировались розетки первичного графита (рис. 56, а); в средней происходило образование компактных включений с многочисленными ответвлениями (рис. 56, б), часть из них была шаровидной формы. В тонкой части клина формировались типичные сферокристаллы, иногда с небольшими компактными отростками (рис. 56, в).

Графитные сферокристаллы образуются и в чугунах (и их аналогах Ni—C- и Co—C-сплавах), подвергнутых глубокому раскислению и десульфурации без применения добавок магния или церия [400, 100, 21, 23, 200, 416, 255]. Более того, при большом избытке этих примесей происходит так называемое перемодифицирование расплава и при затвердевании образуется пластинчатый, а не шаровидный графит [93, 436, 62, с. 32, 456, 78, с. 7, 248, 259].

Из этих данных следует, что шаровидная форма включения возникает не благодаря лишь присутствию в расплаве модифицирующей примеси, а представляет естественную форму роста графита в чистых Fe—C—Si-сплавах.

Такое предположение имеет физическую основу. Шаровидные включения являются термодинамически более устойчивыми образованиями, чем розеточный графит. Теоретически показано [274, 345], что 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 кристалликов таким образом, что на его внешнюю поверхность выходят лишь грани с малым натяжением. Дополнительная свободная энергия внутренних межзеренных границ перекры-

вается тем выигрышем свободной энергии, который получается благодаря отсутствию на внешней поверхности граней с большим натяжением. Графитный сферокристалл и представляет собой поликристалл такого типа (рис. 55, в).

Расчет баланса энергии межфазных и межзеренных границ, выполненный рядом исследователей [308, 450, 379, 78, с. 27], показал, что при соотношении поверхностных натяжений приз-

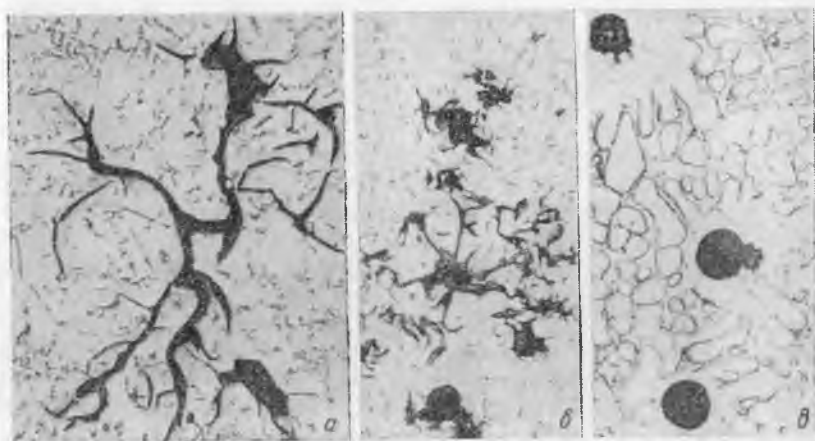


Рис. 56. Форма графитных включений в кокильной отливке из высококремнистого чугуна. Травление HNO_3 , $\times 600$

менной и базисной граней, эрг/см^2 $4330 : 652 = 7,7$ шаровидное включение чистого графита характеризуется меньшей свободной энергией, чем пластинчатое.

Образование розеточных включений графита в технических чугунах, содержащих кислород, серу и другие примеси, также имеет термодинамическое обоснование. Эти примеси, располагаясь в первую очередь на призмных гранях графита, снижают их поверхностную энергию, а следовательно, и соотношение призмного и базисного поверхностных натяжений. Устойчивой становится пластинчатая форма графитных кристаллов, так как образование межзеренных границ в этом случае приводит к повышению свободной энергии сплава. Таково же, по видимому, и действие большого избытка модификаторов (явление перемодифицирования), замещающих поверхностно активные элементы группы кислорода и в свою очередь понижающих поверхностное натяжение призмных граней.

Образование сферокристаллов в жидком растворе не является особенностью кристаллизации чугуна, что также следует иметь в виду при выяснении механизма роста шаровидного графита и обосновании роли магния, церия и других модификаторов подобного рода. Сферолитные формы роста вообще ха-

рактерны для веществ, отличающихся гетеродесмичностью межатомной связи и, как следствие этого, анизотропным слоистым строением и склонностью к расщеплению.

Исследования последних лет приводят к выводу, что сферолитные формы типичны для кристаллизации полимеров [195]. Ламеллы или фибриллы полимеров — тонкие пластинчатые или нитевидные объединения длинноцепочных молекул — подобны чешуйкам графита, построенным из гексагональных углеродных сеток. Аналогичен, по-видимому, и механизм их расщепления при росте. При исследовании кристаллизации полимеров наблюдаются такие же этапы формирования сферокристаллов [195, 396], как и в случае образования графита в серпентинитовом чугуна. Вначале возникают ламиллярные (фибриллярные) монокристаллы, которые затем удлиняются, расщепляясь в виде веера. Увеличение регулярности ответвлений приводит к возникновению хорошо очерченных сферических образований. При электронномикроскопическом исследовании сферокристаллов полиэтилена выявляется такая же тангенциальная ориентация ламелл [195], как и у чешуек в шаровидном графите.

Сферолитная кристаллизация наблюдается и в других неорганических и органических соединениях [150]. Интересен пример селена, в котором ковалентные связи объединяют атомы в длинные спиральные цепи, параллельные гексагональной оси ячейки. В сферокристаллах селена они также располагаются нормально к радиусу-вектору [347, 22].

Строение шаровидных включений графита вне зависимости от происхождения (первичный графит, эвтектический, образующийся при отжиге) очень сходно. Рассмотрим это на примере включений первичного графита магниевового чугуна.

Полные сферокристаллы первичного графита, т. е. такие, в которых секторальное членение не зафиксировано участками металлической матрицы, обычно имеют правильную шаровидную форму (см. рис. 52, е). Реже встречаются включения с элементами внешней огранки.

Во время затвердевания отливок из заэвтектического чугуна образующийся первичный графит обычно всплывает вверх, а при центробежном литье концентрируется во внутренних зонах отливок. Известно также всплывание первичного графита в доменном чугуна. В связи с компактной формой шаровидных включений их сегрегация облегчена по сравнению с розеточным первичным графитом.

В расплаве с большим числом графитных включений создаются благоприятные условия для их срастания. Образуются более или менее крупные агрегаты различной формы. На рис. 57, а видны два включения в начальный момент их срастания. Крупные сrostки, подобные приведенному на рис. 57, б, обнаруживаются и при исследовании графита, выделенного из отливок [60]. Если включения коагулируют в начальный период

своего роста, то дальнейшее наслоение графита приводит к созданию крупных многоцентровых образований со сложной секториальной структурой (рис. 57, б). Обнаружение таких сростков в свое время породило представления о «пульсирующем» формировании шаровидного графита, согласно которым по мере роста поверхность включения становится бугорчатой, в промежутках между бугорками зарождаются новые секторы и процесс многократно повторяется [242, 243, 24]. Между тем

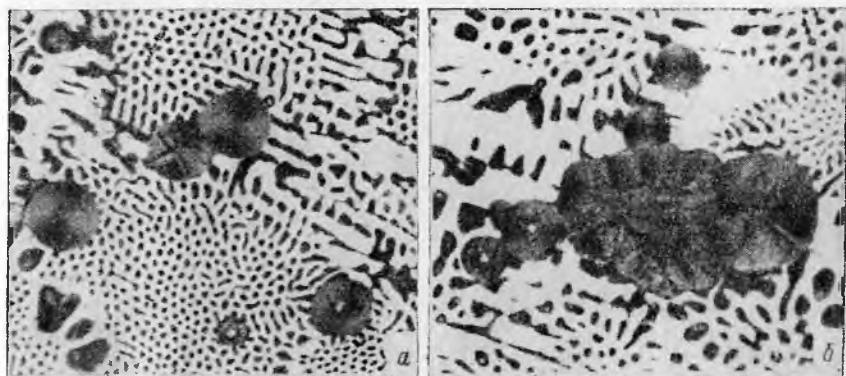


Рис. 57. Сростки шаровидных включений первичного графита. Травление HNO_3 , $\times 250$

микроскопическая картина агрегации включений первичного графита выявляется отчетливо при анализе образцов чугуна, ускоренно охлажденных до начала эвтектической кристаллизации. Микроснимки на рис. 57 иллюстрируют их структуру — отсутствие аустенитных оболочек вокруг графитных включений, непосредственный контакт графита с эвтектическим цементитом подтверждают надэвтектическое происхождение сферокристаллов. Агрегация включений первичного графита является термодинамически выгодным процессом, так как приводит к уменьшению свободной энергии сплава из-за уменьшения площади межфазовой поверхности графит — жидкость.

Процесс агрегации шаровидного и пластинчатого графита, служит одним из источников повышенного содержания примесей — и прежде всего железа, обнаруживаемого при химическом анализе графита, выделенного из серого чугуна. Становится понятным и то, почему при анализе спели доменного чугуна, в образовании которой процесс агрегации играет большую роль, иногда обнаруживается более 50% Fe [285].

Выявляемая под микроскопом структура сечений графитных сферокристаллов разнообразна. Можно выделить два характерных типа сечений: однотонные серые сечения со светлым пятном в центре и сечения с радиально-лучистой структурой

(см. рис. 57, *a*). Вероятность появления этих сечений одинакова при достаточно большой площади микрошлифа. Разнообразие вида сечений, наблюдаемых на шлифах, породило противоречивые представления о генезисе и строении графитных сферокристаллов. Предполагалось [459], что графит с лучистой структурой образуется после затвердевания, т. е. в процессе графитизации цемента, а графит, не имеющий лучистости, — во время затвердевания. Однако уже тот факт, что оба вида сечений обнаруживаются при исследовании первичного графита

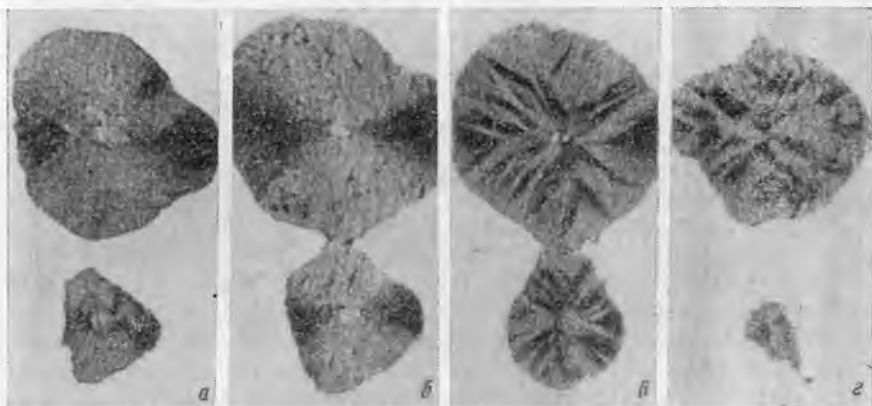


Рис. 58. Последовательные разрезы графитного включения. Не травлено, поляризованный свет, $\times 400$

(см. рис. 52—57), опровергает это предположение. Светлые пятна, наблюдаемые в центре сечений, принимались за инородные неметаллические включения, якобы являющиеся зародышевыми ядрами сферокристаллов [323], или за участки металлической матрицы [242]. Это мнение было опровергнуто определением доли объема включения, приходящейся на предполагаемое ядро [502]. Так как светлые пятна наблюдаются в большей части сечений, видимых на анализируемом микрошлифе, то радиус неграфитной центральной массы должен превышать половину радиуса включения, что абсурдно.

Эти вопросы решены с помощью стереометрического микроанализа [449, 245, 59]. При последовательной переполровке микрошлифов можно наблюдать в одном и том же сферокристалле оба типа сечений. Несколько из многих последовательных разрезов двойного включения представлены на рис. 58. Расстояния между сечениями, приведенными на рис. 58, велики, и форма каждой части двойного сферокристалла сильно изменяется при переходе от одного снимка к другому. Хорошо видно, что структурный тип сечения определяется положением секущей плоскости по отношению к центру сферокристалла: разрезы верхней половины включения (рис. 58, *a, б*) имеют

однотонную серую окраску и светлое пятно в центре, разрезы нижней половины (рис. 58, в, г) лучистые. Так как светлое пятно повторяется на всех верхних разрезах, оно не может принадлежать центральному ядру. Кстати, на рис. 58, в в сечение попали

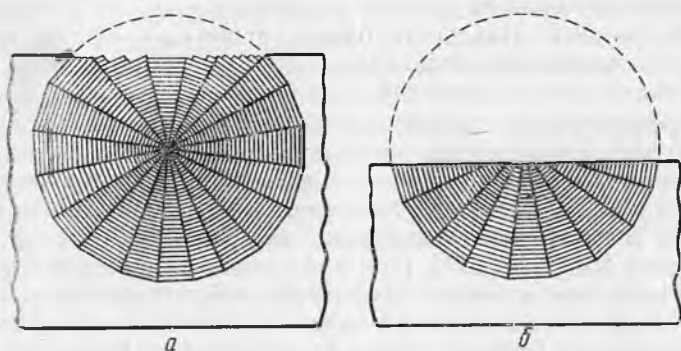
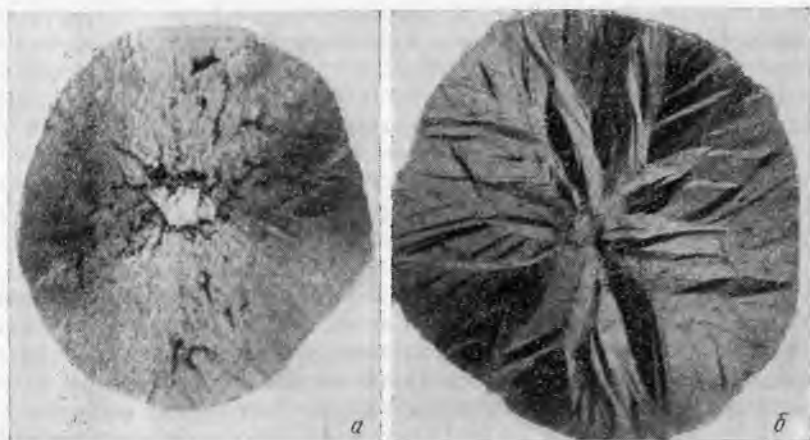


Рис. 59. Строение сферокристалла графита в разрезах, расположенных: а — выше центра, б — ниже центра. Не травлено, поляризованный свет, $\times 500$

участки матрицы, оставшейся в графите в процессе роста; они хорошо отличаются от светлых центральных пятен.

Исследования сечений верхней половины сферокристалла при больших увеличениях позволили объяснить причины появления светлых пятен (рис. 59, а). Графитный сферокристалл состоит из кристаллитов пирамидальной формы, сходящихся своими вершинами в центре включения. Плоскость базиса параллельна основанию каждой пирамиды. Кристаллиты, располагающиеся нормально к плоскости шлифа, разрезаются вдоль плоскости базиса. При полировке слои графита в них легко

отделяются, поверхность разреза остается гладкой и хорошо отражает свет. Из рис. 59, б видно, что разрезы таких кристаллитов должны располагаться в центре исследуемого сечения. Обычно их несколько, и в центральном светлом пятне наблюдаются тонкие линии межзеренных границ сферокристалла. Кристаллиты, выходящие на периферию сечения, разрезаются плоскостью шлифа под углом к плоскости базиса. Поверхность разреза при полировке получается шероховатой. Эти участки сильнее, чем разрезы центральных кристаллитов, рассеивают свет и выглядят серыми. Они образуют периферийную зону сечения. Светлое пятно наиболее ярко тогда, когда плоскость базиса точно совпадает с поверхностью шлифа. Если такого совпадения нет, то пятно менее ярко или же отсутствует. Однако последний случай наблюдается редко, так как поперечники пирамид, составляющих включения, малы.

По мере сошлифовки верхней половины сферокристалла размеры светлого пятна уменьшаются, а диаметр сечения увеличивается (см. рис. 58). В сечении, проходящем через структурный центр включения, светлого пятна нет. Изучение изменений формы светлых пятен позволяет уточнить размеры и облик пирамидальных кристаллитов, из которых сложен сферокристалл. Встречаются правильные трехгранные, четырехгранные, шестигранные пирамиды, а также пирамиды с неравновеликими гранями. Плоскость базиса решетки графита, как следует из изложенного, совпадает с основанием пирамиды, а гексагональная ось — с высотой.

Морфологические особенности радиально-лучистых сечений нижней половины сферокристалла выявляются более четко при введении в оптическую систему микроскопа николя-анализатора (см. рис. 59, б). Это обусловлено оптической анизотропией графита и связанным с ней ярко выраженным плеохроизмом отражения [430, 208, 226]. При наблюдении в скрещенных николях на круглом сечении графитного сферокристалла наблюдается мальтийский крест. В зонах потемнения плоскость базиса составляет прямой угол с плоскостями поляризации николей. Аналогичная картина наблюдается в сферокристаллах полимеров и других оптически анизотропных веществ, что подтверждает принадлежность шаровидного графита к классу сферокристаллов.

Рассмотрим причины структурных различий, наблюдаемых в сечениях одного и того же сферокристалла. Уже указывалось, что периферийная зона сечений, проходящих в верхней части сферокристалла, под микроскопом однородна. Поликристалльность этой зоны не выявляется, и ее можно условно назвать «бесструктурной». Плоскость шлифа в этом случае проходит выше центра включений и в образце остается большая часть сферокристалла (см. рис. 59, а). Попадающие в разрез кристаллы графита опираются на центр включения и хорошо

удерживаются окружающей их металлической матрицей, которая прочным кольцом, как оправой, охватывает не только нижнюю, но и оставшуюся в шлифе верхнюю часть включения. Как видно из схемы на рис. 59, *а*, во всех попадающих в разрез пирамидальных кристаллитах, за исключением центрального, плоскость базиса располагается под небольшим углом к поверхности шлифа. При шлифовании и полировании чешуйки графита надламываются, частично крошатся. Возникает тонкий гребнистый микрорельеф, характеризующийся тем, что основную долю площади сечения занимают срезы кристаллитов по плоскости базиса. Рассмотрим сечение верхней половины сферокристалла графита на микрошлифе, не подвергавшемся полировке, сильно нивелирующей микрорельеф поверхности (рис. 60, *а*). Все сечение состоит из мелких светлых пятен — таких же, как и крупные в центре. Так как базисная грань графита перпендикулярна его оптической (гексагональной) оси и обладает такими же оптическими свойствами, как и грань оптически изотропного кристалла, то при микроанализе сечений описываемого типа с применением поляризованного света их поверхность имеет однотонную окраску и кажется бесструктурной.

В сечениях же, проходящих ниже центра сферокристалла (см. рис. 59, *б*), пирамидальные кристаллиты разрезаются перпендикулярно плоскости базиса. Из приведенной схемы следует, что в этом случае поверхность сечения состоит из набора высокоиндексных граней, обладающих различными оптическими свойствами. Угол поворота плоскости поляризации в отраженном пучке изменяется при переходе от одной такой грани к другой, поэтому, наблюдая сечение в поляризованном свете, мы видим лучистую структуру: отдельные лучи представляют собой продольные и близкие к продольным разрезы пирамидальных кристаллитов.

Из схем на рис. 59 следует, что лучистыми должны быть и сечения верхней половины сферокристалла — но только там, где кристаллиты попадают в разрез, близкий к продольному, т. е. на периферии сечения (см. рис. 59, *а*). По мере сошлифовки таких сечений, приближающей к центральному разрезу сферокристалла, доля площади с лучистой структурой увеличивается, а центральная бесструктурная часть сечения уменьшается. Этого и следовало ожидать, поскольку переход от поперечных к продольным разрезам кристаллитов приводит к выявлению оптической анизотропии графита.

Вид сечений, расположенных ниже центра сферокристалла, связан также с уменьшением сдерживающего влияния металлической матрицы. Находящийся в образце остаток включения заключен в чаше с пологими краями (см. рис. 59, *б*); при шлифовании и полировании отдельные кристаллиты отслаиваются. Это вносит дополнительный вклад в образование радиально-

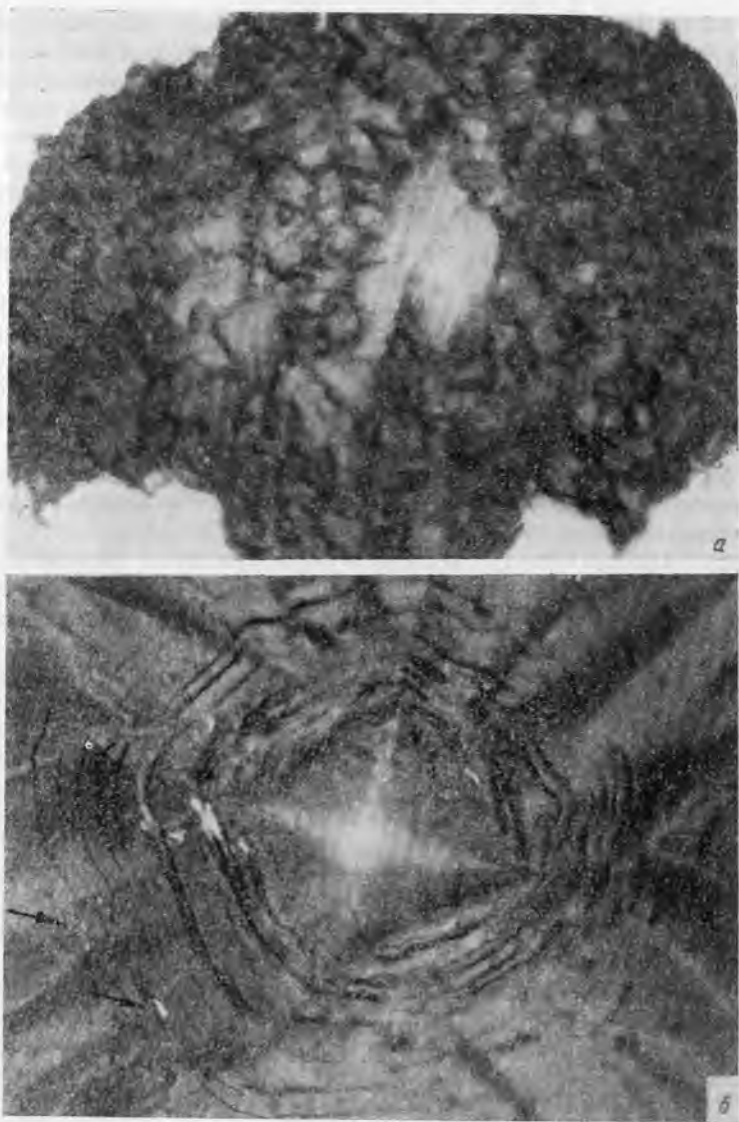


Рис. 60. Базисные грани графита в сечениях сферокристаллов:
а — $\times 2000$, не полировано; *б* — $\times 1500$, деформировано

лучистой структуры сечений. Наиболее подвержены разрушению сечения, близкие к нижнему краю сферокристалла. Они характеризуются груболоучистой структурой (см. рис. 58, *г*) и часто полностью выкрошиваются.

Предложенное объяснение структурных различий в сечениях графитного сферокристалла находит подтверждение при ана-

лизе деформированного шаровидного включения графита. Если основная масса сферокристалла расположена в образце и индентор вдавливается в сечение бесструктурного типа, то в последнем появляются немногочисленные линии скольжения в виде коротких черточек. Это можно объяснить затрудненной деформацией сферокристалла, окруженного металлической матрицей. При деформировании же остатков сферокристалла в лучистом сечении его появляются концентрические кольца или многоугольники (см. рис. 60, б, отпечаток алмазного индентора виден в центре микроснимка). В этом случае сдерживающее влияние матрицы ослаблено, а вектор сдвига параллелен базисным плоскостям многих кристаллитов. Скольжение по плоскостям базиса облегчено и может быть настолько значительным, что между некоторыми деформационными кольцами появляются светлые участки — хорошо отражающие свет базисные грани графитных чешуек (отмечены стрелками на рис. 60, б).



Рис. 61. Светлое пятно в лучистом сечении сферокристалла графита. Травление HNO_3 , поляризованный свет, $\times 500$

Как видно из рис. 59, б, светлые пятна в центре должны наблюдаться и в лучистых, расположенных ниже центра, сечениях сферокристалла. Они обнаруживаются при тщательной подготовке микрошлифов (рис. 61), но менее отчетливо, чем в сечениях первого типа, что обусловлено большей деформируемостью остатков сферокристаллов.

10. ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $\text{Ж} \rightarrow \text{А} + \text{Г}$

Выше рассматривалась однофазная кристаллизация серого чугуна, когда из жидкого раствора выделяется либо аустенит, либо графит. Рано или поздно, в зависимости от состава и условий охлаждения расплава, однофазная кристаллизация сменяется двухфазной — одновременным выделением аустенита и графита. В чугуне эвтектического состава такая кристаллизация идет практически в течение всего периода затвердевания. Эвтектический распад $\text{Ж} \rightarrow \text{А} + \text{Г}$ является важнейшим этапом структурообразования чугуна. Во время эвтектического превращения в обычно применяемых доэвтектических чугунах формируется структура высокоуглеродистых фаз, в значительной мере определяющая механические и технологические свойства чугуна. В связи с этим исследование эвтектического пре-

вращения представляет одну из важнейших задач металлографии чугуна.

Эвтектическая структурная составляющая сплавов обычно характеризуется тонким строением, регулярным чередованием кристаллов (или их ответвлений), наличием определенных ориентационных отношений между фазами. Эти атрибуты так называемой нормальной (согласно [472]) эвтектической структуры, как правило, не обнаруживаются при исследовании аустенито-графитной эвтектики серых чугунов. В связи с этим ее образование рассматривалось многими исследователями вне связи с общей теорией эвтектического превращения в сплавах. Более того, долгое время оспаривалась сама возможность выделения графита из жидкой фазы. Принималось, что графит всегда возникает в результате распада предварительно выделившегося из жидкости цементита и, таким образом, не является продуктом эвтектической кристаллизации. Этой гипотезой, наиболее последовательно изложенной одним из основателей металлографии чугуна Окновым [213], некоторые исследователи пользуются при объяснении механизма формирования тонко дифференцированного и шаровидного графита.

Экспериментальные же данные о микроскопической картине затвердевания серого чугуна, особенно полученные за последние 30 лет, свидетельствуют о том, что во время затвердевания происходит эвтектический распад жидкой фазы на графит и аустенит. Лучшему пониманию процессов структурообразования при кристаллизации чугуна способствовало также уточнение общих закономерностей эвтектического превращения в сплавах.

Общие представления об эвтектической кристаллизации складывались в металлографии под влиянием работ А. А. Бочвара [27]. Согласно данным [27], в эвтектической жидкости порознь зарождаются и растут кристаллы обеих твердых фаз; в месте и в момент соприкосновения разноименных кристаллов начинается собственно эвтектическое превращение, в процессе которого на фронте кристаллизации происходит сначала преимущественное выделение одной из фаз, а затем отложение другой. Первая фаза названа ведущей — она первой вырастает в жидкость и, следовательно, ведет кристаллизацию, образуя скелет эвтектического зерна, в то время как другая, ведомая фаза, отлагается в междуветвиях скелета.

Форма образующегося двухфазного агрегата, называемого эвтектическим зерном, или эвтектической колонией, определяется формой кристаллов ведущей фазы [27]. В отечественной металлографии упомянутые термины являются синонимами. В зарубежной литературе колонией (colonie), в отличие от зерна (grain), обозначают ячейку эвтектического зерна.

Основные положения теории Бочвара, разработанной более 30 лет тому назад, сохраняют свое значение и в настоящее

время. На их основе можно сделать вывод, что рост эвтектической колонии представляет непрерывное совместное развитие двух кристаллов. Как показано ниже, такой вывод правильно отражает общий морфологический принцип формирования эвтектических структур. Попытки же некоторых исследователей детализировать микрокартину зарождения и роста колоний привели к созданию ряда ошибочных моделей.

Одной из первых была предложена модель попеременного зарождения фаз на фронте кристаллизации [487]. Рассмотрим

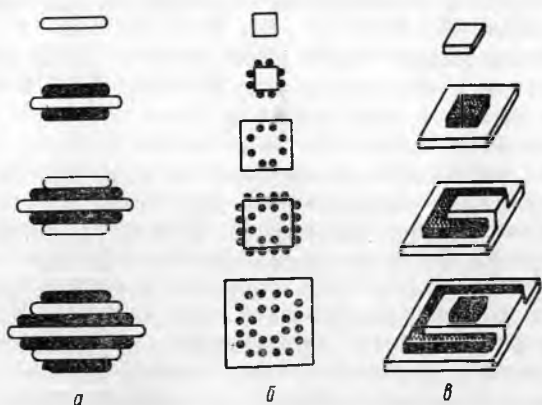


Рис. 62. Схемы формирования эвтектических колоний

ее на примере $\alpha + \beta$ -эвтектики, образующейся в двухкомпонентной системе $A-B$. В соответствии с более поздней детальной разработкой этой модели [218], рост зародышей одной из фаз (α) приводит к обогащению прилегающей жидкости компонентом B , что создает здесь благоприятные условия для зарождения и роста кристалла β -фазы. Возникновение и быстрый рост β -фазы вдоль поверхности кристалла α -фазы приводит, в свою очередь, к обогащению прилегающей жидкости компонентом A и зарождению нового кристалла α -фазы. В результате попеременного пересыщения жидкости перед фронтом кристаллизации то компонентом B , то компонентом A и обусловленного им чередования в зарождении β - и α -кристаллов создается пластинчатый пакет фаз (рис. 62, *a*). Последующий рост колонии заключается в развитии пакета в продольном и поперечном (в результате появления новых кристаллов) направлениях.

Так как многие эвтектики имеют под микроскопом вид чередующихся пластинок двух фаз, то схема, приведенная на рис. 62, *a*, получила признание. Аналогичным образом стали описывать и формирование пластинчатых эвтектоидных смесей. Согласно известной схеме Меля [421, 196], колония пластинча-

того перлита стали образуется вследствие попеременного зарождения и роста пластинок цементита и феррита.

При дальнейшем изучении эвтектик выявилось, однако, что одна из фаз эвтектической колонии монокристалльна [336, 337, 105, 106, 1] и растет непрерывно из одного зародыша. Это послужило базой для создания другой модели формирования эвтектической колонии, иллюстрируемой рис. 62, б. Она обоснована в работах [107, 57, с. 312] по изучению кинетики зарождения и роста эвтектических фаз в металлоподобных органических системах. Рассмотрим эту модель, воспользовавшись той же системой А—Б.

При возникновении кристалла α -фазы окружающий его жидкий раствор обогащается компонентом Б. На поверхности α -фазы зарождаются кристаллы β . Если скорость зарождения β -фазы превышает скорость зарождения α -фазы, новые кристаллы α не возникают, а продолжается рост базового кристалла. Прорастая в омывающей кристаллы β жидкости, обогащенной компонентом А, α -фаза образует монокристалльную матрицу колонии. Кристаллы β -фазы периодически зарождаются на фронте кристаллизации. С момента возникновения новых β -кристаллов количество атомов Б, поступающих к ранее образовавшимся β -кристаллам, уменьшается, что приводит к замедлению их роста и выклиниванию. Таким образом, создаются изолированные включения одной, так называемой диспергированной, фазы в непрерывной другой фазе. Число этих включений в пределах одной колонии определяется, согласно [57, с. 312], соотношением скоростей образования зародышей фаз.

Эта модель, казалось, лучше отражает действительность, так как при микроанализе эвтектических колоний сечения их плоскостью шлифа часто имеют вид монолитной основы с вкрапленными в нее кристаллами второй фазы.

В последнее время большое внимание уделяется изучению направленного затвердевания эвтектических сплавов. Применение однонаправленной кристаллизации и микроанализа декантированных образцов позволило выявить и объяснить некоторые особенности строения эвтектических колоний. Обнаружено, что, как и в случае однофазной кристаллизации, плоский фронт эвтектики по мере продвижения его в жидкость становится волнистым [501, 404, 455, 376, 224, с. 307]. В ходе роста эвтектического зерна происходит членение его на ячейки, аналогично образованию карандашной структуры в направленно затвердевающих монокристаллах. Установлено, что при затвердевании расплавов, приготовленных из зонно-рафинированных металлов, формируется эвтектика с пластинчатой структурой. Увеличение же количества примесей и скорости затвердевания приводит к расчленению пластинчатых элементов эвтектической колонии в стержневые [309, 310, 496].

Предполагается, что в основе этого явления лежит такое же, обусловленное наличием примесей, формоизменение фронта роста пластинки, которое в макромасштабе наблюдается на фронте роста колонии [310]. Однако и в отсутствие примесей переход пластинок в стержни обнаружен при изменении направления теплоотвода так, чтобы оно отклонялось от нормали к фронту затвердевания [375, 377].

Предприняты попытки количественного описания кинетических закономерностей эвтектического распада. Тиллером [224, с. 307] найдено выражение, связывающее расстояние λ между одноименными кристаллами на фронте затвердевания (т. е. дифференцировку эвтектической колонии λ) с линейной скоростью продвижения фронта v :

$$\lambda = Av^{-n}.$$

Существование такой зависимости получило экспериментальное подтверждение при исследовании эвтектик легкоплавких сплавов, серых [407] и белых [505] чугунов.

Вместе с тем анализ указанных выше работ, в том числе выполненных в последние годы [311, 314, 399], обнаруживает существенный недостаток этих представлений. В опытах по направленной кристаллизации исследуют стационарный рост пакета эвтектических фаз и его модифицирование при изменении температурного градиента, чистоты сплава, направления теплоотвода. Исследуются изменения микро- и макро-рельефа на фронте кристаллизации по мере его продвижения в жидкости. Условия же зарождения пакета, т. е. собственно формирование эвтектической колонии, не изучены. Исходной посылкой служит обычно одна из приведенных выше моделей, иногда в несколько измененном виде. Например, схема первоначального роста колонии, предложенная Тиллером (рис. 62, в), является, в сущности, разновидностью схемы, показанной на рис. 62, б.

Помимо этого, морфологическая характеристика эвтектических структур во многих случаях недостаточна и даже ошибочна. Эвтектики подразделяют по микроскопическому виду одиночных случайных разрезов колоний или по виду поверхности декантированных образцов. Результаты такого анализа и составляют обширную металлографическую информацию о морфологии эвтектик, накопившуюся в литературе. Неудивительно, что многочисленные попытки классифицировать эвтектики, начатые в работах Брэди [299] и Портвэна [457] и продолжающиеся в настоящее время [1, 311, 320, 244, с. 307] приводят к противоречивым результатам. Дело не только в том, что в одной и той же классификации используются разнородные критерии (например, облик колонии и форма кристаллов эвтектических фаз). Одна и та же эвтектика может быть отнесена к различным морфологическим классам в зависимости от

характера сечения колонии, вскрывающего в разных случаях пластинчатую, стержневую или глобулярную структуру, регулярное и иррегулярное расположение частиц фазы, которую считают диспергированной.

Более оправданной представляется классификация, предложенная Е. Шайлем [471, 472], разделяющая эвтектики на нормальные и аномальные в зависимости от наличия или отсутствия фронта совместного роста фаз. Эта классификация находит широкое признание [315, 359], однако и она характеризуется упомянутым недостатком: оценка структурного класса сплава производится по единичному плоскому сечению эвтектической колонии, при отсутствии данных о ее зарождении, начальных этапах развития и пространственном строении.

Существование ошибочных представлений о строении эвтектических колоний и недостаточно обоснованных классификаций эвтектик объясняется в основном тем, что до последнего времени при их исследовании слабо использовались методы стереометрической металлографии. Сложная и многообразная архитектура эвтектик требует изучения объемного строения колоний, в особенности на начальных этапах их формирования, когда складываются условия совместного роста фаз. Уже первые частные решения этой задачи внесли коррективы в представления о морфологических особенностях эвтектик в легкоплавких сплавах, представляющих наиболее удобные объекты исследования.

Показано, что точечные сечения так называемой прерывистой фазы в эвтектиках сплавов Sn—Pb , Cd—Sn , Pb—Cd и др. представляют собой разрезы волокон [211; 130, с. 122]. По результатам исследования эвтектик в Al—Fe - и Al—Mn -сплавах высказано предположение [215], что фаза, определяемая в качестве диспергированной, является скелетообразным монокристаллом. Стереометрический микроанализ эвтектик в Al—Cu , Bi—Sn и других сплавах, закаленных в процессе эвтектической кристаллизации, показал, что колонии состоят из двух или нескольких кристаллов [253, 246; 22, с. 105]. Кристаллы во время совместного роста разветвляются в виде прорастающих друг в друге дендритов. Формы прорастания, особенности внутреннего строения и внешнего облика колонии определяются кристаллохимической природой и спецификой разветвления кристалла ведущей фазы.

Особый интерес представляют так называемые аномальные эвтектики. Согласно данным [472], при их кристаллизации колонии не образуются. Кристаллы эвтектических фаз автономно или попарно формируются в жидком растворе, и закономерность в их размещении отсутствует. В качестве аномальных в литературе указываются эвтектики систем Fe—C , Al—Si , Pb—Sb , являющихся основой чугунов, силуминов и баббитов. При микроанализе эвтектической составляющей этих сплавов

колониальную структуру обычно трудно обнаружить. Это обусловлено беспорядочным расположением сечений кристаллов эвтектических фаз на плоскости шлифа. В эвтектиках же, относимых к нормальным, геометрическая правильность в расположении сечений позволяет выявить границу колонии, не прибегая к специальным методам микроанализа. Если, однако, использовать эти методы (травление на межзеренную ликвацию, глубокое травление, закаочно-микроструктурный анализ, применение поляризованного света), то границы колоний обнаруживаются и в так называемых аномальных эвтектиках. Стереометрический микроанализ выявляет в колониях таких эвтектик бикристаллитное строение. Применив, например, методику пофазового растравливания образцов силумина, Вайнгард с сотрудниками показали, что кремний в пределах эвтектической колонии представляет один разветвленный кристалл [296, 399].

Аустенитно-графитную эвтектику серого чугуна также относят к аномальным эвтектическим структурам. При обычном микроанализе образцов промышленного серого чугуна наблюдаются изолированные сечения графитных пластинок, как правило, беспорядочно располагающиеся в твердом растворе. Этот вид структуры обусловил распространенное и в настоящее время мнение о прерывистости графитной фазы. Так, Чалмерс считает аустенитно-графитную эвтектику «хорошим примером прерывистой эвтектической структуры», указывая на то, что расположение чешуек графита в пространстве и их направление не отличаются единообразием, необходимым для непрерывного роста [278]. Тиллер полагает, что графитные пластинки возникают в процессе эвтектического распада жидкости вне связи с фронтом роста второй фазы [224, с. 307]. Такое представление время от времени получает поддержку при неверном истолковании косвенных результатов морфологических исследований, в частности, данных микрорентгеновского просвечивания тонких шлифов [427].

Результаты же стереометрического микроанализа чугунов разного состава, затвердевавших при разной скорости охлаждения, свидетельствуют, однако, о том, что их эвтектическая кристаллизация происходит путем зарождения и роста колоний, каждая из которых состоит из разветвленного графитного включения и аустенитной матрицы [124, 49, 258, 431].

Эвтектическое превращение $J \rightarrow A + \Gamma$ становится возможным при переохлаждении чугуна до температур ниже эвтектической (ниже линии $E'CF'$). Если чугун технической чистоты не подвергать предварительному перегреву, то зарождение и рост эвтектических фаз начинается при малом переохлаждении. В этих условиях при переохлаждении $\Delta T = T_3 - T_1$ (рис. 63) расплав эвтектического состава X_C , состояние которого описы-

вается фигуративной точкой I , пересыщен обоими компонентами. В нем содержится избыток углерода $X_C - X_a$ и избыток железа $X_\delta - X_{C'}$. Уровень свободной энергии $F_{ж}$ расплава оказывается на ΔF выше уровня свободной энергии двухфазной смеси аустенита состава X_δ и графита; следовательно, возникает термодинамический стимул к эвтектическому распаду

$Ж \rightarrow A + Г$. Рано или поздно, в зависимости от переохлаждения и других характеристик расплава, этот переход и начинается благодаря зарождению и росту кристаллов аустенита и графита.

Нет оснований считать обязательным одновременное зарождение обеих фаз. Первыми могут возникать кристаллы одной фазы — например графита, и они некоторое время сосуществуют в метастабильном равновесии с жидкостью состава X_a . Если первым возникнет аустенит, он находится в метастабильном равновесии с жидкостью состава X_δ . Возможность подобных метастабильных равновесий и правомерность экстраполяций кривых ликвидуса в область субэвтектических температур доказана экспериментально [57, с. 312].

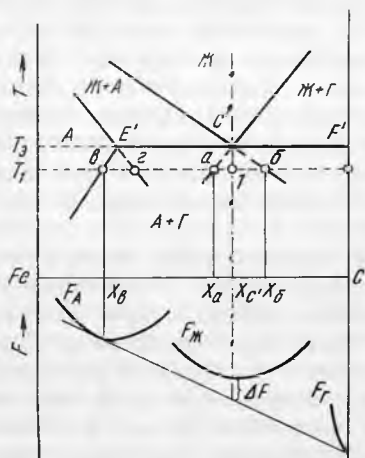


Рис. 63. Участок диаграммы Fe—C и свободная энергия фаз при T_1

Образование кристаллов одной из фаз и обеднение жидкости соответствующим компонентом приводит к увеличению пересыщения другим компонентом и зарождение второй фазы становится более вероятным. С момента появления обеих твердых фаз в расплаве создается химическая неоднородность. Диффузионное разделение жидкости на две твердые фазы и является, по Тамману, эвтектическим превращением.

Вблизи межфазовой поверхности $Г/Ж$ состояние жидкого раствора описывается точкой a и его состав близок к X_a . На границе с аустенитом раствор имеет состав X_δ . Диффузионный перенос углерода, вызываемый перепадом концентраций $X_\delta - X_a$, нарушает равновесие жидкого раствора с обоими твердыми фазами. Вблизи поверхности $Г/Ж$ концентрация углерода увеличивается, и здесь поддерживается возможность дальнейшего роста графита. В жидкости около аустенита, наоборот, концентрация углерода уменьшается и поддерживается возможность кристаллизации аустенита. Кристаллизация обеих твердых фаз продолжается до использования всего жидкого раствора.

Кинетика диффузионного разделения расплава связана однако, не только с диффузией углерода. В жидкости происходит передвижка атомов железа, направленная от поверхности $\Gamma/\text{Ж}$ и осуществляющаяся диффузией и конвекцией. Как отмечено ранее, этот процесс в связи с малой диффузивностью железа в Fe—C (Fe—C—Si)-расплаве играет важную роль в кинетике роста графитных кристаллов, а следовательно, и в кинетике эвтектического распада жидкости при затвердевании серого чугуна.

При рассмотрении эвтектического распада следует также учитывать кинетические закономерности роста кристаллов графита и аустенита. Отношение линейных скоростей кристаллизации этих фаз может заметно изменяться в зависимости от условий охлаждения расплава и содержания примесей. Это обуславливает возможность изменения структур серого чугуна. С кинетикой роста эвтектического графита связан и переход от кристаллизации аустенитно-графитной к кристаллизации аустенитно-карбидной эвтектики. В связи с этим кинетические закономерности эвтектического распада обсуждаются после рассмотрения кристаллизации белых и половинчатых чугунов.

Микроскопическая картина эвтектической кристаллизации слабо переохлажденного чугуна может быть установлена исследованием структуры резко охлажденных отливок в разные моменты их затвердевания. Остатки жидкости превращаются при закалке в тонкую аустенитно-цементитную эвтектику, на фоне которой видны кристаллические агрегаты, сформировавшиеся до закалки.

Для выявления порядка возникновения кристаллических фаз в начальный период эвтектического распада проанализируем поперечное сечение чугунной отливки диаметром 50 мм, закаленной до завершения затвердевания, начинавшегося от стенок формы. Анализируя структуру сечения, можно представить последовательное зарождение и рост фаз (рис. 64, слева направо). В чугуне эвтектического состава первыми обычно зарождаются кристаллы графита. Они растут в виде слабо разветвленных розеток. Механизм их формирования таков же, как и розеток первичного графита. Прилегающая жидкость обедняется углеродом, и на отдельных участках графита зарождается аустенит. Он растет прежде всего вдоль поверхности ветвей графитной розетки. Выступающие же кромки ветвей сохраняют контакт с жидкой фазой. В правой части рис. 64 видно сечение уже сформировавшегося $A + \Gamma$ -агрегата. С наибольшей скоростью растут выступающие участки, т. е. его ответвления. Каждое ответвление представляет графитную пластинку, вдоль боковой поверхности которой, несколько отставая от кромки, кристаллизуется аустенит.

На основании рис. 64 можно заключить, что возможен и вариант формирования колонии, описанный Бочваром. Вдали

от включения графита в жидкости эвтектического состава может зародиться аустенит. Возникнув порознь, кристаллы обеих эвтектических фаз некоторое время растут отдельно. Если переохлаждение жидкости не очень мало, аустенит разрастается в виде трехмерного дендрита. Когда он встречается с гра-

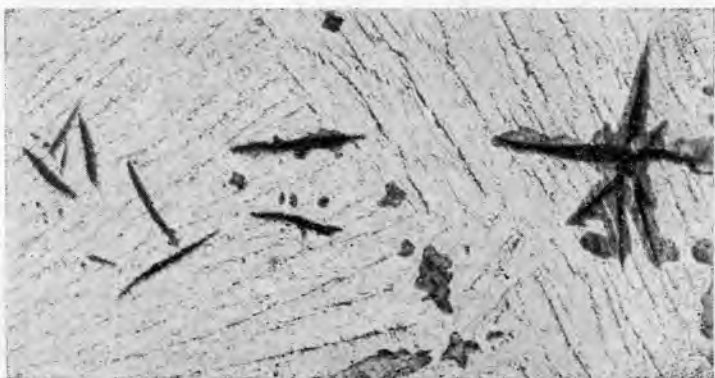


Рис. 64. Структура эвтектического чугуна, закаленного в начальный момент формирования колоний $A+G$. Травление HNO_3 , $\times 200$

фитом, начинается их совместный рост в виде эвтектического агрегата.

Ветви аустенитного дендрита могут пронизывать значительный объем жидкой фазы и соприкасаться с несколькими графитными розетками. В этом случае один дендрит может инициировать рост эвтектического аустенита в нескольких колониях.

На рис. 65, а видны три отдельно образовавшиеся графитные розетки. Две из них уже обросли аустенитом, берущим начало от дендрита. На третьей образование аустенитного ободка лишь началось на одном из лепестков, оказавшемся вблизи ветви дендрита. Когда оболочка аустенита достигает кромок графитных ответвлений, обе фазы растут совместно и конфигурация фронта кристаллизации стабилизируется. Основной совместной кристаллизацией является продольный рост графито-аустенитных ветвей, в результате чего колония приобретает крабообразную форму (рис. 65, б), сходную с формой включения первичного графита. Это свидетельствует о ведущей роли графита в процессе эвтектического распада. Микроанализ (при больших увеличениях) показывает, что на протяжении всего периода формирования колонии, вплоть до ее срастания с соседними, графит вырастает в жидкость первым и образует скелет колонии. Аустенит же, являясь ведомой фазой, отлагается в промежутках.

Дендритные ветви аустенита могут начинать расти и от аустенитной оболочки эвтектики (рис. 65, б). Как показано ниже, разветвление эвтектического аустенита характерно для колоний, формирующихся в сильно переохлажденной жидкости.

Помимо удлинения графито-аустенитных ветвей, происходит и поперечный рост, приводящий к утолщению графитных пла-

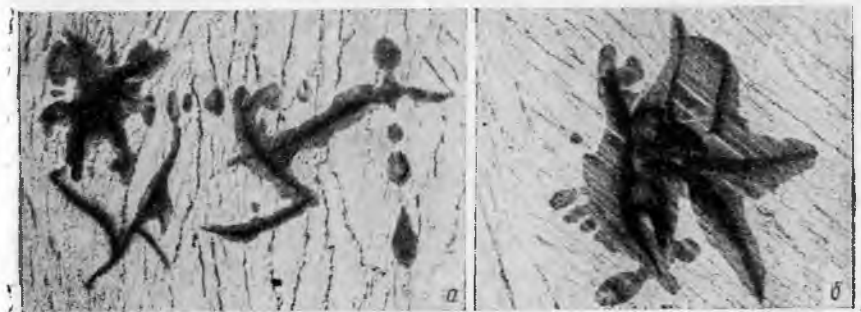


Рис. 65. Колонии эвтектики $A+Г$ в чугунах, закаленном в начальный период кристаллизации. Травление HNO_3 , $\times 200$

стин и аустенитных оболочек. Условия такого роста графита существенно отличаются от условий продольного роста, так как графит изолирован от расплава. При продольном росте графит и аустенит кристаллизуются непосредственно из жидкости. Перераспределение атомов углерода и железа происходит в этом случае перед фронтом кристаллизации. Углерод, накапливающийся в расплаве перед аустенитом, диффундирует к кромке графитного включения и выделяется на ней. Атомы железа диффундируют от кромки графитного включения, освобождая пространство для графита. При поперечном росте ветвей аустенит также кристаллизуется из жидкости. Поперечный же рост графита происходит в результате выделения углерода из аустенита. В связи с меньшей скоростью диффузионных передвижек атомов в твердом растворе скорость поперечного роста мала и ветви графитного скелета колонии утолщаются незначительно.

В процессе роста эвтектической колонии ее графитный остов продолжает разветвляться таким же путем, как и розетка первичного графита. Разветвление усиливается благодаря совместному росту с аустенитом. Новые пластинчатые ответвления могут расти и растут в различных направлениях. Однако преимущественное развитие получают радиально направленные ветви; остальные же прекращают свой рост из-за сближения с соседними. В конечном счете образуется графитный скелет колонии, состоящий из нескольких кустовидных

зон, центрами которых являются начальные радиальные ответвления (рис. 66, *а*).

Неупорядоченное расположение ответвлений графитного скелета служит причиной того, что в некоторых разрезах колонии плоскостью шлифа графит предстает в виде хаотично ориентированных изолированных сечений пластинок (рис. 66, *б*),

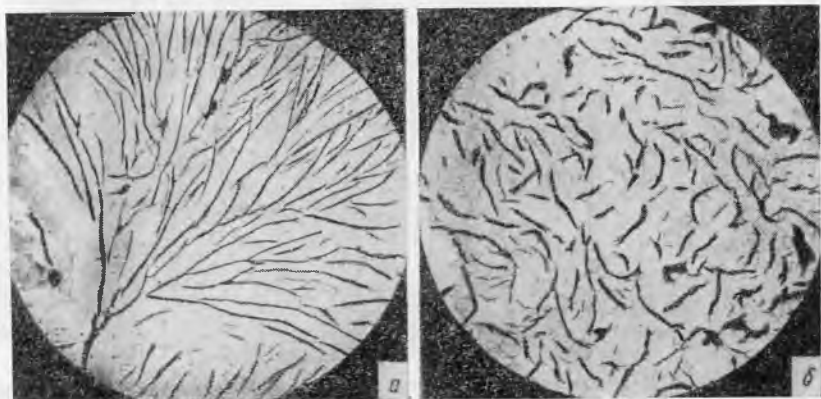


Рис. 66. Участок колонии $A+Г$ при разрезе через центр (*а*) и по периферии (*б*). Травление HNO_3 , $\times 25$

однако последовательная сошлифовка колонии или избирательное растворение аустенита убеждают в том, что пластинки являются ветвями единого графитного скелета. Рис. 67 иллюстрирует пространственный вид включений эвтектического графита, с поверхности которых удален аустенит.

Наименее вероятным кажется наличие связи между пластинками графита в массивных медленно затвердевающих отливках (где поперечники колоний измеряются миллиметрами и сантиметрами, а в поле зрения микоскопа при минимальных увеличениях обнаруживается лишь несколько беспорядочно расположенных грубых пластинчатых сечений). Однако и в этом случае можно показать, что пластины входят в состав разветвленных скелетов колоний. На рис. 68 приведены снимки макротемплета 10-т изложницы из доменного чугуна. Колонии отличаются крупными размерами, хорошо видна непрерывность графита. В разрезе каждой колонии проявляется ее кустовидное членение — результат специфического ячеистого роста аустенитно-графитной эвтектики (рис. 68, *б*).

Следовательно, данные стереометрического микроанализа подтверждают непрерывность графита в пределах колонии. Исследования образцов чугуна, закаленных в ходе эвтектического превращения, свидетельствуют о том, что и аустенитная матрица колонии часто монокристалльна. Это подтверждается

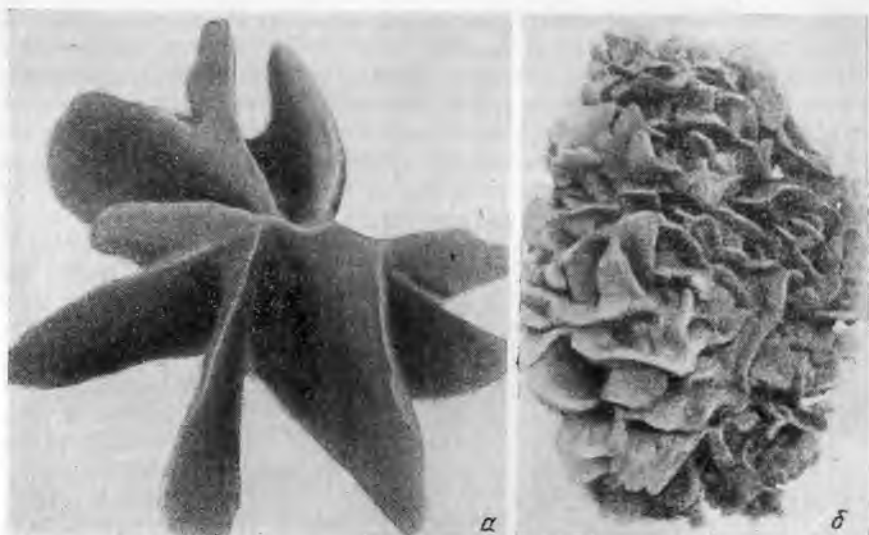


Рис. 67. Модели графитных скелетов эвтектических колоний в медленно (а) и быстро (б) кристаллизовавшемся чугуна

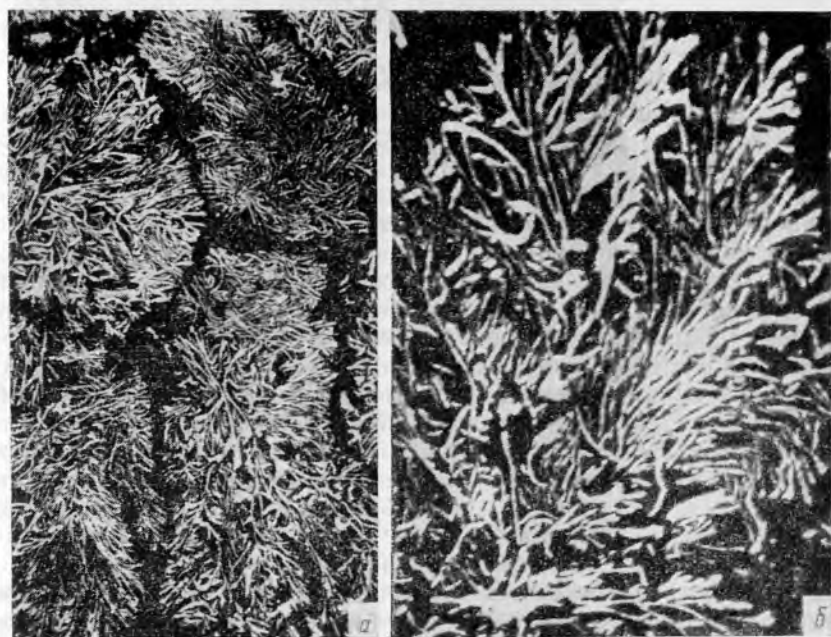


Рис. 68. Графитная составляющая крупных колоний в медленно кристаллизовавшемся чугуна. Не травлено, косое освещение:
а — $\times 10$; б — $\times 20$

однообразным закономерным расположением в ней пластин вторичного цементита (см. рис. 65, б). Иногда он имеет вид сетки, расчленяющей матрицу на ряд участков. Однако одинаковая ориентация в них цементитных пластин служит доказательством того, что эти участки являются сросшимися ветвями одного аустенитного кристалла. Дефектная структура зон сра-



Рис. 69. Колония А+Г в эвтектическом чугу-
не, закаленном в ходе затвердевания. Травле-
ние HNO_3 , $\times 100$

стания и дендритная ликвация облегчают выделение вторичного цементита в виде сетки.

Таким образом, колония аустенитно-графитной эвтектики, образующейся при малых переохлаждениях, представляет собой тот же морфологический тип структуры, который наблюдается и в других двойных эвтектиках: бикристаллитное образование, вырастающее из одного центра. База, на которой формируется колония, — графит. Как и в других эвтектиках, базовая фаза является ведущей, закономерности ее роста в жидкости определяют внутреннее строение и внешний облик колонии.

Эвтектическая кристаллизация при повышенном переохлаждении приводит к изменению вида колоний.

Ранее указывалось, что первичный графит при увеличении переохлаждения расплава растет в виде все более разветвленных розеток. Такое же, но еще более резко выраженное, влияние оказывает увеличение переохлаждения на рост эвтектического графита. Благодаря учащающемуся разветвлению веду-

щей фазы и более тонкой дифференцировке фронта кристаллизации, колонии приобретают форму, близкую к сферической (рис. 69). Строение колонии часто неоднородно по сечению. В центре графитный скелет отличается большей разветвленностью, на периферии более крупные графитные ветви расположены реже. Погрубение структуры по мере увеличения радиуса колонии вызвано уменьшением линейной скорости роста из-за уменьшения переохлаждения окружающего расплава в результате выделения тепла кристаллизации и накопления примесей.

Согласно работе [211], по мере роста сферолитной (равноосной) колонии толщина каждого нового слоя, формирующегося за единицу времени, уменьшается вследствие постоянства объемной скорости эвтектической кристаллизации при постоянной температуре. Уменьшение линейной скорости роста приводит к более грубому строению периферии колонии.

С таким объяснением, однако, трудно согласиться.

Во-первых, постоянство температуры и при эвтектической кристаллизации указывает только на скомпенсированность теплоотвода и тепловыделения в участке расположения термпары. При ускоренном охлаждении отливки из эвтектического сплава на термограмме поверхностного слоя температурная остановка обычно не выявляется, хотя именно здесь наблюдается неоднородность дифференцировки по сечениям эвтектических колоний.

Во-вторых, если бы такое объяснение погрубления структуры на периферии колонии было правильным, то погрубение должно бы наблюдаться во всех колониях отливки или при всех скоростях охлаждения. Опыты же показывают [175; 173, с. 98], что тонкая структура эвтектики в центре и более грубая на периферии колонии наблюдается только в ускоренно охлажденных поверхностных слоях отливки. Вдали от поверхности или при замедленном охлаждении дифференцировка структуры по всему сечению колоний может быть одинакова; в центре отливки, где температурная остановка на кривой охлаждения проявляется наиболее отчетливо, наблюдается грубая структура в центре колонии и тонкая на периферии. Это связано с увеличением переохлаждения последних участков жидкости в центре отливки (см. п. 19). Тонкую структуру периферии колонии можно получить в любом слое отливки, если после начала эвтектической кристаллизации в нем сильно увеличить скорость охлаждения.

В-третьих, если бы уменьшение линейной скорости роста колоний объяснялось необходимостью сохранения постоянной объемной скорости кристаллизации, то погрубение структуры не наблюдалось бы в колониях пластинчатой формы, что противоречит опытным данным [43].

Представляется более обоснованным, что рассматривает-

мая неоднородность строения эвтектических колоний создается в тех случаях, когда после начала эвтектической кристаллизации при большом переохлаждении происходит рекалесценция в результате быстрого выделения тепла кристаллизации. Замедлению скорости роста способствует также накопление перед фронтом роста примесей, понижающих температуру ликвидуса, а следовательно, уменьшающих переохлаждение и линейную скорость роста колоний.

Учитывая условия роста графита в жидком чугуна, следует полагать, что расщепляемость графитной пластины должна зависеть от скорости продвижения ее кромки в расплаве. Прямое подтверждение этому получено в опытах по направленной кристаллизации серого чугуна [407]. Образцы эвтектического чугуна, выплавленного в вакууме из карбонильного железа и синтетического графита, помещали в алундовые лодочки в заполненную аргоном трубу, вдоль которой перемещалась печь. Изменением скорости перемещения печи варьировали линейную скорость кристаллизации в интервале 0—2,5 мм/ч. Декантирование лодочек позволяло изучать форму фронта кристаллизации. На продольных разрезах образцов определяли дифференцировку эвтектики измерением расстояния между соседними ответвлениями графита в большом числе микроучастков фронта. Установлено, что с увеличением линейной скорости кристаллизации разветвленность графита увеличивается. Найденная закономерность хорошо описывается формулой Тиллера (см. стр. 87) при значении показателя степени $n = 0.49$. В этих опытах подтверждены наличие контакта эвтектического графита (в том числе тонкодифференцированного) с жидкой фазой и его непрерывность.

Убедительное подтверждение зависимости разветвленности графита от скорости роста колоний или от степени переохлаждения жидкости получено в опытах по закалке чугунов с повышенным содержанием кремния после начала эвтектической кристаллизации при медленном охлаждении (малом переохлаждении). Если закалка не интенсивная, т. е. переохлаждение увеличивается постепенно, в затвердевшем чугуне в центрах колоний наблюдается слабо разветвленный графит, а с приближением к границе колонии его разветвленность постепенно увеличивается. При резкой закалке на периферии колонии образуется ободок эвтектики с очень тонким графитом, причем переход от грубого графита в середине колонии к тонкому в ободке — резкий (рис. 70). За пределами ободка жидкость кристаллизуется в виде тонкой карбидной эвтектики.

Из изложенного следует, что по разветвленности графита в эвтектических колониях можно судить о скорости их роста, и о степени переохлаждения жидкости при образовании этих колоний.

Увеличения степени переохлаждения расплава перед началом эвтектического распада можно достичь несколькими путями: перегревом расплава, введением модифицирующих добавок, резким охлаждением чугуна до заданной температуры в условиях, исключающих возможность зарождения и роста фаз до того момента, когда весь микрообъем примет эту тем-

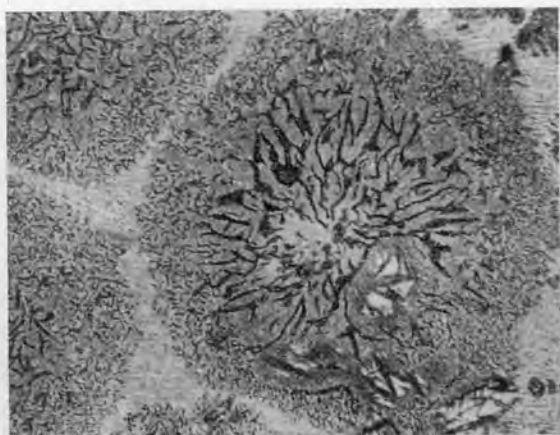


Рис. 70. Изменение разветвленности графита при увеличении скорости охлаждения. Травление HNO_3 , $\times 300$

пературу. Последний способ позволяет непосредственно связать параметры эвтектической кристаллизации со степенью переохлаждения расплава.

Методика исследования изотермической кристаллизации описана в работах [44, 56, 50, 281, 283] и кратко изложена в гл. 5. Охарактеризуем структурные изменения в колониях, обусловленные понижением температуры изотермической кристаллизации. Микроснимки, приведенные на рис. 71, дают представление об изменении величины колоний, их формы и разветвленности ведущей фазы эвтектики.

Если увеличение переохлаждения расплава достигается благодаря предварительному перегреву, то размер колоний с переохлаждением увеличивается, а число их уменьшается. Это связано с условиями зарождения колоний.

При больших переохлаждениях формируется тонкодифференцированная эвтектическая структура. Уменьшение межфазных расстояний на фронте кристаллизации улучшает условия диффузионного разделения жидкости. Скорость роста колоний увеличивается.

Изменение формы колоний от розеточно-крабообразной (рис. 71, а) до шаровидной (рис. 71, б) и — при наибольших переохлаждениях — идеально сферической (рис. 71, в) также

связано с увеличением разветвленности ведущей фазы. В слабо переохлажденном расплаве немногочисленные аустенито-графитные ответвления колоний далеко вдаются в жидкость. Фронт кристаллизации очень неровен. Отдельные участки жидкой фазы, остающиеся между ветвями, могут совсем отделяться от основного объема расплава и затвердевают изолированно. При больших переохлаждениях тонкая дифференцировка

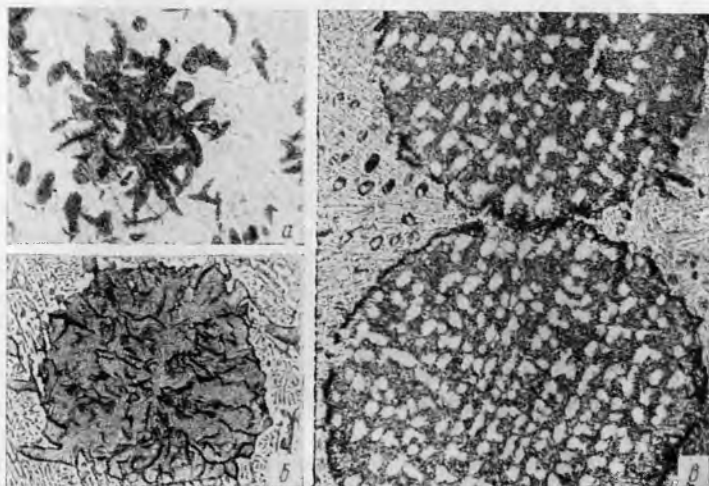


Рис. 71. Разветвленность графита в колониях, кристаллизовавшихся при различных температурах, °С. Травление пикриновой кислотой, $\times 100$:
а — 1135; б — 1115; в — 1095

фронта кристаллизации исключает возможность развития крупных выступов. Конкурирующие в отборе углерода из расплава кромки графитных пластинок многочисленны и располагаются на малых расстояниях одна от другой. Условия для преимущественного развития какой-либо пластинки не создаются, колонии приобретают форму сфер.

Механизм образования тонкодифференцированной графитной эвтектики до сих пор является дискуссионным. Перед обсуждением этого вопроса уточним ее микроскопические характеристики.

Тонкая графито-аустенитная эвтектика кристаллизуется при большом переохлаждении вне зависимости от причин, обусловивших его. Она образуется не только в перегретых или быстроохлаждаемых расплавах, но и после вакуумирования [209, 152, 430], десульфурации расплавов [451, 452, 255] и при введении в них некоторых примесей [324, 453, 454], в том числе церийсодержащих модификаторов [93, 248, 258]. Во всех случаях эвтектика имеет сходное строение. Проиллюстрируем его на

высокоцернневом чугуна околэвтектического состава, затвердевавшем при скорости охлаждения 100 град/мин. При исследовании такого чугуна обнаружены многочисленные разновидности тонкого графита: точечный (рис. 72, а), междендритный завихренный, вид которого напоминает схему лабиринта (рис. 72, б) и муаровый (рис. 72, в). В каждом случае графит имеет вид разобщенных включений и нередко принимается,

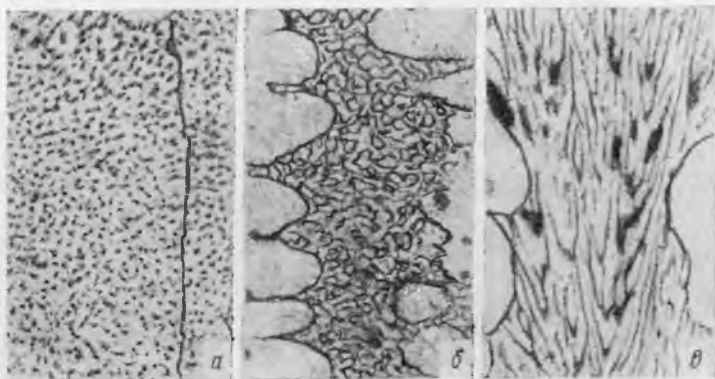


Рис. 72. Разновидности тонкого графита в сечениях А+Г-колоний, образовавшихся при большом переохлаждении. Травление пикриновой кислотой, $\times 600$

что тонкая эвтектика состоит из диспергированных в аустените мелких изолированных пластинок графита. Однако последовательная сошлифовка колоний [49, 258] или их пофазовое вытравливание [431] показывает, что пластинки графита, сечения которых в плоскости шлифа изолированы, в действительности связаны в пространстве и представляют ветви одного графитного включения, являющегося скелетом колонии (на рис. 67, б приведена модель такого сильно разветвленного включения).

Ранее предполагалось, что тонкий графит возникает вследствие одновременной кристаллизации мелких пластинок из большого числа центров [477]. Наиболее распространено представление об образовании его в твердом состоянии в результате высокотемпературной графитизации аустенитно-цементитной эвтектики [433, 434, 446, 18, 507, 239]. Основано оно на топологическом сходстве тонкой графитной и цементитной эвтектик в структуре быстроохлажденных доэвтектических чугунов.

Изучение объемных изменений при затвердевании сильно переохлажденного чугуна свидетельствует о том, что и тонкий графит формируется в процессе распада жидкой фазы [435].

Зарождение тонкой эвтектики происходит на базе мелких компактных включений графита, сечения которых можно обнаружить при разрезе колонии по центру (рис. 73, а). Суще-

вание таких компактных ядер выявлено в различных чугунах, затвердевавших при большом переохлаждении: в вакуумированных чистых Fe—C—Si-сплавах [408], в высококремнистых быстроохлажденных [201] и модифицированных церием [258] чугунах. В их формировании важную роль, по-видимому, играет расщепление графита, приводящее к образованию мелких поли-

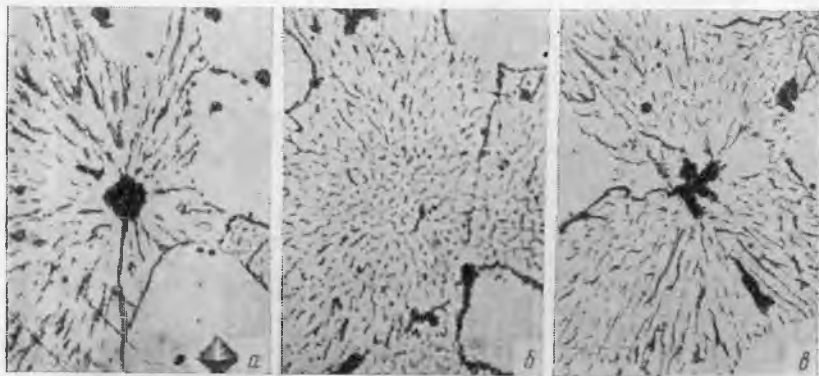


Рис. 73. Сечения по центру колоний тонкодифференцированной эвтектики А+Г. Травление пикриновой кислотой, $\times 600$

кристаллов типа «двулистника» или же имеющих несколько секторов. Часто ядро колоний сходно с приведенными на рис. 52 включениями переходных форм первичного графита, но отличается малыми размерами (рис. 73, в). На рис. 73, б показан тот же микроучасток, что и на рис. 73, а, после снятия слоя толщиной 3 мк. Компактный графитный центр колонии сошлифован, по месту его расположения видны точечные сечения ответвлений, нормальных к плоскости шлифа. Вокруг центральной группы точек веером располагаются косые сечения пластинчатой формы.

В настоящее время трудно указать причины начала разветвления компактных центров колоний и появления тонкопластинчатого графита. Разветвление может начинаться в результате накопления примесей на поверхности графитного комка и зарождения второй фазы эвтектики — аустенита. Сначала появляются немногочисленные отростки (рис. 73, а), по-видимому, на неэкранированных аустенитом участках. В дальнейшем от них растут тонкие графитные пластинки, разветвляющиеся по мере увеличения колонии. В разрезах колонии, проходящих через ее структурный центр (рис. 74, а), видно, что благодаря регулярному разветвлению межпластиночное расстояние является постоянным и при большом удалении от центра.

Разветвление осуществляется путем периодически повто-

ряющегося расщепления кромок графитных пластинок. Этим можно объяснить V-образную симметрию узлов расщепления (рис. 74, *a*). Случаи, когда материнская пластинка сохраняет направление своего роста, а дочерняя отходит от нее под определенным углом, встречаются редко.

Сопоставление взаимно перпендикулярных разрезов колоний позволяет представить наиболее вероятную форму струк-

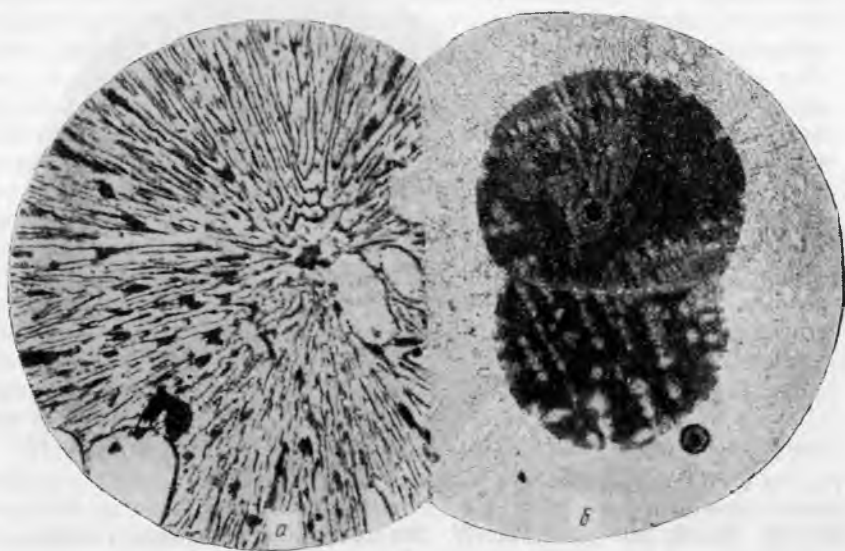


Рис. 74. Сечения колоний тонкодифференцированной эвтектики А + Г:
a — травление пикриновой кислотой, $\times 600$; *b* — HNO_3 , $\times 50$

турного элемента графитной составляющей так, как это показано на рис. 75, *a*. В зависимости от положения секущей плоскости такой элемент на поверхности шлифа может иметь вид точки (сечение у основания), пластинки (продольный разрез) или завитушки (поперечный и косые разрезы). Первый случай наблюдается при переполировке центрального сечения колонии.

На рис. 76 показан микроучасток, где две соседствующие колонии тонкой эвтектики разрезаны плоскостью шлифа на разном расстоянии от структурного центра. В нижнем разрезе вблизи центра среди тонких пластинчатых сечений графита наблюдаются утолщенные темные полосы. Их происхождение ясно из схемы на рис. 75, *b*. Это срезы гофров на графитных элементах разветвленного скелета колонии.

В связи с большими размерами колоний, их разрезы, лежащие вблизи центра, при микроанализе отливок встречаются редко. Чаще всего «переохлажденный» графит на микрошлифах представлен так, как показано в верхней части рис. 76, т. е. в виде различных косых разрезов, отсекающих сегмен-

ты колонии. Анализируя структуру подобного рода, трудно, естественно, предположить, что развитие всех этих графитных «завитушек» происходило из одного центра. Это и привело к появлению ошибочных представлений о независимом возникновении и изолированном росте графитных частиц колонии из жидкого раствора или о формировании их вследствие распада

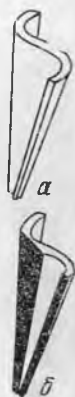


Рис. 75. Схемы структурных элементов графитного скелета тонкодифференцированной эвтектики А + Г

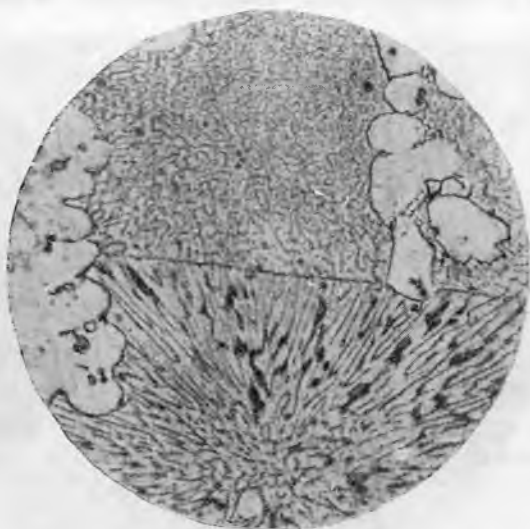


Рис. 76. Вид графита в различных сечениях колоний. Травление пикриновой кислотой, $\times 600$

цементита. Указанные представления нашли отражение в терминологии, применяемой при характеристике тонкодифференцированной эвтектики. Графит таких колоний имеет много названий: переохлажденный, междендритный, высокодисперсный, точечный, эвтектический. Применение первого термина допустимо с той оговоркой, что речь идет не о переохлажденной кристаллической фазе, а о переохлаждении жидкого раствора, из которого выделяется эта фаза. Другие определения — точечный, высокодисперсный графит, говорящие о дискретности графита в эвтектических колониях, нельзя считать приемлемыми. Нет также оснований выделять этот графит под названием эвтектического или междендритного, поскольку в обычно применяемых на практике доэвтектических чугунах весь графит, кристаллизующийся из жидкости — в том числе грубопластинчатый, является эвтектическим и междендритным.

Роль аустенита при расщеплении эвтектического графита часто недооценивается. Образование тонкой графитной эвтектики является примером кооперативного роста двух фаз. В связи с этим рассмотрим влияние эвтектического аустенита

на расщепление графитных пластинок. Часто принимают, что расщепление графита на фронте эвтектической кристаллизации происходит вследствие случайных нарушений условий роста пластинок: локальных изменений состава жидкого раствора, температурного градиента и конвективных токов. Когда эти нарушения приводят к сближению кромок графитных пластинок, то одна из них дает ответвление, попадающее в более благоприятные для роста условия. Полагают, что аустенито-графитная эвтектика отличается от других эвтектик тем, что роль диффузионных перемещений, управляющих ростом эвтектик, в данном случае ослаблена, так как необходим лишь диффузионный подвод углерода. При этом игнорируется роль основного компонента расплава — железа, самодиффузионные передвижки атомов которого также необходимы для роста графита, как и диффузионный подвод углерода. Расщепляемость графита обусловлена и блокировкой кромок атомами металлических компонентов. Учитывая это, можно объяснить влияние на разветвляемость графита состояния жидкости перед фронтом кристаллизации: ее вязкости, самодиффузионных характеристик, состава и распределения примесей. Известно, что склонность к расщеплению при кристаллизации полимеров также определяется физико-химическими свойствами жидкости [396].

Изучение микрорельефа поверхности тонкодифференцированных аустенито-графитных колоний показывает, что при значительном переохлаждении аустенит в ряде участков опережает кромки графитных включений. Увеличение скорости роста аустенита в сильно переохлажденных расплавах эвтектического состава закономерно. Об этом свидетельствует и тот факт, что в пределах колоний тонкой эвтектики, как правило, обнаруживаются дендриты аустенита вне зависимости от степени эвтектичности расплава. Одно из названий тонкодифференцированного графита — междендритный — связано с этим обстоятельством.

Ранее указывалось, что зачатки дендритных форм разрастания аустенитной оболочки наблюдаются и при росте колоний в слабо переохлажденном расплаве (см. рис. 65, б). С увеличением переохлаждения формируется более густая сетка аустенитных ветвей. При этом следует учитывать, что при пониженной температуре в метастабильном равновесии с жидкой фазой может находиться аустенит с повышенным содержанием углерода. Ветви аустенита опережают фронт двухфазной кристаллизации и колония прорастает между ними, в общем сохраняя сферические очертания. Для пояснения этого вернемся к высококремнистому заэвтектическому чугуна, затвердевавшему при быстром охлаждении (см. рис. 51, б). В микроучастке, центр которого занимает розетка первичного графита, эвтектический распад начинался с зарождения на ее поверхности аустенита.

Значительное переохлаждение расплава и обеднение его углеродом (наслаивающимся на лепестках розетки) обусловили большую линейную скорость кристаллизации и формирование трехмерного дендрита аустенита. Фронт тонкодифференцированной аустенито-графитной эвтектики (занимающей все поле микроснимка) продвигался вслед за дендритными ветвями и в какой-то момент обогнул их окончания. Такое разрастание аустенитных ветвей на начальной стадии распада, снижающее пере- насыщение расплава железом и облегчающее совместный рост фаз в составе колонии, является характерным для эвтектической кристаллизации сильно переохлажденного чугуна. Даже в за-

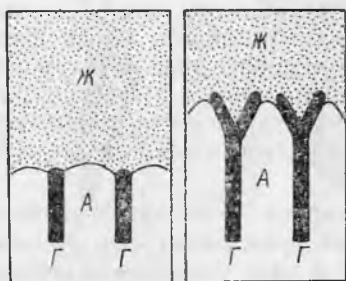


Рис. 77. Схема расщепления графита

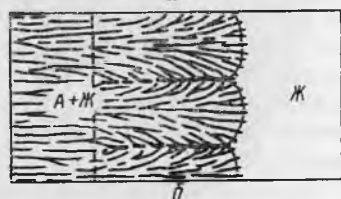
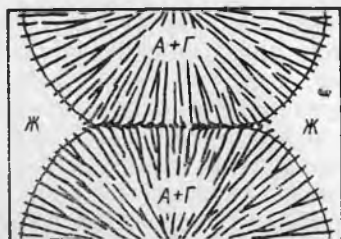


Рис. 78. Схемы формирования графитных строчек:

а — при стыковке колоний; б — по границам ячеек в направленно за- твердевающем чугуне

эвтектических чугунах с высоким углеродным эквивалентом колонии тонкой эвтектики армированы аустенитными дендри- тами.

Если случаи лидирующего роста аустенита реализуются в промежутках между двумя графитными ответвлениями (рис. 77), это может способствовать и расщеплению графитных пластин благодаря адгезивному взаимодействию аустенита и графита, превышающему слабые силы сцепления в межбазис- ных пространствах графитных пластин. При этом определенное значение может иметь кристаллографическая припасовка аустенита и графита [221, 226].

Когда колонии тонкой эвтектики сближаются (см. рис. 74, б), между ними образуются сегрегационные зоны и тонкие графитные строчки (см. рис. 76). Так же окантованы графитом ветви структурно свободного аустенита, огибаемые растущей колонией (см. рис. 72, б). Это явление имеет общее значение — в чугуне с любой степенью эвтектичности даже небольшие участки тонкой эвтектики имеют графитные окан- товки. Схема, объясняющая их появление, приведена на рис. 78.

Графитные ответвления, ведущие рост колонии, вырастают в жидкость в общем случае нормально к фронту кристаллизации. Когда происходит стыковка колоний, выступающие кончики пластинок изгибаются, пересекаются и очерчивают границу контакта. Еще до этого момента начинается изгиб кромок вследствие преимущественного роста в сторону жидкости, являющейся источником углерода (рис. 78, а). Из схемы ясно, почему пограничные зоны не всегда обогащены ликватами — в связи с последовательным увеличением контактной поверхности смыкающихся сферолитов обогащенная ликватами жидкость как бы выжимается наружу.

Графитные строчки обнаружены в различных чугунах, затвердевавших с образованием тонкой эвтектики: в модифицированных церием [258], в направленно затвердевающих чистых Fe—C—Si -сплавах [407], в вакуумированных чугунах [408]. В последнем случае графитные строчки начинали формироваться при появлении ячеистого рельефа на фронте кристаллизации и очерчивали границы между ячейками. Результаты этих наблюдений обобщены на рис. 78, б, представляющем схему продольного разреза декантированного образца (см. стр. 87). До участка, отмеченного пунктиром, графитные строчки не наблюдаются, поскольку фронт кристаллизации сохранял плоскую форму. С появлением и усилением ячеистого рельефа начиналось смыкание боковых стенок ячеек, сопровождающееся ущемлением кромок графитных пластин.

Прямолинейность графитных строчек на границах стыкующихся колоний (см. рис. 76) свидетельствует о плоской форме границ и сферичности колоний. Графитные окантовки аустенитных ветвей (см. рис. 72, б) обычно характеризуются большей толщиной, так как в их образовании играет роль и вторичный графит, выделяющийся из аустенита при охлаждении.

До сих пор мы рассматривали процесс нормальной эвтектической кристаллизации, характеризующийся наличием контакта между распадающейся жидкой фазой и обеими твердыми фазами эвтектики в течение всего периода распада.

Абнормальная эвтектическая кристаллизация отличается тем, что в контакте с распадающейся фазой находится лишь одна из растущих, рост же второй, изолированной фазы, совершается в результате диффузии атомов через оболочку первой фазы. В теории фазовых переходов такие процессы, приводящие к образованию так называемых абнормальных структур, известны давно. Примером является рассматриваемый ниже эвтектоидный распад аустенита при малых переохлаждениях.

Абнормальная эвтектическая кристаллизация возможна и в ходе затвердевания серого чугуна. В этом случае колония также представляет собой бикристаллитное образование. Одна-

ко включение графита полностью окружено аустенитом и его рост происходит не в жидкой, а в кристаллической фазе. Это обстоятельство влияет на кинетику эвтектического распада, на величину и облик графитных включений. Они в процессе роста колоний сохраняют равноосную форму, что определяет практический интерес к разработке методов, обеспечивающих абнормальный ход распада.

В технических чугунах абнормальная эвтектическая кристаллизация происходит при введении в расплав магния, церия и некоторых других элементов (щелочных и щелочноземельных металлов, лантаноидов), обычно называемых сфероидизирующими, или глобуляризирующими модификаторами. Но абнормальную структуру эвтектики можно получить и без модифицирующих добавок: в быстро охлажденных высококремнистых чугунах [214, 89, 350, 250], в чистых Fe—C—Si-сплавах [408, 58, с. 237]. Велика роль переохлаждения расплава. Когда присадки модификаторов малы и не могут обеспечить формирования компактных включений графита, ускоренное охлаждение таких расплавов приводит к развитию абнормальной кристаллизации [257]. Оно оказывается эффективным и в том случае, когда вводимые примеси — например цинк — не оказывают влияния на структуру отливок, затвердевавших медленно [256].

Все эти факты говорят о том, что абнормальную кристаллизацию нельзя считать лишь следствием специфического влияния какой-либо примеси. Она является естественной разновидностью затвердевания серого чугуна, реализующейся в определенных условиях. Не рассматривая пока вопрос о механизме влияния модификаторов, опишем общую картину зарождения и роста кристаллических фаз при абнормальном распаде эвтектической жидкости на примере чугуна, модифицированного магнием.

Как и в случае кристаллизации аустенито-графитной эвтектики с пластинчатым графитом, первыми в образцах магниевого чугуна, закаленного в начале затвердевания, обнаруживаются графитные включения. Они имеют компактную форму. Даже в образцах, закаленных от температур выше эвтектического интервала, выявляются мелкие сфероиды графита [42, 413, 414, 398, 436, 284; 58, с. 251; 62, с. 79; 136—138]. Таким образом, наличие графита в жидком растворе, установленное в обычном чугуне по результатам химического анализа закаленных образцов, в магниевом чугуне обнаруживается микроскопически. В известной степени это связано с компактностью формы включений. Обнаружить под микроскопом тончайшие чешуйки графита в обычном чугуне затруднительно. Их поперечные сечения малы, попадая же в разрез продольно, они легко выкрошиваются. Образование зародышей шаровидного графита в магниевом чугуне может быть связано и со специ-

фическим влиянием модификатора: с образованием газовых микропузырьков и заполнением их углеродом [96, 97], с локальным повышением активности углерода в микрообъемах расплава, обогащенных плохо растворимым магнием [78, с. 7]. Строение зародышевых включений подобно описанному выше строению сферокристаллов первичного графита. В основе их роста также лежит процесс расщепления и формирования дислокационной структуры поверхности, обеспечивающей возможность врастания графита в жидкость базисной гранью. Линейная скорость такого роста меньше скорости роста призматических граней, т. е. кромок графитных слоев. Если сопоставить рост пластинчатого включения и равного по объему сферокристалла графита, то легко убедиться в том, что линейная скорость кристаллизации сферокристалла мала. Она остается сравнительно малой даже тогда, когда объемная скорость кристаллизации, т. е. количество графита, выделяющегося из жидкости в единицу времени, выше при образовании сферокристалла.

Отсутствие быстро продвигающихся в жидкости участков поверхности графитного шарика играет важную роль. Вторая фаза эвтектики — аустенит, зарождающаяся на поверхности графита, растет в слое жидкости, обедненном углеродом, и полностью обволакивает графитное включение, изолируя его от жидкости.

Таким образом, процессы, определяющие аномальный характер эвтектической кристаллизации, происходят уже на первом этапе зарождения эвтектических колоний.

Рассмотрим дальнейший рост аустенито-графитного агрегата, формирующегося на шаровидном графитном включении. Аустенит, сосуществующий с жидкостью и графитом, химически неоднороден (см. рис. 63). В месте его контакта с графитом устанавливается состав, близкий к X_* (точка α лежит на линии стабильного равновесия аустенита с графитом), а в месте контакта с жидкостью состав аустенита близок к X_2 (точка β лежит на экстраполированном отрезке линии равновесия аустенита с жидкостью). Благодаря создающемуся перепаду концентрации 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 становится ненасыщенным, что приводит к переходу углерода от жидкости к аустениту; жидкость пересыщается железом и из нее продолжает выделяться аустенит. В контакте с графитом аустенит пересыщается углеродом, что создает термодинамическую возможность выделения здесь графита. Реализация этой возможности связана и с передвижкой атомов железа в аустените, которая обеспечивает отвод атомов железа от поверхности A/G и является, таким образом, составной частью процесса формирования графитного включения. Детальный механизм эвакуации атомов железа от поверх-

ности A/G не установлен. Основную роль играет, по-видимому, передвижка вакансий и дислокаций.

Роль ведущей фазы при аномальном эвтектическом распаде играет аустенит. Равноосное зародышевое включение растет без изменения шаровидной формы, если приток вакансий и углерода к поверхности A/G происходит равномерно со всех сторон. Рассмотренная выше микроскопическая картина аномальной эвтектической кристаллизации неоднократно

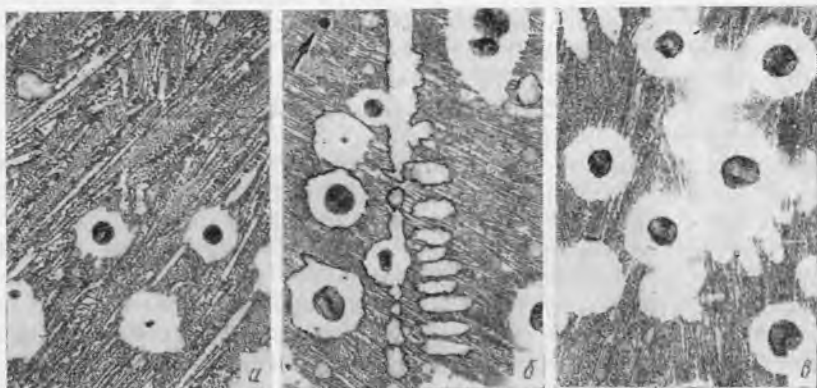


Рис. 79. Структура магниевого чугуна, закаленного в процессе эвтектической кристаллизации. Травление пикратом натрия. $\times 200$

подтверждалась при изучении структуры образцов, закаленных во время затвердевания [42, 332, 366, 473, 57, 59]. Это видно на рис. 79, а, б, в. С ростом равноосных аустенито-графитных агрегатов количество жидкости уменьшается. В конечной стадии затвердевают тонкие пленки жидкости, разделяющие агрегаты и их сrostки. Эти последние участки жидкой фазы обогащены примесями и здесь образуются сегрегационные зоны.

В приведенной на рис. 79 структуре чугуна слегка заэвтектического состава (3,84% C; 2,15% Si) в некоторых микрообъемах образуются мелкие шаровидные включения графита без аустенитных оболочек (на рис. 79, б, указано стрелкой). Наряду с этим в процессе затвердевания увеличивается объем дендритного аустенита. Как и в случае нормальной кристаллизации на оболочках эвтектического аустенита создаются дендритные ответвления, в свою очередь образующие новые оболочки вокруг шаровидных графитных включений.

Таким образом, при аномальной эвтектической кристаллизации роль фаз изменяется. Как указывалось выше, ведущей принято называть фазу, которая первой вырастает в расплав. В ходе нормальной кристаллизации обычного серого чугуна такой фазой является графит. Аномальную же кристаллизацию ведет аустенит. Он не только первым вырастает в жидкость,

но и навязывает графитным включениям определенный вид и внутреннее строение, так как кинетические и топологические закономерности роста графита в данном случае определяются главным образом процессами, происходящими в аустенитной оболочке колонии.

Включения графита, выросшие в аустенитных оболочках, имеют, как правило, форму полиэдров (рис. 80, *a*). Это отличает их от имеющих совершенную сферическую форму сферо-

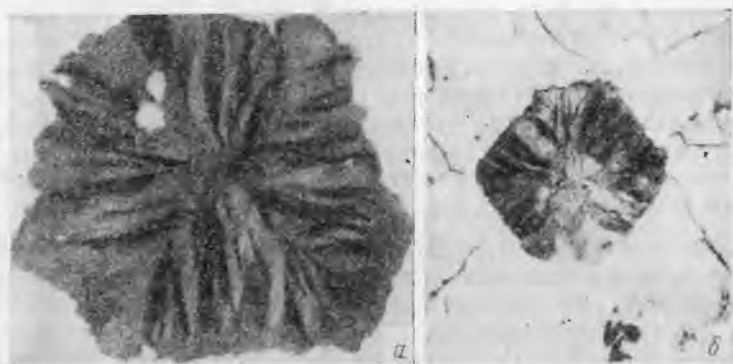


Рис. 80. Ограниченная форма сечения графитных сферокристаллов, образовавшихся при кристаллизации серого (*a* — не травлено, $\times 800$) и графитизации белого магниевого чугуна (*b* — травление пикратом натрия, $\times 300$)

кристаллов первичного графита (см. рис. 57, *a*) и, напротив, сближает с ограниченными включениями, формирующимися при графитизирующем отжиге белого чугуна (рис. 80, *b*). В последнем случае легко устанавливается взаимосвязь между огранкой включения и зернистой структурой окружающей матрицы, выявляемой пограничной сеткой вторичного цементита.

Аустенитная матрица колонии характеризуется субзеренной структурой, складывающейся во время срастания дендритных ветвей и полигонизационных процессов, идущих при высоких температурах [205]. Сопоставление этой структуры с формой графитного включения показывает, что его огранка навязана строением оболочки. При переходе от одного участка оболочки к другому плоскость огранки меняется. То, что аустенитная матрица имеет в контакте с графитом не сферическую поверхность, а ограниченную, является естественным: огранка приводит к снижению поверхностной энергии на границе А/Г. По этой же причине огранка должна возникать и в том случае, если в монокристалльной аустенитной матрице субзеренная структура отсутствует.

Включения графита, растущие в аустените, имеют секториальное внутреннее строение. В отличие от сферокристаллов

первичного графита они, как правило, не обладают сферической симметрией. Радиальные кристаллы, составляющие включение, расположены параллельно в пределах каждого сектора, опирающегося на грань включения (рис. 80, а). Однообразная ориентация кристаллитов в пределах секторов подтверждается их одновременным затемнением или посветлением при вращении плоскости поляризации падающего пучка света [226].

Из этих данных следует, что в процессе роста колоний абнормальной эвтектики осуществляется ориентированная кристаллизация графита по отношению к аустениту. Такой вывод согласуется с отмеченной ранее возможностью образования сопряженного кристаллографического комплекса между решетками графита и аустенита и с фактами ориентированной кристаллизации графита, установленными при исследовании структуры вторичного графита [358, 481] и графита, выделяющегося на поверхности железоуглеродистых сплавов при отжиге в вакууме [102, 162, 226].

В заключение следует отметить, что графитные включения, выросшие в аустенитных оболочках, могут иметь и неравноосную форму. Это связано с двумя обстоятельствами. Возможность образования колоний абнормального типа определяется отношением линейных скоростей кристаллизации графита и аустенита. В том случае, когда это отношение велико, графит все время поддерживает контакт с жидкой фазой и происходит нормальная эвтектическая кристаллизация. При малой величине отношения сплошные аустенитные оболочки образуются на первых же этапах роста колоний и формируются равноосные включения. Возможен и промежуточный вариант, когда отношение таково, что замыкание аустенитной оболочки происходит лишь через некоторое время. В течение этого периода графит соприкасается с жидкой фазой и может расти в виде пластинок, розеток и других форм, описанных ранее. В дальнейшем, когда возникает сплошная аустенитная оболочка, происходит утолщение графита на всех участках поверхности А/Г. Таким путем формируются включения червеобразного, узелкового и других разновидностей вермикулярного графита, классифицируемого различным образом [89, 380, 77, 97, 217].

Пример вермикулярного графита в магниевом чугуна показан на рис. 81. Указанное отношение регулируют присадкой модификаторов, изменяющих характер роста и линейную скорость кристаллизации графита. Однако его можно изменить и увеличением переохлаждения, благодаря чему увеличивается линейная скорость кристаллизации аустенита.

Второе обстоятельство связано со структурой и химической неоднородностью аустенитной оболочки колоний, вследствие которой приток вакансий и атомов углерода к поверхности А/Г может быть неравномерным.

Эвтектическая кристаллизация доэвтектических чугунов имеет свои особенности. В этом случае эвтектическому превращению предшествует кристаллизация первичного аустенита. Выделение аустенита сопровождается обогащением жидкой фазы углеродом. При медленном охлаждении изменение состояния жидкости описывается движением ее фигуративной точки по линии ликвидуса aC' (рис. 82). При эвтектической температуре

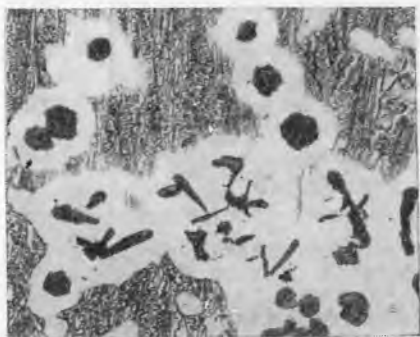


Рис. 81. Различная форма графитных включений в магниевом чугуне. Травление пикратом натрия, $\times 200$

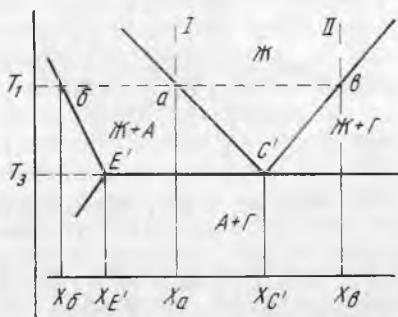


Рис. 82. Участок диаграммы состояния Fe—C

жидкий раствор приобретает эвтектический состав, становясь насыщенным железом и углеродом. Однако графит еще не зарождается и при дальнейшем охлаждении продолжается кристаллизация аустенита, а жидкий раствор пересыщается углеродом. Изменение состава аустенита в интервале $T_1 - T_3$ описывается отрезком $X_\delta - X_{E'}$. В жидкости, пересыщенной углеродом, рано или поздно начинает формироваться графит. С этого момента и начинается эвтектическое превращение. Механизм его в доэвтектическом и эвтектическом чугунах одинаков: создается фронт одновременной и совместной кристаллизации аустенита и графита. Поверхность дендритов первичного аустенита может служить дополнительным фронтом кристаллизации аустенита.

При формировании первичного аустенита происходит перераспределение примесей; окружающий его расплав обогащается не только углеродом, но и примесями, в том числе повышающими термодинамическую активность углерода. Эти обстоятельства играют особую роль при абнормальной кристаллизации.

Шаровидные включения графита обычно формируются в междуветвях аустенитного дендрита, вблизи от поверхности $A/\text{Ж}$, и образование оболочек эвтектического аустенита происходит вследствие разрастания дендритных ветвей. Часто образуются цепочки включений, располагающиеся вдоль междуветвий дендрита. Если эти включения зародились недалеко

друг от друга, то, разрастаясь в аустените, они могут прийти в контакт, в результате чего получаются двойные, тройные и более сложные включения. Иногда это принимается как доказательство роста графита в жидкости без аустенитных оболочек. Предполагается, что включения во всех случаях приходят в контакт, находясь еще в жидкости. Микроскопические исследования образцов чугуна, закаленных на разных этапах эвтек-

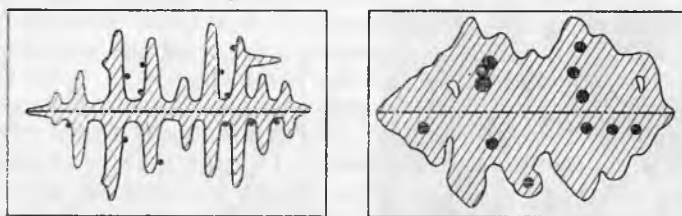


Рис. 83. Схема формирования цепочек включений шаровидного графита

тического превращения, этого не подтвердили. Общая схема формирования включений подобного типа представлена на рис. 83. Нетрудно представить такое сечение изображаемого микроучастка, на котором включения графита будут казаться расположенными в осевых зонах дендритов. Фиксация подобных разрезов привела к появлению ошибочных представлений о том, что шаровидный графит образуется после завершения затвердевания чугуна, в осевых зонах дендритов аустенита, сильно пересыщенного углеродом [507].

Структура аустенитно-графитных эвтектических агрегатов с пластинчатым графитом, образующихся в доэвтектических чугунах, подобна описанной ранее. При медленном охлаждении формируются колонии с мало разветвленным графитом. При ускоренном охлаждении они приобретают более правильную сферическую форму и тонкое строение. В этом случае ответвления графитного скелета колонии значительно тоньше и короче.

В чугунах с малым количеством первичного аустенита эвтектические колонии легко выявляются по скоплению примесей, обнаруживаемых на их границах. Дендриты же аустенита располагаются в аустенитной матрице колоний случайным образом. Часто из-за срастания избыточного и эвтектического аустенита дендриты с трудом выявляются при микроанализе — особенно в том случае, когда графитные скелеты колоний мало разветвлены.

В низкоуглеродистых чугунах, в которых к началу эвтектического превращения выделяется много аустенита, эвтектический распад происходит лишь в небольших, иногда разобщенных участках жидкой фазы. В результате затвердевания этих жидких прослоек графит оказывается расположенным между ветвями аустенита. Особенно ясно это наблюдается при эвтек-

тическом распаде в условиях значительного переохлаждения, когда тонкоразветвленные графитные скелеты колоний очерчивают контуры дендритных ветвей.

Существенное влияние на кристаллизацию графита в низкоуглеродистых чугунах оказывает их склонность к рассредоточенной усадке. В этих чугунах среди многочисленных междендритных участков жидкой фазы в конце затвердевания обнаруживаются и такие, которые утрачивают связь с другими участками жидкости. Проход к ним жидкости через узкие каналы становится затруднительным и они кристаллизуются изолированно. В результате здесь образуются усадочные микропоры. Такие нарушения сплошности играют большую роль в конце и после затвердевания. Графит, выделяющийся из аустенита при охлаждении, заполняет поры и наследует их форму.

Эвтектическая кристаллизация заэвтектических чугунов начинается после того, как в интервале температур T_1T_2 (см. рис. 82) выделится первичный графит и жидкость приобретает эвтектический состав. Эвтектический аустенит зарождается на поверхности включений как первичного графита, так и эвтектического, образующегося при температурах ниже T_2 . Место же зарождения и роста эвтектического графита, его расположение по отношению к первичному зависит от условий и от типа эвтектической кристаллизации.

При нормальной кристаллизации обычный порядок выделения эвтектических фаз сводится к тому, что аустенит зарождается и растет на розетках первичного графита. Вскоре пластинки графита (розетки) оказываются изолированными от жидкости, за исключением их кромок. Небольшая доля эвтектического графита успевает отложиться на поверхности первичного, затем в результате диффузии углерода и вакансий через аустенитную оболочку происходит утолщение пластин. Это утолщение также невелико. Основной объем эвтектического графита кристаллизуется совместно с аустенитом независимо от включений первичного графита. Эвтектическая кристаллизация может начинаться на розетках первичного графита. Такой случай показан на рис. 41 — кромка верхней ветви первичной розетки разветвляется, давая начало колонии. Возможно также зарождение колоний вне связи с первичным графитом, тогда он легко отличается от эвтектического. Когда же переохлаждение расплава мало, эвтектический графит и аустенит выделяются в основном на поверхности включений первичного графита и отличить такой чугун от эвтектического или слегка доэвтектического трудно.

При аномальной кристаллизации эвтектический аустенит также растет на поверхности первичных сферокристаллов графита, образуя сплошную оболочку. Эвтектический же графит, в силу особенностей аномальной кристаллизации, растет внутри аустенита — как на первичных сферокристаллах, так и

в составе колоний, возникших на зародышах эвтектического происхождения. Поэтому включения первичного графита оказываются окруженными более или менее толстой оболочкой эвтектического. Так как выявить двухслойное строение графитных включений при микроанализе затруднительно, то заэвтек-

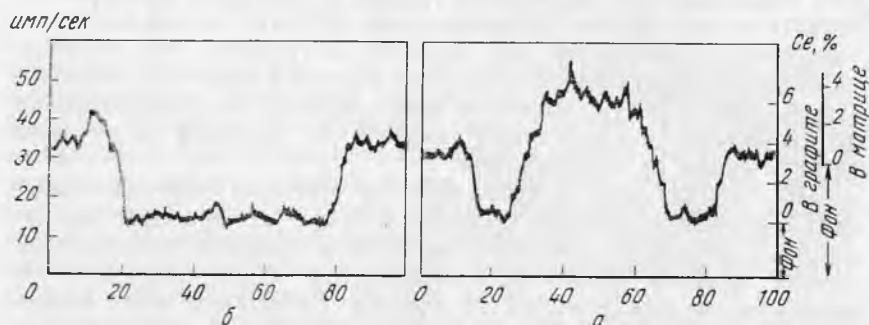


Рис. 84. Шаровидные включения графита и диаграммы распределения церия в графите заэвтектического (а) и доэвтектического (б) чугунов

тический чугун с шаровидным графитом трудно отличим по структуре от эвтектического чугуна.

Для разделения эвтектического и первичного графита в шаровидных включениях можно применить локальный рентгено-спектральный микроанализ [249]. Поскольку первичный графит растет, в отличие от эвтектического, в контакте с жидкостью, он в большем количестве адсорбирует примеси. На рис. 84, а приведено сечение шаровидного включения заэвтектического цериевого чугуна, подвергнутое электронному зондированию. Темный след зонда пересекает сечение по горизонтали. Ширина концентрационного пика на диаграмме распределения церия совпадает с диаметром первичного сферокристалла. Последний определим микроскопически, благодаря несколько более светлой окраске. Последовательная сошлифовка такого включения, сопровождаемая электронным зондированием каждого разреза, показывает, что по мере уменьшения диаметра внутреннего ядра сокращается ширина концентрационного пика на диа-

грамме распределения [249]. При полном сполировании внутреннего ядра, так же как и при зондировании включений графита в доэвтектическом чугуна (рис. 84, б), количество церия на установке МАР-1 не выявляется — концентрационные пики на диаграммах распределения отсутствуют.

В работах [163—165] предполагается, что равноосная форма включений эвтектического графита в чугунах, модифицированных магнием или церием, обусловлена диффузией модификатора через аустенитную оболочку и адсорбцией его на графите, благодаря чему нивелируется скорость роста граней графитного кристаллита. Однако отсутствие модификатора в эвтектическом графите, неоднократно подтвержденное электронным зондированием включений [249, 440, 158, 159, 48 с. 91], свидетельствует о том, что равноосная форма включений эвтектического графита в основном связана с закономерностями диффузионных процессов в аустенитной оболочке колоний.

11. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Промышленные чугуны всегда содержат различные примеси. При оценке их роли в процессе кристаллизации чугуна основное внимание обычно уделяют влиянию на отбеливаемость отливок. Этот вопрос рассматривается ниже. Здесь же обсуждается влияние примесей на первичную структуру серого чугуна.

Многие примеси (Mn, Si, Ni, Cu и др.) при кристаллизации чугуна растворяются в аустените, изменяя его физико-химические свойства, область существования, характер и кинетику распада. Такие примеси, как фосфор, сера, азот, в аустените растворяются плохо. При кристаллизации они ликвируют, концентрируясь в остающейся жидкости. Когда их концентрация в жидкости становится большой, они с железом или другими примесями образуют соединения: фосфиды, сульфиды, нитриды. Некоторые примеси образуют тугоплавкие соединения (карбонитриды титана и ванадия, тугоплавкие сульфиды и др.), выделяющиеся до начала кристаллизации чугуна. Растворяющиеся в кристаллах аустенита примеси распределяются в них обычно неравномерно. Они концентрируются в участках аустенита, которые выделяются из жидкости в начале или в конце кристаллизации. В первом случае по мере выделения аустенита остающаяся жидкость обедняется растворенной примесью, а во втором — обогащается ею.

О характере микроликвации примеси M при кристаллизации чугуна можно судить по виду тройной диаграммы $Fe-C-M$ и ее горизонтальных разрезов. Если тройная диаграмма неизвестна, то характер и степень микроликвации можно установить только экспериментально.

Рассмотрим более подробно влияние некоторых примесей на кристаллизацию и структуру серого чугуна.

Кремний в значительных количествах содержится практически во всех чугунах. Он повышает активность углерода в жидком растворе и в аустените и способствует выделению графита при кристаллизации чугуна и при распаде аустенита. Из-за повышения степени эвтектичности чугуна при добавке кремния в случае медленной кристаллизации выделяется более грубый графит, чем в бескремнистом чугуне. В чугунах с по-

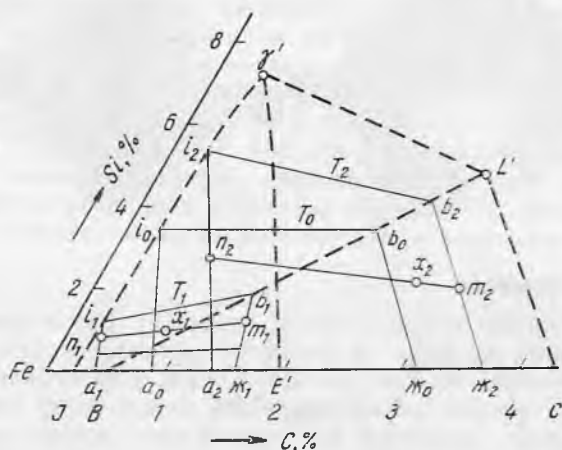


Рис. 85. Изотермические разрезы и коноды $A-J$ при $T_1 > T_0 > T_2$ диаграммы Fe—C—Si

вышенным содержанием кремния графит кристаллизуется и при больших скоростях охлаждения, образуется аустенитно-графитная эвтектика с сильно разветвленным графитом.

Микроскопическая картина кристаллизации серого кремнистого чугуна не отличается от кристаллизации Fe—C-чугуна. В доэвтектическом чугуне из жидкости вначале выделяются дендриты первичного аустенита, а когда остающаяся жидкость приобретает эвтектический состав и переохлаждается ниже верхней границы эвтектического интервала, становится возможной эвтектическая кристаллизация $J \rightarrow A + \Gamma$. Состав выделяющихся кристаллов аустенита и остающейся жидкости при очень медленном охлаждении можно определить, пользуясь горизонтальными разрезами тройной диаграммы Fe—C—Si.

Согласно уточненной диаграмме стабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов в области двухфазного состояния аустенит+жидкость при температурах выше T'_0 (см. п. 4) наклон конод $A-J$ положительный и концентрация кремния в аустените меньше, чем в сосуществующей с ним жидкости. Например, сплав x_1 (рис. 85) при температуре $T_1 > T'_0$ состоит из кристаллов аустенита состава n_1 и жидкости состава m_1 . Ниже T'_0 наклон конод $A-J$ отрицательный — концентрация

кремния в аустените больше, чем в сосуществующей с ним жидкости. Так, в сплаве x_2 при температуре $T_2 < T_0'$ равновесно сосуществуют аустенит состава n_2 и жидкость состава m_2 . С понижением температуры сплава конода nm слегка поворачивается по часовой стрелке, а точка n перемещается в сторону обогащения аустенита углеродом. При эвтектической температуре T_3 (верхней границе эвтектического интервала) фигура-

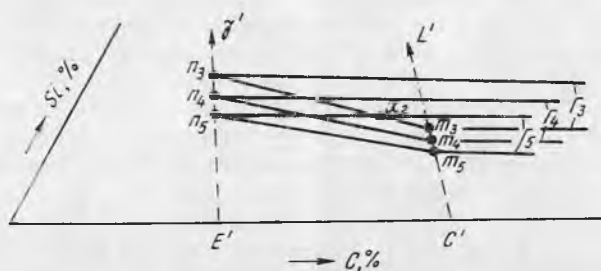


Рис. 86. Конодные треугольники $nm\Gamma$ эвтектического равновесия $A + \Gamma + Ж$ при температурах $T_3 > T_4 > T_5$

тивная точка аустенита попадает (рис. 86) на линию $\gamma'E'$ (точка n_3), а точка жидкости — на линию $L'C'$ (точка m_3). В высокоуглеродистых чугунах (точнее в чугунах, расположенных близко к эвтектической линии $L'C'$) интервал между температурой ликвидуса и верхней границей эвтектического интервала мал и изменение положения коноды nm в этом интервале такое, что разница в концентрации кремния в первых и последних участках первичного аустенита незначительна. Поэтому, если чугун x_2 в интервале T_2T_3 (см. рис. 85) охлаждался и не очень медленно, в дендритных ветвях первичного аустенита не создается заметной микронеоднородности по кремнию. По всему сечению ветви концентрация кремния почти одинакова и выше, чем в исходном сплаве и в оставшейся эвтектической жидкости. По углероду неоднородность быстро выравнивается благодаря большой скорости его диффузии.

При эвтектической температуре T_3 в сплаве x_2 возможно и трехфазное равновесие $A + Ж + \Gamma$, описываемое конодным треугольником $n_3m_3\Gamma_3$. Уже при небольшом понижении температуры фигуративная точка сплава состава x_2 попадает внутрь конодного треугольника $nm\Gamma$, равновесным становится трехфазное состояние $A + Ж + \Gamma$ и в сплаве возможна эвтектическая кристаллизация $Ж \rightarrow A + \Gamma$. По достижении равновесия при температуре T_4 сплав состоит из аустенита состава n_4 , жидкости состава m_4 и графита. Эвтектическая кристаллизация заканчивается при температуре T_5 , при которой конода $n_5\Gamma_5$ аустенит — графит пройдет через точку x_2 . Последние участки эвтектической жидкости имели состав m_5 , а весь обра-

зовавшийся аустенит имеет состав n_5 . Интервал $T_3—T_5$ — температурный интервал эвтектического равновесия. Как видим, по мере охлаждения сплава в интервале эвтектического равновесия состав аустенита изменяется по линии $\gamma'E'$ в сторону точки E' , а состав жидкости по линии $L'C'$ в сторону точки C' , т. е. и аустенит и жидкость обедняются кремнием и обогащаются углеродом.

Если чугун при эвтектической кристаллизации охлаждается не очень медленно, то состав выделяющегося аустенита не успевает выравниваться и в нем наблюдается внутрикристаллическая неоднородность: аустенит, выделившийся вначале, т. е. в центрах эвтектических колоний и около пластин графита, богат кремнием, чем аустенит, образовавшийся позже — вдали от пластин графита и на периферии эвтектических колоний.

Таким образом, исходя из диаграммы $Fe—C—Si$, можно ожидать, что в чугунах, близких к эвтектическим, при не очень медленном затвердевании создается внутрикристаллическая неоднородность аустенита по кремнию: в дендритных ветвях и центральных участках эвтектических колоний концентрация кремния повышена, а в периферийных участках колоний — понижена. Или иначе: концентрация кремния большая в тех участках аустенита, которые раньше выделяются из жидкости, и наименьшая в аустените, кристаллизующемся в последнюю очередь. Так как кремний уменьшает растворимость углерода в аустените (при эвтектической температуре она определяется линией $E'\gamma'$), то неоднородный по кремнию аустенит будет неоднородным и по углероду: в высококремнистых участках концентрация углерода меньше, чем в малокремнистых.

Микроликвация кремния хорошо выявляется при горячем травлении микрошлифа пикратом натрия [403, 479; 265, с. 15; 191]: высококремнистые участки матрицы (феррит, перлит, мартенсит) окрашиваются в темно-коричневый цвет, а малокремнистые остаются светлыми. Если матрица состоит из нескольких структурных составляющих, то при одинаковой концентрации кремния наиболее быстро окрашивается в темный цвет мартенсит, медленно — перлит и еще медленнее — феррит.

На рис. 87 показана макроструктура шлифа медленно охлажденного чугуна с 3,80% С и 1,82% Si при травлении азотной кислотой и пикратом натрия. Матрица чугуна в основном ферритная, только на границах эвтектических колоний имеется немного перлита.

При травлении пикратом натрия дендриты бывшего аустенита и центральные участки эвтектических колоний окрасились в темный цвет, а периферийные участки колоний остались светлыми (несмотря на то, что здесь имеется перлит). В медленно кристаллизовавшихся чугунах выявляются крупные аустенито-графитные ветви, которые первыми вырастают в эвтектиче-

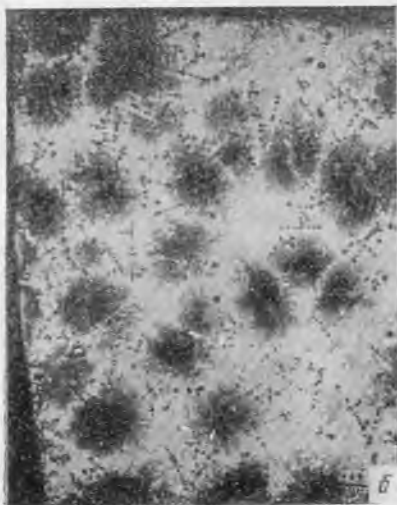
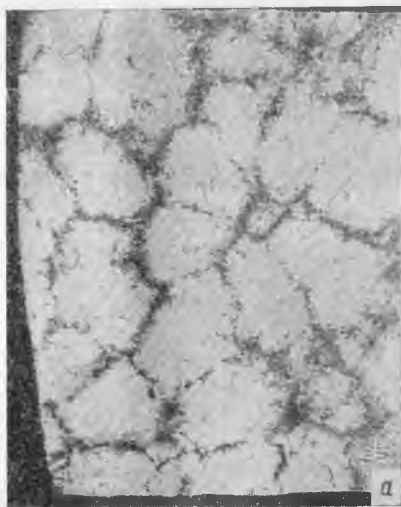


Рис. 87. Макроструктура шлифа серого чугуна при травлении HNO_3 (а) пикратом натрия (б), $\times 3$

скую жидкость (рис. 88). В аустените, образующемся около пластин графита, как и в дендритных ветвях первичного аустенита, концентрация кремния повышена. Она больше, чем в светлотравящихся участках вдали от пластин графита и на периферии колоний.

Такой же характер ликвации кремния наблюдается и в быстро охлаждавшихся при кристаллизации высокоуглеродистых промышленных чугунах и в чистых $\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ -сплавах (рис. 89). Благодаря ликвации кремния травлением пикратом натрия выявляются дендриты бывшего аустенита и границы эвтектических колоний в чугунах и с ферритной и с перлитной матрицей.

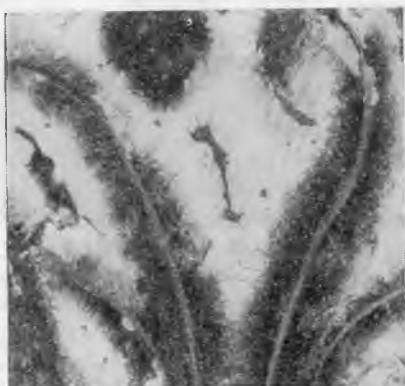


Рис. 88. Ликвация кремния в эвтектическом аустените. Травление пикратом натрия, $\times 300$

В серых чугунах с шаровидным графитом концентрация кремния повышена в дендритных ветвях и около сферокристаллов графита [265, с. 15]. Последнее связано с рассмотренным ранее механизмом абнормальной эвтектической кристаллизации этого чугуна — с образованием аустенитных оболочек вокруг включений графита. Отмеченная в работе [206] повышен-

ная микротвердость феррита около сферокристаллов графита объясняется, очевидно, не давлением графита на матрицу, а большей концентрацией здесь кремния, который, как известно, повышает твердость феррита.

Попытка использовать метод микротвердости для определения степени ликвации кремния в чугунах с пластинчатым графитом не дала удовлетворительных результатов [175] в связи

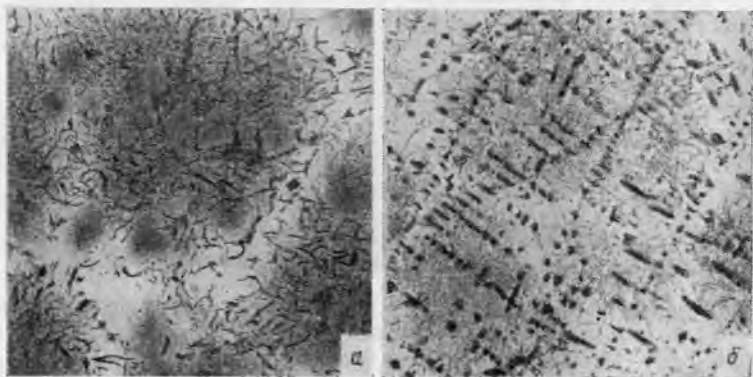


Рис. 89. Неоднородность по кремнию первичного и эвтектического аустенита в быстроохлажденных чугунах:

а — изложница, участок около бандажа, $\times 200$; б — отливка диаметром 20 мм, $\times 50$

с большим разбросом величин микротвердости и ферритной и перлитной матриц эвтектических колоний. Объясняется это прежде всего подкладочным влиянием разветвленного графита. Для перлитной матрицы метод микротвердости неприменим еще и потому, что в участках высококремнистого перлита меньше цементита, поэтому микротвердость высококремнистых участков может быть даже меньше, чем малокремнистых.

Метод локального спектрального анализа также не дает удовлетворительных результатов, особенно в случае доэвтектических чугунов и чугунов с шаровидным графитом, так как кратер обыскиваемого участка одновременно захватывает несколько областей с высокой и низкой концентрацией кремния.

Наиболее надежные количественные данные о микроликвации кремния в чугунах получены с помощью рентгеноспектрального микроанализатора [188, 313]. В исследуемых образцах ликвация кремния выявлялась травлением пикратом натрия. На рис. 90 показаны два участка чугуна с 3,92% С и 1,83% Si, подвергавшихся электронному зондированию, и кривые распределения в них кремния. Измерения показали, что в дендритных ветвях и около крупных пластин графита 2,3—2,5% Si, тогда как между ветвями и вдали от пластин графита 1,35—

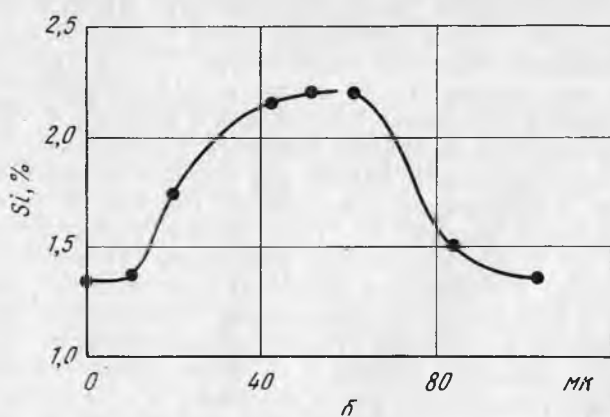
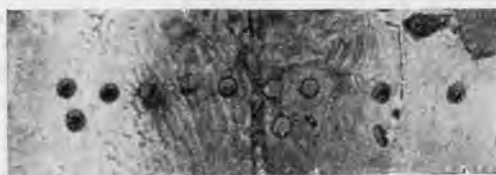
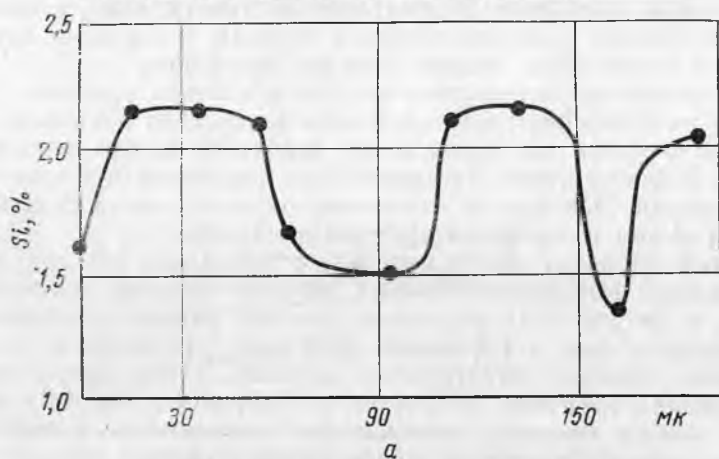


Рис. 90. Распределение кремния:
 а — в дендритных ветвях и в эвтектике; б — около пластины графита

1,40% Si (при средней его концентрации 1,6—1,8%). На границах колоний концентрация кремния уменьшается до 1,0—1,1%. В промышленных медленно охлаждавшихся при кристаллизации чугунах с 1,5—1,8% Si наименьшая концентрация кремния (0,7—0,8%) наблюдалась на границах колоний около фосфидной эвтектики. В рассматриваемых высокоуглеродистых чугунах концентрация кремния по сечению дендритной ветви практически постоянна. В дендритах аустенита, выделяющихся в эвтектических и заэвтектических чугунах, в середине ветвей кремния может быть больше, чем на периферии.

Исследования количественного распределения кремния с помощью рентгеноспектрального микроанализатора показали, что окраска феррита или перлита при травлении шлифа пикратом натрия является очень чувствительным индикатором концентрации кремния. Поэтому по изменению окраски можно судить об относительном содержании кремния в матрице.

Таким образом, экспериментально доказано, что при кристаллизации высокоуглеродистых чугунов кремний концентрируется в тех участках аустенита, которые раньше выделяются из жидкости, т. е. в дендритах первичного аустенита и в центральных участках эвтектических колоний. Такая микроликвация названа обратной, в отличие от обычной (прямой) ликвации, когда примесь, понижающая температуру плавления сплава, концентрируется в периферийных участках дендритных ветвей и колоний. Обратная микроликвация кремния в эвтектических аустенитно-графитных колониях наблюдается во всех серых чугунах от малоуглеродистых сильно доэвтектических до высокоуглеродистых заэвтектических. Повышенная концентрация кремния в сердцевинах дендритных ветвей наблюдается в чугунах, содержащих свыше 2,8—3,0% С.

Рассмотрим теперь, пользуясь диаграммой Fe—C—Si [172, 174], кристаллизацию малоуглеродистого кремнистого чугуна m_1 (рис. 91). Точка ликвидуса этого чугуна лежит на изотерме ликвидуса $ж_2b_2$ при температуре $T_2 > T'_0$. При этой температуре все коноды $A - Ж$ области $a_2i_2b_2ж_2$ имеют положительный наклон. Например, для сплава x конодой $A - Ж$ является конода nm . Концентрация кремния в аустените состава n меньше, чем в исходном сплаве и в сосуществующей жидкости состава m . В равновесии с жидкостью состава m_1 может находиться аустенит состава n_1 . При малом переохлаждении из расплава m_1 будут выделяться кристаллы аустенита состава, близкого к n_1 . Остающаяся жидкость при этом обогащается и кремнием и углеродом. С понижением температуры конода nm поворачивается по часовой стрелке, левый конец ее поднимается вверх и смещается вправо, т. е. вновь образующиеся слои кристаллов аустенита богаче и кремнием и углеродом, чем ранее выделившиеся.

Если охлаждение медленное или изотермические выдержки

ного и эвтектического) изменяется по линии n_4E' , а состав жидкости — по линии m_4C' .

При ускоренном охлаждении состав аустенита и остающейся жидкости уже нельзя определить, пользуясь диаграммой равновесного состояния, но характер изменения состава аустенита по мере понижения температуры остается таким же, как при медленном охлаждении. В результате в дендритах первич-

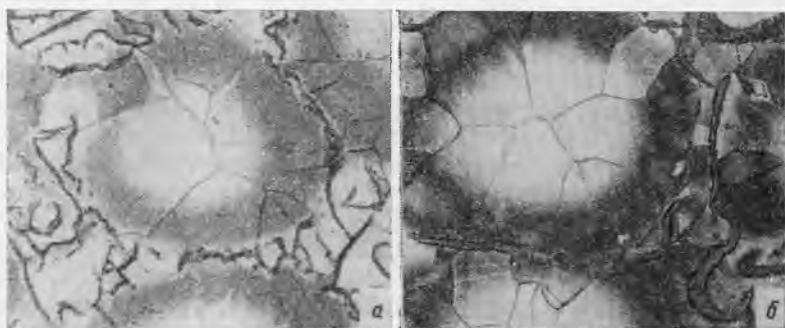


Рис. 92. Смешанная ликвация кремния в малоуглеродистом чугуने. Травление пикратом натрия, $\times 300$

ного аустенита создается прямая ликвация кремния, а в эвтектическом — обратная. Такая ликвация названа двойной, или смешанной.

Экспериментальные исследования [172, 174] подтвердили наличие смешанной ликвации в чугунах, содержащих до 2,6—3,0% С, в зависимости от концентрации кремния. На рис. 92, а показана микроструктура ферритного чугуна с 2,5% С и 2,97% Si, выявленная травлением пикратом натрия. Как видно, в сердцевине дендритной ветви и в матрице графитной эвтектики концентрация кремния ниже, чем в периферийных участках ветви, где наблюдается темнотравящееся высококремнистое кольцо. В центральных участках эвтектических колоний концентрация кремния в матрице эвтектики только немного меньше, чем в периферийных участках ветвей (рис. 92, б). При сильном травлении пикратом натрия малокремнистые сердцевинки ветвей и матрица в периферийных участках эвтектических колоний окрашивается в светло-желтый цвет, а высококремнистые периферийные участки ветвей — в синий или голубой цвет. В этом случае только цветная микрофотография передает правильную картину микроликвации кремния (рис. 93, см. стр. 128).

С помощью рентгеноспектрального микроанализатора подтверждено, что в светлотравящихся сердцевинках ветвей кремния меньше, чем на периферии. В малоуглеродистых крем-

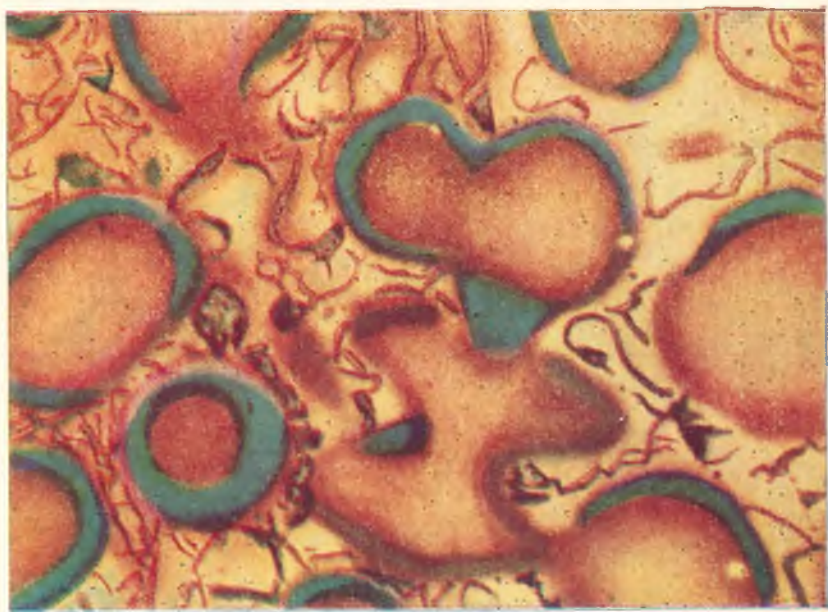


Рис. 93. Цветное травление пикратом натрия чугуна со смешанной ликвицей кремния. $\times 300$.

нистых чугунах (1,5—2,0% С) кремния в сердцевинах ветвей может быть меньше, чем в матрице графитной эвтектики даже на периферии колоний. Следует отметить, что в малоуглеродистых чугунах степень ликвации кремния в эвтектических колониях сравнительно невелика и выявлять ее труднее, чем в высокоуглеродистых чугунах.

С увеличением содержания углерода в чугуне концентрация кремния в сердцевинах ветвей повышается и при 2,8—3,0% С

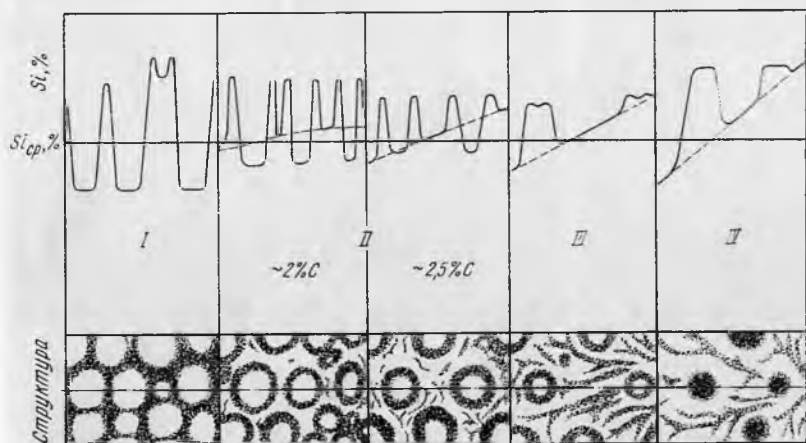


Рис. 94. Схема изменения характера и степени ликвации кремния в Fe—C—Si-сплавах с увеличением содержания углерода:

I — стали; II — малоуглеродистые чугуны; III — чугун, близкий к эвтектическому; IV — эвтектический и заэвтектический чугуны

может быть уже больше средней концентрации. В общем же концентрация кремния в дендритах первичного аустенита становится выше средней концентрации в сплаве. С этой точки зрения можно говорить уже об обратной ликвации кремния (в дендритах первичного аустенита концентрация кремния больше, чем в эвтектической жидкости). Однако в самих дендритных ветвях еще сохраняется, хотя и слабая, прямая ликвация: сердцевинные ветви несколько беднее кремнием, чем их периферийные участки. В чугунах, содержащих более 3% С, прямая ликвация в дендритных ветвях практически исчезает.

На основе полученных экспериментальных данных о ликвации кремния в чугунах и сталях [169, 58, с. 209, 172, 174, 189] на рис. 94 схематически представлено изменение характера и степени ликвации в Fe—C—Si-сплавах с изменением содержания углерода.

Фосфор содержится практически во всех промышленных чугунах. Частично он растворяется в аустените и феррите. Однако уже при небольшом содержании фосфора в чугунах образуется легкоплавкая фосфидная эвтектика.

Согласно диаграмме $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_3\text{P}$ (см. рис. 29) тройная фосфидная эвтектика образуется при содержании более 0,5—0,8% Р (в зависимости от % С). Если кристаллизуется аустенитно-графитная эвтектика, тройная фосфидная эвтектика может появиться при концентрациях более 1% Р (в сплавах выше линии $D\Gamma$ на рис. 29). Наличие кремния должно не-

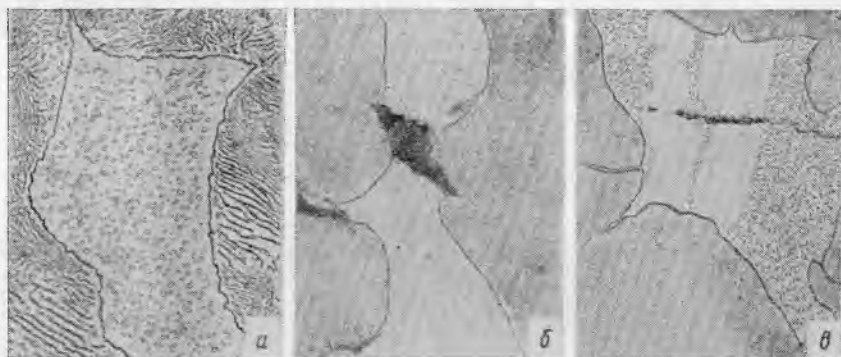


Рис. 95. Участки фосфидной эвтектики в сером чугуна. Травление HNO_3 :
а — $\times 600$; б, в — $\times 300$

сколько расширять область сплавов, в которых может кристаллизоваться тройная эвтектика (см. п. 6).

Опыты же показывают, что практически во всех медленно охлаждающихся при затвердевании серых чугунах фосфидная эвтектика образуется уже при 0,05% Р [171]. Это — результат сильной микроликвации фосфора, он концентрируется в последних участках жидкости. В быстро охлажденных чугунах, содержащих до 2—2,5% Si, фосфидная эвтектика не образуется и при 0,15% Р.

В серых чугунах, протравленных раствором азотной кислоты, фосфидная эвтектика состоит из светлотравящейся матрицы и мелких точечных включений (рис. 95, а). Включения обычно представляют собой феррит, образовавшийся из аустенита тройной эвтектики при эвтектоидном распаде. Иногда в контакте с фосфидной эвтектикой располагаются пластины графита (рис. 95, б), чаще же в фосфидной эвтектике наблюдаются крупные пластины цементита (рис. 95, в), нередко их кромки выступают в аустенит за пределы фосфидной эвтектики. Раньше эвтектику с пластинами цементита считали тройной фосфидной эвтектикой, а эвтектику без таких пластин принимали за двойную $A+\text{Fe}_3\text{P}$ [87, 262]. Такое же представление отражено и в ГОСТ 3443—57, различающем двойную фосфидную эвтектику Fc1 (без пластин цементита) и тройную Fc2 (с пластинами цементита). Ошибочность такого представления показана в работах [171, 192]. Кристаллизация двойной эвтектики

$A + Fe_3P$ возможна только в сплавах, расположенных левее коноды DE (см. рис. 29), т. е. в сталях. При кристаллизации аустенита жидкость обогащается фосфором, и когда ее фигуративная точка попадает на эвтектическую линию U_1E , становится возможной кристаллизация двойной эвтектики $A + Fe_3P$.

В чугунах как доэвтектических (x_1), так и заэвтектических (x_2) при выделении первичной фазы (аустенита, цемента, графита) фигуративная точка остающейся жидкости попа-

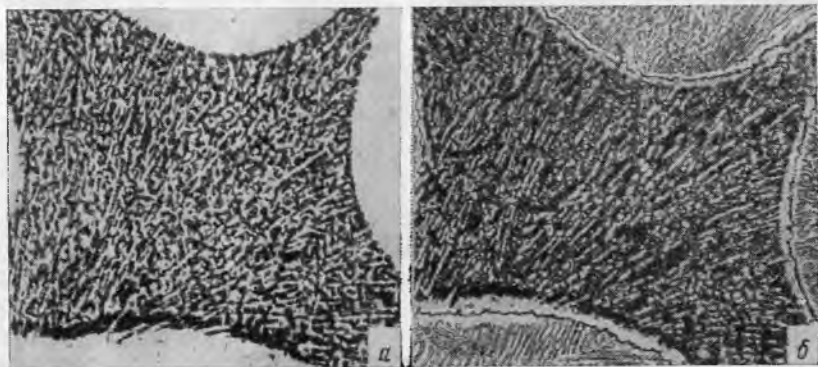


Рис. 96. Участок фосфидной эвтектики при травлении:
а — реактивом Мураками; б — при двойном травлении, $\times 500$

дает на эвтектическую линию e_1E . При дальнейшем охлаждении кристаллизуется двойная эвтектика $A + \Gamma$ или $A + Ц$, состав жидкости изменяется по линии e_1E в направлении точки E тройной эвтектики. Следовательно, в чугунах возможна кристаллизация только тройной фосфидной эвтектики аустенит + фосфид + цементит или аустенит + фосфид + графит. В чугунах, содержащих до 2% Si, даже при медленном охлаждении кристаллизуется тройная эвтектика аустенит + фосфид + цементит.

Наличие в фосфидной эвтектике крупных пластин цемента объясняется следующим. Если к концу затвердевания участки жидкости оказываются изолированными аустенитом от графита, распад $Ж \rightarrow A + \Gamma$ становится затрудненным; затруднено, собственно, выделение только графита, так как аустенит продолжает кристаллизоваться. Жидкость сильно пересыщается углеродом и, если ее переохлаждение велико, зарождаются и растут крупные кристаллы цемента; при этом может выделяться и аустенит. Таким образом, крупные пластины цемента образуются фактически в результате распада $Ж \rightarrow A + Ц$ в условиях, когда аустенит выделяется не совместно с цементитом, а наслаивается на кристаллах аустенита, прилегающих

к жидкости. Жидкость при этом, по-видимому, сильнее обедняется углеродом, чем при выделении графита. Это проявляется в том, что количество цементита в тройной эвтектике оказывается меньшим [192].

Три фазы фосфидной эвтектики можно выявить разными способами травления [191, 13]. На рис. 96 показан один и тот же участок точечной фосфидной эвтектики при травлении этого участка реактивом Мураками и при двойном травлении (вначале реактивом Мураками, а затем азотной кислотой). Реактив Мураками окрашивает в темный цвет фосфид, а цементит и феррит остаются светлыми. При двойном травлении выявляются все три фазы. Количество цементита и особенно феррита значительно меньше, чем фосфида и на шлифе они имеют вид включений в непрерывной фосфидной матрице (рис. 97). В тройной фосфидной эвтектике с крупными пластинами цементита количество цементита заметно меньше, чем

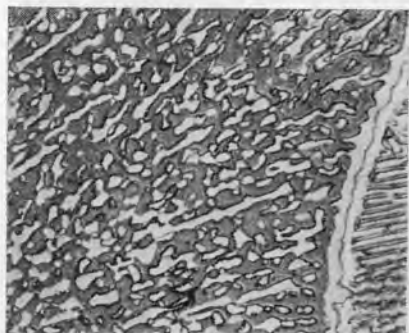


Рис. 97. Структура тройной фосфидной эвтектики при травлении реактивом Мураками и HNO_3 , $\times 1500$

в эвтектике без пластин. Это можно объяснить тем, что часть цементита тройной эвтектики выделяется на «избыточном» цементите.

Пространственно, по-видимому, и цементитные и аустенитные участки эвтектики непрерывно связаны между собой. Связь цементитных участков иногда хорошо видна и на шлифах, протравленных реактивом Мураками (рис. 98, а). Фосфид составляет решетчатый скелет, в котором цементит часто имеет вид игл или пластин. Что это действительно пластины, видно на рис. 98, б. Такая структура эвтектики говорит о том, что при ее кристаллизации ведущую роль играет фосфид, он первым вырастает в жидкость, а цементит и аустенит следуют за ним, может быть, несколько нарушая его свободный рост. В некоторых участках эвтектики решетчатая структура фосфида не наблюдается [192].

Участки точечной эвтектики, как правило, имеют цементитный ободок (см. рис. 96, б и 97). Образуется он частично в результате наслоения на эвтектическом цементите вторичного цементита, выделяющегося из прилегающего аустенита, а частично при эвтектоидном распаде аустенита и после него в результате коалесценции прилегающего перлитного цементита. С этим связано наличие тонкой прослойки феррита между цементитным ободком и перлитом. С увеличением скорости

охлаждения цементитный ободок и ферритная прослойка утоньшаются и могут не образоваться.

В чугунах с повышенным содержанием кремния и из сильно обогащенной фосфором жидкости легко выделяется графит. Поэтому при кристаллизации жидкости состава *E* (см. рис. 29) может выделяться фосфид, аустенит и графит. Графит наслаивается на расположенных вблизи ранее образовавшихся вклю-

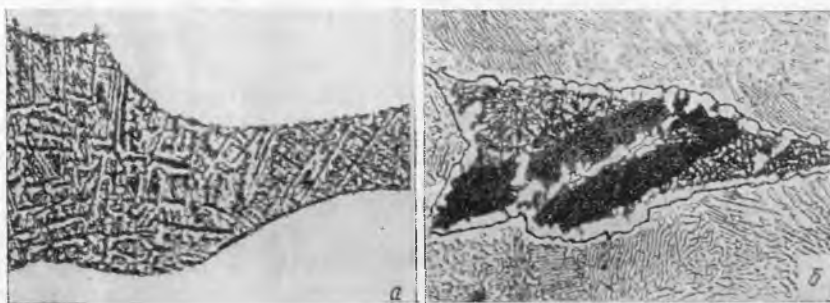


Рис. 98. Решетка (а) и пластины (б) фосфидного скелета тройной эвтектики:

а — реактив Мураками; б — двойное, $\times 500$

чениях графита, а фосфидная эвтектика состоит из фосфида и аустенита. Такую эвтектику обычно называют псевдобинарной.

Кремний усиливает ликвацию фосфора и фосфидная эвтектика появляется при меньшем содержании фосфора в чугуне. В эвтектических чугунах фосфидная эвтектика располагается в основном на границах эвтектических $A + \Gamma$ колоний. Благодаря этому эвтектическое зерно отчетливо выявляется травлением реактивом Стэда. В медленно кристаллизовавшихся чугунах участки фосфидной эвтектики могут встречаться и вблизи центра $A + \Gamma$ колонии благодаря тому, что при ее формировании крупные аустенитно-графитные ветви проникают глубоко в жидкость и участки сильно обогащенной фосфором жидкости могут оказаться в середине колонии. Более равномерно фосфидная эвтектика распределена в доэвтектических чугунах. Она расположена между ветвями дендритов по всему сечению колонии. Эвтектическое зерно при травлении реактивом Стэда в этом случае выявляется плохо.

С помощью рентгеноспектрального микроанализатора установлено [184], что в серых чугунах в дендритных ветвях и в эвтектическом аустените вдали от фосфидной эвтектики концентрация фосфора мала. На удалении ~ 100 мк от фосфидной эвтектики концентрация начинает заметно увеличиваться и на расстоянии 2—5 мк достигает $\sim 0,3\%$ Р (рис. 99). В чугуне

с 0,07—0,12% Р концентрация кремния с приближением к фосфидной эвтектике уменьшается до 0,7—0,8% при содержании в чугуне 1,6—1,8% Si. Следовательно, в сером медленно охлаждаемом чугуне почти весь фосфор сосредоточен в фосфидной эвтектике и небольшом слое (50—100 мк) матрицы около нее. Согласно ГОСТ 3443—57 фосфидную эвтектику определяют по

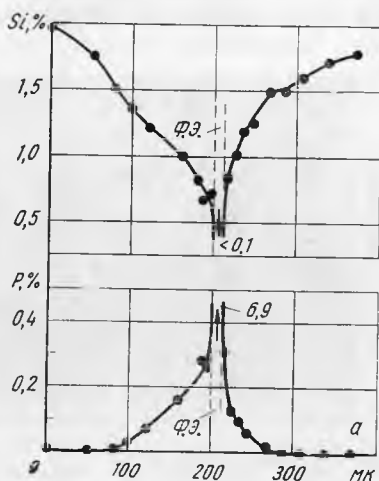


Рис. 99. Распределение фосфора и кремния около фосфидной эвтектики (а) и микроструктура (б) зондированного участка

количеству и характеру распределения пятью баллами (табл. 8).

Сера обладает малой растворимостью в аустените и оказывает сильное влияние на форму включений эвтектического графита. Как показано в работах [451, 452], в чугуне с 3,49% С; 0,58% Si; 0,42% Mn при 0,24% S образуются колонии с малоразветвленным грубопластинчатым графитом. Уменьшение ее содержания до 0,02% приводит к увеличению разветвленности графита, при 0,008% S кристаллизуется тонкодифференцированная графитная эвтектика. Имеются данные, что при очень низком содержании серы кристаллизуется компактный и шаровидный графит.

В промышленных чугунах большая часть серы выделяется в виде сульфидов MnS и $(Mn, Fe)S$, и при оценке влияния серы необходимо учитывать концентрацию марганца в чугуне.

Марганец неограниченно растворим в аустените и мало влияет на строение $A + \Gamma$ колоний. Незначительное увеличение разветвленности графита, наблюдаемое при повышении содержания марганца, обусловлено, по-видимому, нейтрализацией влияния серы.

Легирующие элементы, наиболее часто применяемые при производстве отливок из серого чугуна (Ni, Cr, Mo, Cu, Al), не оказывают значительного влияния на строение эвтектических колоний. Их добавляют в чугун для регулирования структурных изменений матрицы в твердом состоянии. В связи с этим

**Определение фосфидной эвтектики по площади включений
и по характеру ее распределения**

Балл	Обозначения	Площадь включений, $\mu\text{к}^2$
1	Фв 1	< 2000
2	Фв 2	$2000 - 10000$
3	Фв 3	Более 10000 до 16000
4	Фв 4	» 16000 » 25000
5	Фв 5	> 25000
Балл	Обозначения	Характер распределения фосфидной эвтектики
1	Фр 1	Изолированные включения мелкие
2	Фр 2	» » крупные
3	Фр 3 }	Разорванная сетка { тонкая
4	Фр 4 }	
5	Фр 5	Сплошная сетка

большой интерес представляет распределение легирующих элементов в аустенитной матрице. В последние годы для его изучения успешно применяют локальный рентгеноспектральный микроанализ в сочетании со специальным травлением шлифов, выявляющим микроскопическую картину ликвации примесей. Пример такого исследования детально рассмотрен при оценке распределения кремния в сером чугуна. Подобно кремнию, неравномерно распределяются в аустенитной матрице чугуна и другие примеси [313, 227, 54]. Укажем лишь на общую тенденцию их распределения. Такие примеси, как марганец, хром, молибден, мышьяк, обогащают периферийные участки дендритных ветвей и эвтектических колоний, т. е. имеет место прямая микроликвация этих примесей. Напротив, никель, алюминий, медь концентрируются в середине дендритных ветвей и колоний, т. е. распределяются таким же образом, как и кремний. В качестве примера рассмотрим обратную микроликвацию никеля, выявленную при электронном зондировании серого чугуна с 3,5% C; 4,3% Ni (рис. 100). Из диаграммы распределения видно, что прилегающие к графитным ветвям участки аустенита, кристаллизовавшегося в первую очередь, содержат больше никеля, чем участки, удаленные от графита. Как показано ниже (и видно на рис. 100), неравномерное распределение примесей оказывает значительное влияние на характер структурных изменений в твердом состоянии.

Модификаторы могут изменять условия кристаллизации и первичную структуру серого чугуна в двух направлениях. Добавка ферросилиция и силикокальция приводит к увеличению числа эвтектических колоний и уменьшению их размеров, строение колоний при этом заметно не меняется. Сущность такого

модифицирования, называемого инокулирующим, заключается в облегчении зарождения колоний на кристаллических частицах, образующихся в расплаве, обработанном модификаторами. Существенную роль играет, по-видимому, образование графитных зародышей в тех участках расплава, где местное увеличе-

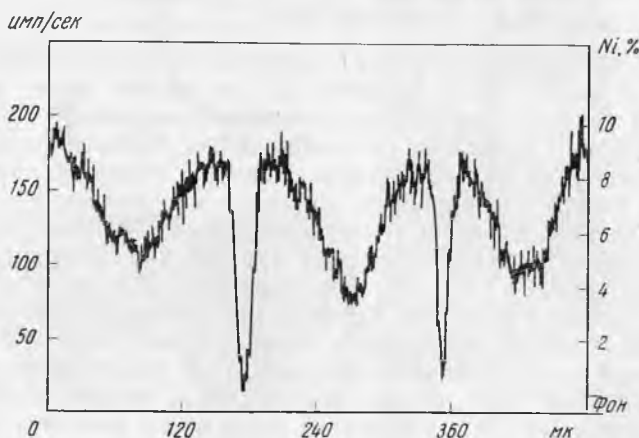


Рис. 100. Распределение никеля в сером чугуне

ние содержания кремния приводит к повышению активности углерода.

Модификаторы, содержащие щелочные и щелочноземельные металлы и лантаниды, способствуют аномальной эвтектической кристаллизации и образованию шаровидных графитных включений. В практике производства чугуна с шаровидным графитом обычно применяют обработку расплавов магнием или церием. Природа и механизм влияния этих примесей на кристаллизацию чугуна еще не выяснены, несмотря на большое количество исследований. В обширной литературе, рассмотренной в ряде обзоров [88, 89, 71, 97, 59, 450, 369, 58, с. 237 и др.], имеется много гипотез, нередко противоречащих друг другу.

Одной из важнейших задач металлографии высокопрочного чугуна, решение которой позволит уточнить механизм влияния модификаторов, является оценка их межфазного и внутрифазового распределения. Исследования в этой области немногочисленны, надежность их результатов в сильной мере зависит от совершенства применяемых методик. Как и в случае изучения распределения легирующих примесей, наибольший инте-

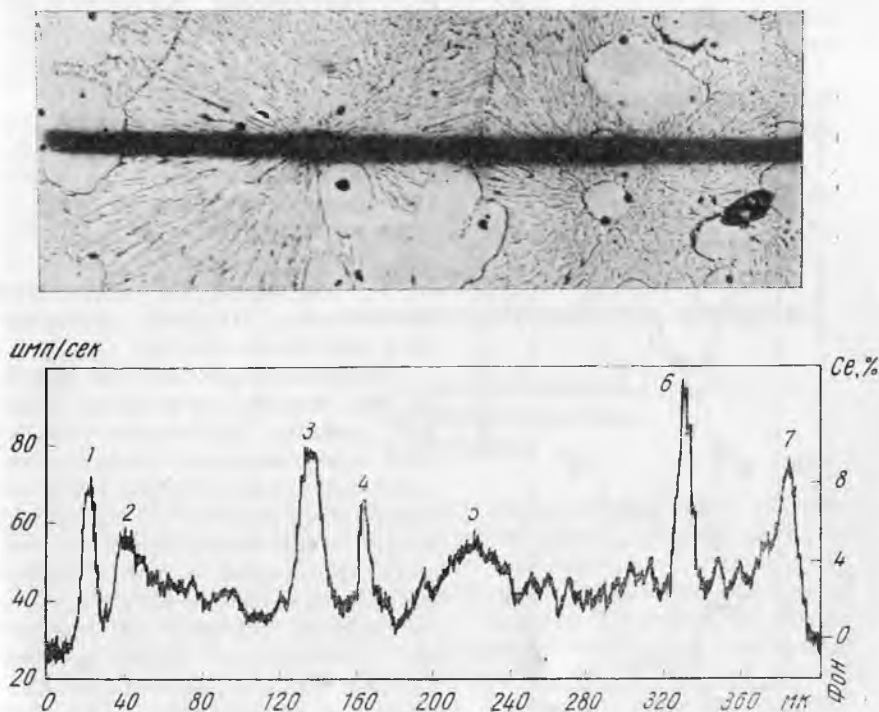


Рис. 101. Распределение церия в чугунах с тонкой графитной эвтектикой

рес представляет использование рентгеноспектральных микроанализаторов.

Ранее показано, что церий содержится в шаровидных включениях первичного графита (см. рис. 84). Эти данные, на первый взгляд, поддерживают широко распространенное предположение о том, что важнейшую роль в формировании включений шаровидной формы играют адсорбционные пленки модификатора, образующиеся на графите и нивелирующие скорость роста призматической и базисной граней кристалла. Однако электронное зондирование высокоцериевых ($>0,4\%$ Ce) чугунов, при кристаллизации которых образуются колонии эвтектики

с тонким пластинчатым графитом [248, 224, с. 307], показало, что и в этом графите содержание церия велико.

На рис. 101 след электронного зонда берет начало в дендритной ветви на левой части снимка, пересекает колонию тонкодифференцированной эвтектики с графитным включением в центре, проходит через границу двух колоний, вторую колонию

и заканчивается в дендритной ветви на правой части снимка. Из диаграммы распределения видно, что в дендритах аустенита церия нет. Следовательно, повышенная его концентрация в эвтектике обусловлена содержанием церия в графите, наибольшим в центральном ядре колонии (концентрационный пик 3) и у ее границ (пики 2, 5, 7). Узкие концентрационные пики 1, 4, 6 соответствуют цериевым включениям, хорошо выявляемым под микроскопом.

Распределение магния изучено еще меньше, чем церия. Первые данные рентгеноспектрального микроанализа доэвтектического магниевого чугуна [159] хорошо согласуются с описанной ранее микроскопической картиной зарождения и роста шаровидных включений эвтектического графита. На рис. 102 показаны диаграммы распределения магния в последовательных разрезах эвтектического графитного сферокристалла. Обнаружено обогащение магнием центрального участка сферокристалла, формировавшегося в условиях контакта с жидкой фазой.

Газы (O, H, N) оказывают значительное влияние на характер кристаллизации чугуна. Кислород понижает активность углерода в расплаве [505]. Обычно полагают, что промышленный чугун благодаря большому содержанию кремния хорошо раскислен. Изучение состава газов, выделяющихся из чугуна при модифицировании магнием и перегреве, показывает, однако, что в нем содержится значительное количество кислорода — большее, чем определяемое с помощью обычной методики плавления образцов в вакууме. В работе [65] предполагается, что

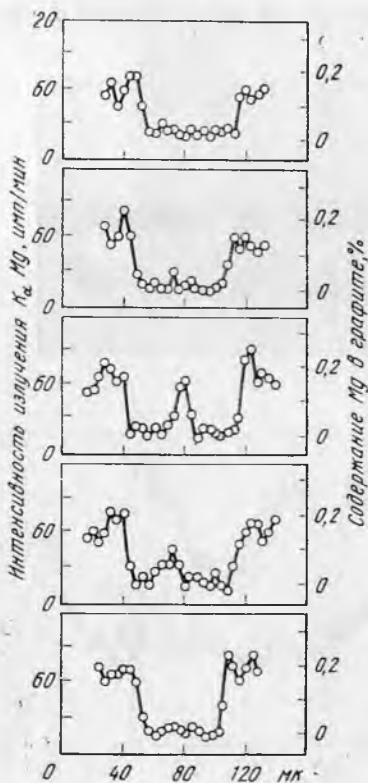


Рис. 102. Распределение магния по сечению графитного включения

адсорбционные пленки кислорода покрывают поверхность частичек графита, существующих в нагретом расплаве при температурах выше ликвидуса.

По данным исследований [360, 361, 362], кислород сильно влияет на первичную структуру серого чугуна. С уменьшением его концентрации наблюдается переход от кристаллизации грубопластинчатого к образованию тонкопластинчатого и шаровидного графита. При объяснении этого влияния следует, по-видимому, учитывать образование адсорбционных пленок кислорода на графите и формирование оксидных включений различного типа, облегчающих образование зародышей и уменьшающих переохлаждаемость расплава.

Распределение азота и водорода и их влияние на процесс кристаллизации и первичную структуру серого чугуна изучены недостаточно.

Глава 4

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕЛОГО И ПОЛОВИНЧАТОГО ЧУГУНОВ

12. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНОГО КАРБИДА И АУСТЕНИТА

Выделение первичного карбида термодинамически возможно при переохлаждении заэвтектических Fe—C (Fe—C—Si) расплавов ниже линии ликвидуса CD (поверхности ликвидуса). В переохлажденной до температуры T_1 жидкости состава X (рис. 103) возможно выделение и графита и цементита. Выделение цементита приводит к меньшему выигрышу свободной энергии (ΔF_1), чем выделение графита (ΔF_2), но оно может оказаться кинетически выгодным, так как система быстрее сбрасывает часть избытка свободной энергии. Объясняется это прежде всего тем, что формирование графита в расплаве связано не только с большими диффузионными перемещениями атомов углерода к выделяющемуся графиту, но и с удалением атомов железа от графита. Кристаллизация цементита связана в основном с диффузией углерода, а атомы железа испытывают небольшие смещения. Эти смещения и диффузия углерода успевают произойти и при быстром охлаждении. Удаление же атомов железа, с которым связано формирование графита, при быстром охлаждении задерживается. Выделение графита можно предотвратить и добавкой примесей.

Рассмотрим кристаллизацию заэвтектического чугуна состава X . При переохлаждении ниже границы метастабильности в нем зарождаются и растут кристаллы цементита. Окружаю-

щая их жидкость обедняется углеродом, так как цементит содержит углерода больше, чем исходный жидкий раствор.

Рост кристаллов цементита при температуре T_1 приводит к обеднению жидкости углеродом до равновесного состава X_a . Этот состав жидкость приобретает в первую очередь у поверх-

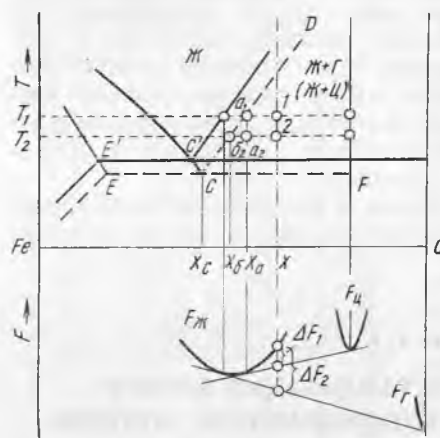


Рис. 103. Участок диаграммы Fe—C и свободная энергия фаз при T_1

ности растущего кристалла. Дальнейший рост обусловлен скоростью поступления атомов углерода к поверхности раздела. Отвод атомов железа играет меньшую роль, чем при выделении графита, так как плотность цементита мало отличается от плотности жидкого раствора и почти все атомы железа, прилегающие к поверхности, используются на формирование кристалла.

Основными способами доставки атомов углерода к кристаллу являются диффузионный и конвективный перенос. По мере выделения цементита жидкость обедняется углеродом и в какой-то момент по-

всеместно приобретает равновесный состав X_a . При снижении температуры расплава, например до T_2 , снова создается химическая неоднородность жидкой фазы, стимулирующая диффузию углерода к растущим кристаллам цементита. Основной объем жидкости сохраняет прежний состав X_a , а возле кристаллов ее состав близок к X_δ . Диффузионное перераспределение углерода поддерживает расплав у фронта кристаллизации в состоянии пересыщения углеродом и выделение цементита продолжается. Таким образом, по мере выделения первичного цементита при охлаждении состав жидкости изменяется по линии ликвидуса DC . При эвтектической температуре жидкий раствор приобретает состав X_c и дальнейшее охлаждение приводит к эвтектической кристаллизации.

Форма кристаллов первичного цементита пластинчатая. На микрошлифах чаще всего видны поперечные сечения пластин в виде более или менее тонких полосок, реже можно наблюдать продольные сечения. На рис. 104 показан микроучасток заэвтектического чугуна, где два близко расположенных кристалла рассечены вдоль базиса (продольный разрез — справа) и в поперечном направлении. Для продольных сечений характерен зубчатый контур.

Данные о форме и структуре поверхности кристаллов можно получить при исследовании усадочных раковин в отливках

из белого чугуна. На последней стадии затвердевания уровень жидкости в усадочной раковине понижается, формирующиеся здесь кристаллы цементита обнажаются и перестают расти. При их исследовании можно наблюдать различные этапы роста.



Рис. 104. Продольный и поперечный разрез кристаллов первичного цементита заэвтектического чугуна. Травление HNO_3 , $\times 30$

Общий вид участка усадочной раковины крупной отливки показан на рис. 105, *а*. Поверхность ее усеяна пластинками первичного цементита. Рядом приведен снимок извлеченного кристалла (рис. 105, *б*). На его поверхности виден дендритный рисунок: кристалл выглядит как плоский дендрит, от центрального ствола которого отходят ответвления. Чаще, однако, поверхность кристаллов, извлекаемых из раковин, состоит из системы параллельных полос с зубчатыми границами. В крупных кристаллах эти границы наблюдаются визуально (на рис. 105, *а* они отмечены стрелками).

В кристаллах цементита заметны две особенности: рельефность поверхности и зубчатые очертания. Стереоскопические наблюдения показывают, что рельеф возникает в результате нарастания плоских систем дендритных ветвей друг на друга. Образование его связано с боковым перекрытием нижележащих ветвей вышележащими (рис. 106, *а*) или же с появлением новых ветвей, растущих вдоль ранее сформировавшихся (рис. 106, *б*). При этом направление роста новых ветвей может не совпадать с направлением нижележащих (рис. 106, *в*) и

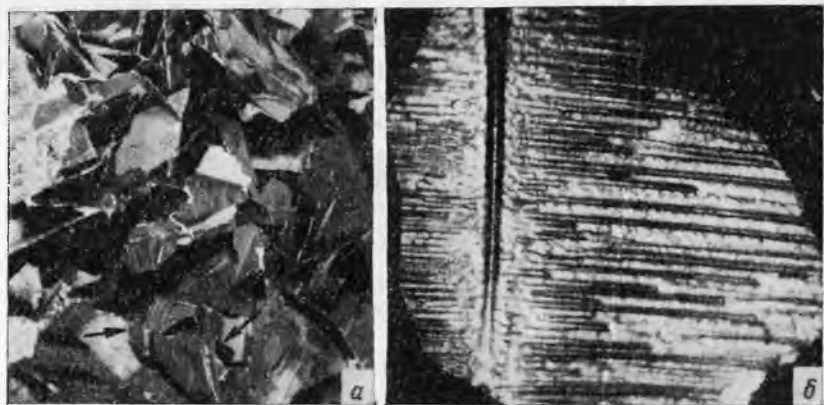


Рис. 105. Кристаллы первичного цементита в усадочной раковине крупной отливки:
а — натуральная величина; б — $\times 8$

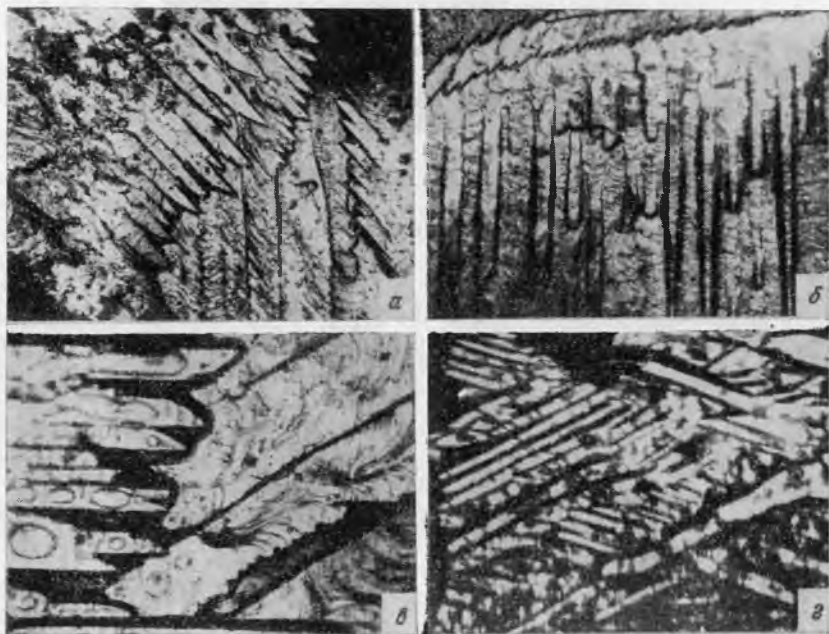


Рис. 106. Рельеф поверхности пластин первичного цементита. Не травлено:
а, б — $\times 28$; в — $\times 55$; г — $\times 16$

поверхность некоторых пластин представляет сложное переплетение плоских дендритных систем (рис. 106, г).

Анализируя эти микроснимки, можно было бы предполо-

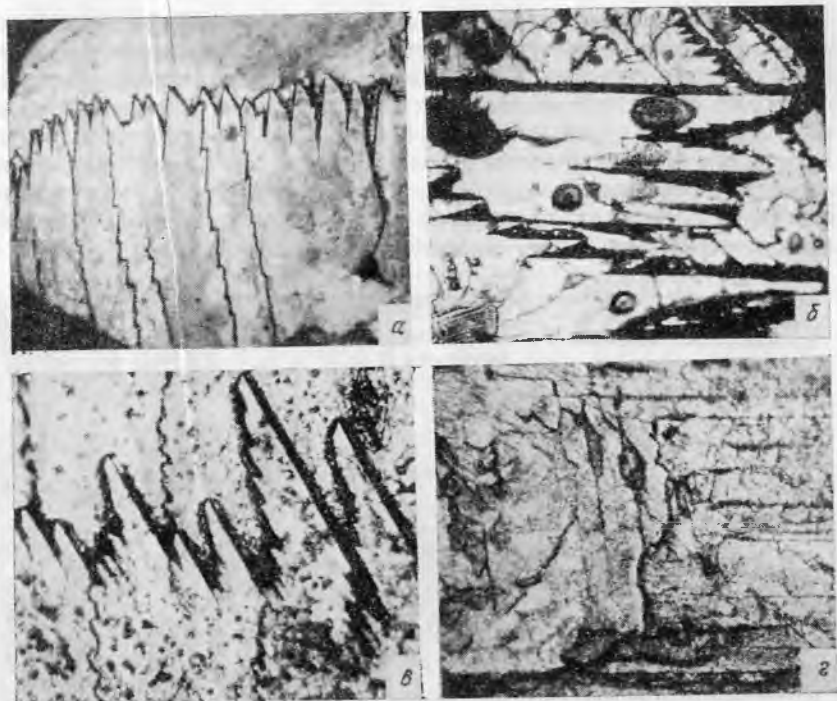


Рис. 107. Зубчатые кромки ветвей цементита (не травлено):
 а — $\times 16$; б — $\times 55$; в — $\times 28$ и фрактограмма скола кристалла (г — $\times 55$)

жить, что пластины цементита являются поликристаллическими образованиями. Однако кристаллографическая ориентировка ветвей, слоев и вообще всех элементов роста одной пластины одинакова. Внешние кромки кристаллов, а также контуры их отдельных ветвей имеют зубчатые очертания (рис. 107, а). Направление зубцов одинаково во всех участках одного кристалла. Например, на поверхности кристалла, показанного на рис. 107, б, система вышележащих ветвей (расположены горизонтально) направлена под углом 45° к нижележащим ветвям (см. верхнюю часть снимка), зубцы же в обеих системах ветвей направлены одинаково.

Изучение строения зубчатых кромок ветвей приводит к выводу, что их вид отражает блочное анизотропное строение кристалла. На рис. 107, в показан участок поверхности с зубчатой границей слоя, нарастающего на цементитной подкладке. Границы ветвей подкладки не совпадают с границами ветвей вновь растущего слоя. Из микроснимка следует, что каждая ветвь росла в результате последовательного формирования элементов субструктуры — блоков, выступающие кончики которых создают пилообразную окантовку ветви.

Эти особенности строения пластин цементита нельзя считать связанными лишь с поверхностью. Фрактографические исследования пластин выявляют в их расколах ту же картину сложного переплетения дендритных ветвей, которая наблюдается и на поверхности кристаллов (рис. 107, *г*). При разрушении кристаллы раскалываются вдоль базовой плоскости, лауэграммы отражения от поверхности кристалла и скола идентичны. На фрактограммах расщепленных кристаллов боковые границы ветвей также имеют пилообразный контур.

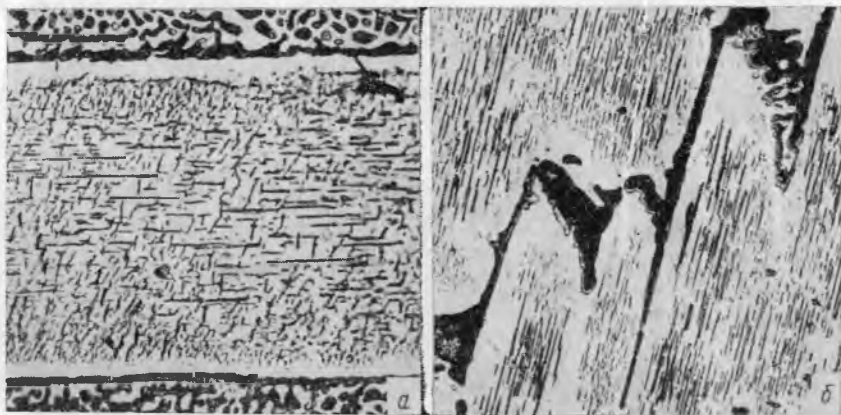


Рис. 108. Тонкая структура первичного цементита. Электролитическое травление:

a — $\times 600$; *б* — $\times 300$

Скол кристалла, подобно его поверхности, характеризуется террасным рельефом, хорошо выявляемым при стереоскопическом исследовании.

Тонкая структура первичного карбида, выявляемая электролитическим травлением микрошлифов, также свидетельствует о его слоистом и блочном строении, обнаруженном при изучении экстрагированных кристаллов. В поперечных сечениях пластин (рис. 108, *a*), обычно вытравливаются две системы линий. Линии большой протяженности, параллельные боковым поверхностям пластины, отмечают границы слоев. Вторая система линий, располагающихся в виде коротких черточек под углом к кромкам пластин, хорошо выявляется в цементите чугунов, легированных марганцем. Величина угла в зависимости от положения секущей плоскости изменяется от 0 до 90° . Та же система линий выявляется в продольных сечениях и, как видно из рис. 108, *б*, ориентационно связана с зубчатой габитусом ветвей кристалла. Учитывая результаты наблюдений поверхности кристаллов и их сколов, можно заключить, что эти линии соответствуют границам элементов субструктуры — блоков, из которых состоит каждый слой цементитной пластины.

Пластинообразная форма кристаллов, их слоистое и блочное строение хорошо согласуются с рассмотренной ранее кристаллохимической моделью цементита. Это подтверждается и результатами рентгенографических исследований.

На рис. 109 приведена лауэграмма пластины цементита, извлеченной из усадочной раковины. Кристалл устанавливали перпендикулярно рентгеновскому лучу. Направление блоков определяли по направлению зубцов на кромках дендритных ветвей. На лауэграмме это направление зафиксировано светлой горизонтальной линией — тенью проволоки, установленной перед каме-

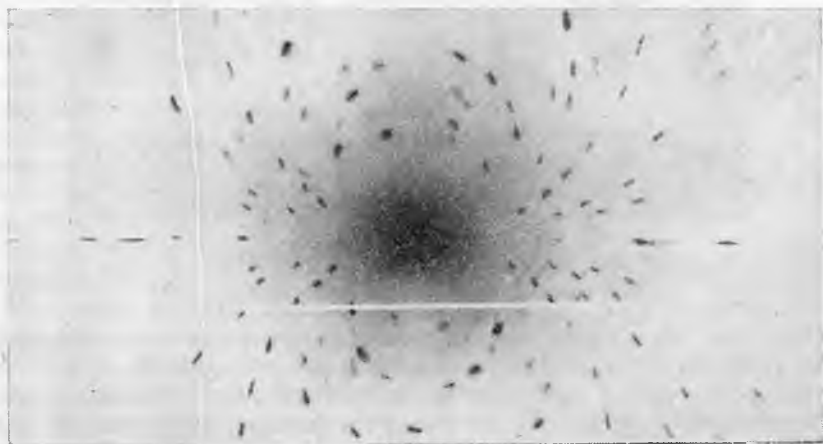


Рис. 109. Лауэграмма кристалла первичного цементита

рой параллельно зубцам. Лауэграмма имеет ось симметрии 2-го порядка, совпадающую с направлением блоков. Расшифровка лауэграммы с помощью стандартной проекции цементита показала [252], что базовой плоскостью пластины является плоскость (001), а осью блоков — направление [010]. Следовательно, в соответствии с рис. 17, б, базисом пластины является слой призматических элементов решетки, а ось блоков совпадает с направлением тетраэдрических ковалентных цепочек.

Анизотропия сил связи цементита проявляется и при деформировании кристаллов. При измерении микротвердости цементита на поперечных сечениях пластин вокруг ямок, оставляемых индентором, появляются тонкие трещины (рис. 110). Они располагаются вдоль слоев, иногда перемещаясь от слоя к слою по границе блока (отмечено на снимке стрелкой).

Механизм роста пластин также связан с кристаллохимической природой цементита. Раньше принималось, что кристалл цементита растет как непрерывная пластина. Предполагалось также, что пластина растет путем агрегации многочисленных, независимо зарождающихся в расплаве кристаллитов [439]. Тео-

рия агрегации не получила экспериментального подтверждения. Предполагаемые ею направленные макроперемещения кристалликов и закономерное срастание их физически не реальны.

В дальнейшем был установлен дендритный механизм роста пластин [43,105]. Новые данные позволяют уточнить детали дендритного роста.

Отмеченные выше особенности строения кристаллов первичного цементита свидетельствуют о послойном росте пластин.

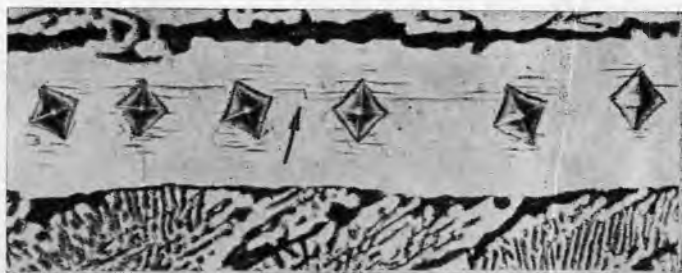


Рис. 110. Микротрещины в цементите, образующиеся возле отпечатков пирамиды. Травление HNO_3 , $\times 400$

Слоистое нарастание в металлических фазах наблюдалось давно [150]. Исследованиями последних лет установлено, что слоистый рост вообще присущ многим кристаллическим веществам. В частности, описан слоистый рост олова [130], свинца [464], алюминия [293] и других металлов, выявляемый на поверхности декантированных образцов.

Послойное нарастание и образование слоистой субструктуры кристаллов можно объяснить анизотропией атомного строения, имеющейся и в плотнейших высокосимметричных упаковках. Наиболее прочно атомы связаны в плотноупакованных слоях. Если оперировать представлениями классической теории кристаллизации и полагать, что рост происходит в результате возникновения двухмерного зародыша и его развития вдоль грани, то легко показать, что скорость тангенциального разрастания моноатомного слоя должна быть значительно больше скорости нормального роста грани, определяющейся скоростью образования двухмерных зародышей.

Консолидация моноатомных слоев в многоатомные, ограниченные легко выявляемыми под микроскопом ступеньками, является результатом различной скорости роста тонких и толстых слоев кристалла [333]. Скорость тангенциального перемещения ступеньки зависит от скорости выделения и отвода тепла кристаллизации, а также от накопления примесей. У мелкой ступеньки примеси накапливаются медленнее, тепла выделяется меньше и отводится оно быстрее, чем около крупных ступенек. На краях тонких слоев образуется большее число изломов [268], явля-

ющихся наиболее выгодными местами присоединения атомов. Поэтому мелкие ступеньки растут быстрее и, догоняя более крупные, группируются в ступеньки многоатомной толщины.

На рис. 111 показана схема растущей грани, состоящей из слоев монокристаллической толщины. Ступеньки, расположенные вблизи друг от друга (2, 3), перемещаются медленнее, чем единичные ступеньки 4, 5 (рис. 111, а). Это приводит к образованию крупного уступа (рис. 111, б). Большая скорость роста тонкого слоя объясняется и тем, что для его тангенциального перемещения нужно меньшее число атомов, адсорбированных на плато перед ступенькой и поступающих к ступеньке в основном поверхностной миграцией («ползанием») [160, 111]. По мере уменьшения размеров плато уменьшается и скорость продвижения ступеньки.

На поверхности кристаллов цементита, извлекаемых из раковин, часто виден ступенчатый рельеф, аналогичный наблюдаемому на поверхности декантированных образцов. Это сходство объясняется понижением уровня жидкости в усадочной раковине, приводящим к естественному декантированию.

Ступеньки на поверхности пластин имеют волнистую форму. Появление волнистости объясняется ячеистым формоизменением кромки растущего слоя, происходящим под влиянием примесей (рис. 111, в, г). Жидкость, заполняющая углубления между выступами (ячейками), обогащена примесями и характеризуется пониженной температурой плавления.

На рис. 112, а показан волнистый рельеф на поверхности экстрагированной цементитной пластины. Рис. 112, б иллюстрирует ступенчатую поверхность зубчатых кромок пластины. Интересна форма кончиков зубьев, например, в центре снимка. Они составлены из полуокружностей уменьшающегося радиуса. Следовательно, формирование верхних участков зуба происходило в результате роста кольцевых наслоений. Волнистая поверхность отдельной ветви видна на рис. 112, в. Отмеченные стрелками выступы на боковой кромке отвечают участкам с густо расположенными волнистыми линиями. Это подтверждает существование волнистого рельефа на поверхности ветви.

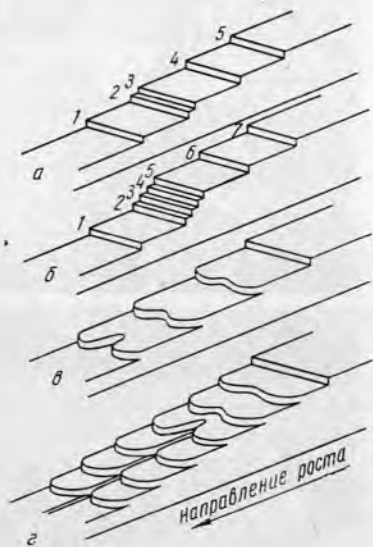


Рис. 111. Схема образования микроскопически определяемых слоев роста

Другим подтверждением служит декорирование крупных уступов аустенитом. Так как жидкость, омывающая уступы, сильнее обеднена углеродом, то здесь раньше зарождается твердый раствор (темнотравящиеся участки на рис. 112, в). Аустенитный декорум позволяет оценить направление роста ветвей.

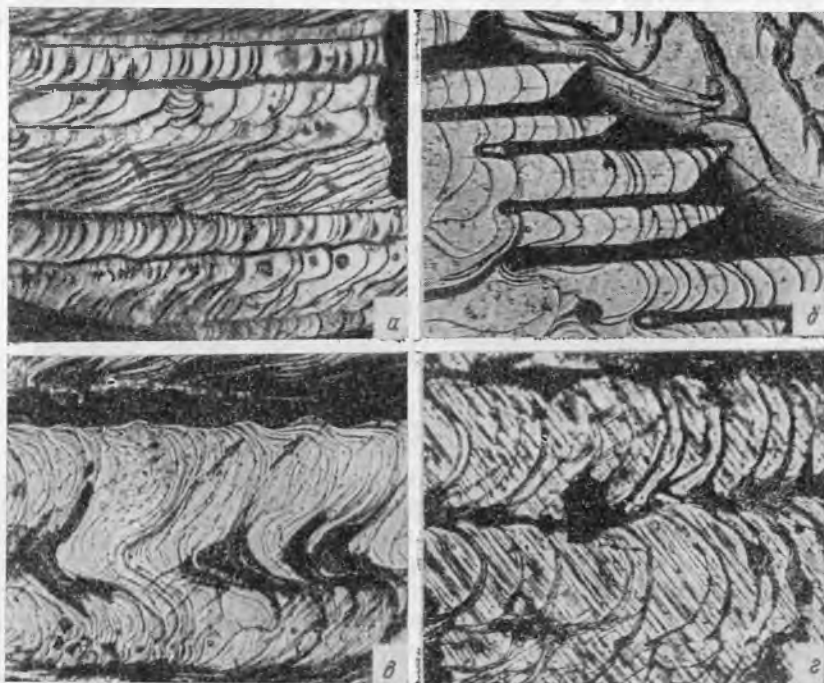


Рис. 112. Волнистое строение поверхности пластин цементита. Травление HNO_3 :

а — $\times 10$; б — $\times 30$; в, г — $\times 55$

составляющих поверхностный слой цементитной пластины (рис. 112, г). Помимо аустенитных дужек, на поверхности ветвей имеются тонкие линии, направленные так же, как и зубцы. Микроанализ (при больших увеличениях) показывает, что эти линии являются сечениями тонких аустенитных нитей, расположенных, по-видимому, по границам блоков поверхностного слоя цементитной пластины.

Во время послойного нарастания цементита формируется его субструктура, выявляемая при электролитическом травлении сечений кристаллов (см. рис. 108). Толщина слоя (2—5 мк) и травимость субграниц, постоянные в одном кристалле, зависят от химического состава чугуна. Формирование субграниц слоев связано с микроликвационными явлениями [490].

Представим продвижение уступа $ДГ$ вдоль поверхности пластины $АБ$ (рис. 113, a). Если коэффициент распределения примеси $k = \frac{X_{II}}{X_{Ж}} < 1$, то по мере продвижения уступа она накапливается во входящем углу $Г$ в большем количестве, чем на краю уступа $Д$. Так как концентрация примеси вдоль граней $ЕД$

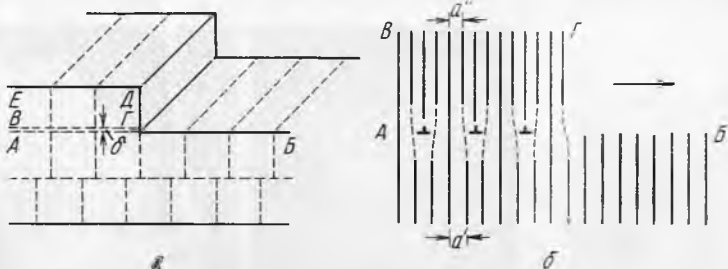


Рис. 113. Схема образования границ слоев

и $АБ$ одинакова $X_{Ж}^Д = X_{Ж}^Б$, то в тонком слое δ возникает большой градиент концентрации $\frac{k \cdot \Delta X_{Ж}^{ГА}}{\delta}$.

Если примесь, входя в цементит, уменьшает параметр решетки, то на стороне $ВГ$ должны появиться экстраплоскости. Схематически это показано на рис. 113, b , где вертикальные линии обозначают атомные слои. Изменение параметра $\Delta a = a' - a''$ происходит под влиянием примеси. Так как на гранях слоев $АБ$ и $ЕД$ (рис. 113, a) параметр одинаков, в слое должен возникать ряд дислокаций противоположного знака. Помимо образования сетки поперечных дислокаций, микроликвация примесей в ходе продвижения уступа приводит, по-видимому, аналогичным образом, к периодическому формированию границ блоков. В целом кристалл приобретает слоистую и блочную субструктуру (рис. 113, a).

Для выяснения характера дефектов, составляющих субграницы, необходимы дальнейшие исследования. Возможно, что экстраплоскость в кристалле цементита представляет лишний ряд тетраэдрических цепочек $Fe-C$.

Таким образом, рост цементитного слоя заключается в последовательном формировании блоков. На подкладке (пластина, стенка формы, включение) возникает зародыш цементита и разрастается в первую очередь по направлению $[010]$, т. е. вдоль оси y (рис. 114, a). Ширина слоя определяется накоплением примесей, понижающих температуру ликвидуса. При росте слоя вдоль оси x возникают дислокационные сетки, разделяющие слой на блоки. Жидкость на фронте кристаллизации обогащается примесями. Поскольку концентрация и температура наиболее медленно выравниваются на центральном участке фронта (заштрихован на рис. 114, b), в определенный

момент времени происходит разделение слоя (рис. 114, в). Начальную стадию расчленения можно видеть на микроснимках растущего слоя (см. рис. 107, в, расчленение правой ветви). Жидкость, заполняющая промежуток между двумя ответвлениями, обогащена примесями, понижающими температуру плавления. Весь процесс, периодически повторяющийся (рис. 114, г),

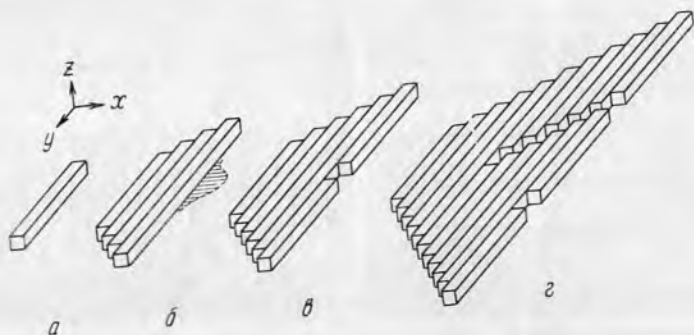


Рис. 114. Схема ячеистого членения слоя

представляет собой развитие ячеистой кристаллизации, своеобразие которой определяется спецификой атомной структуры цемента.

Разновидности дендритного строения цемента можно иллюстрировать несколькими примерами. Первый относится к редкому случаю, когда общее направление роста дендритного слоя перпендикулярно оси блоков. На рис. 115, а, б представлены две фрактограммы пластины, расщепленной по плоскости базиса. По зеркальному совпадению деталей на микроснимках нетрудно убедиться в том, что сфотографированы две поверхности одного раскола. Приведенная рядом (рис. 115, в) схема характеризует механизм формирования дендрита. Ее правильность подтверждают многочисленные детали фрактограмм: закономерности разветвления, направление и пилообразные границы ветвей, зубчатые кромки дендрита, ориентированные нормально к направлению его роста. Из фрактограмм и схемы видно, что в дендрите нельзя выделить главный ствол — порядок ветвей растет с увеличением их числа. Образование таких дендритов с «ложным» стволом наблюдалось при кристаллизации органических веществ [234]. Следует подчеркнуть, что использование фрактограмм позволяет выявить дендритную структуру внутри пластины.

Главное направление роста дендритного слоя составляет чаще некоторый угол с осью блоков; внешний вид такой пластины показан на рис. 116, а. Направление роста отдельных дендритных ветвей можно установить по волнистому рельефу, декорированному аустенитными дужками (рис. 116, б). При не-

скольким большим увеличении выявляется и штриховатость поверхности, фиксирующая субструктуру кристалла (рис. 116, в).

Схема формирования дендрита (точнее, участка его поверхности, видимого в левой половине рис. 116, а) выполнена на рис. 116, д с возможным приближением к наблюдаемому на рис. 116, а выклиниванию ветвей. В основе дендритного разветвления лежит описанный выше процесс ячеистого членения

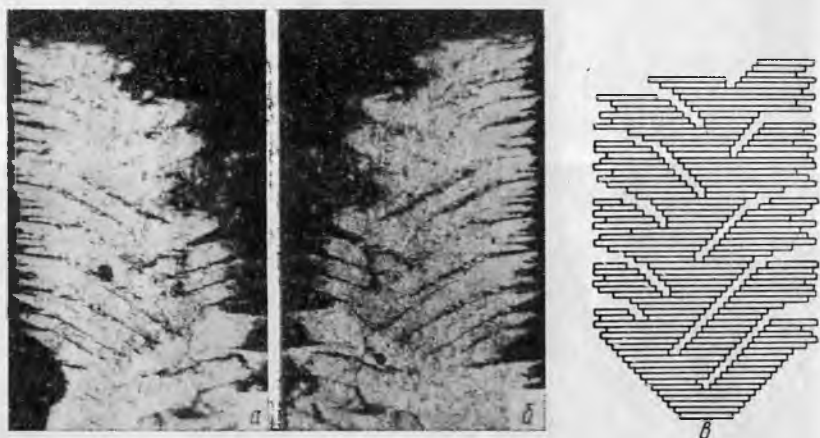


Рис. 115. Фрактограммы раскола цементитной пластины:
а, б — $\times 16$; в — схема ее роста

растущего слоя. Промежутки между ветвями во время их роста заполнены обогащенной примесями жидкостью. Так как в данном случае рассматривается рост поверхностного слоя пластины, то естественно предположить, что в междуветвях кристаллизуется твердый раствор, разграничивающий отдельные ветви. После полирования участка, показанного на рис. 116, в, часть аустенита снялась, однако в наиболее глубоких каналах он сохранился (рис. 116, г). Этот микроснимок выполнен в косом освещении. Отметим зубчатый контур в месте стыка системы ответвлений с левым стволом. Конфигурация зубцов подчеркивает однообразную кристаллографическую ориентировку ответвлений. Косое освещение усиливает также стереоскопичность колец роста на правом стволе.

Формальное построение схемы (рис. 116, д) приводит к выводу об одностороннем развитии дендрита, которое часто и наблюдается в действительности. Направление аустенитных дужек на поверхности кристалла, показанного на рис. 116, а, свидетельствует о его левостороннем разрастании. Величина угла между ответвлениями соседних порядков может быть различной, что тоже вытекает из схем рис. 116, д и связано с наличием в цементите лишь одного направления преимущественного

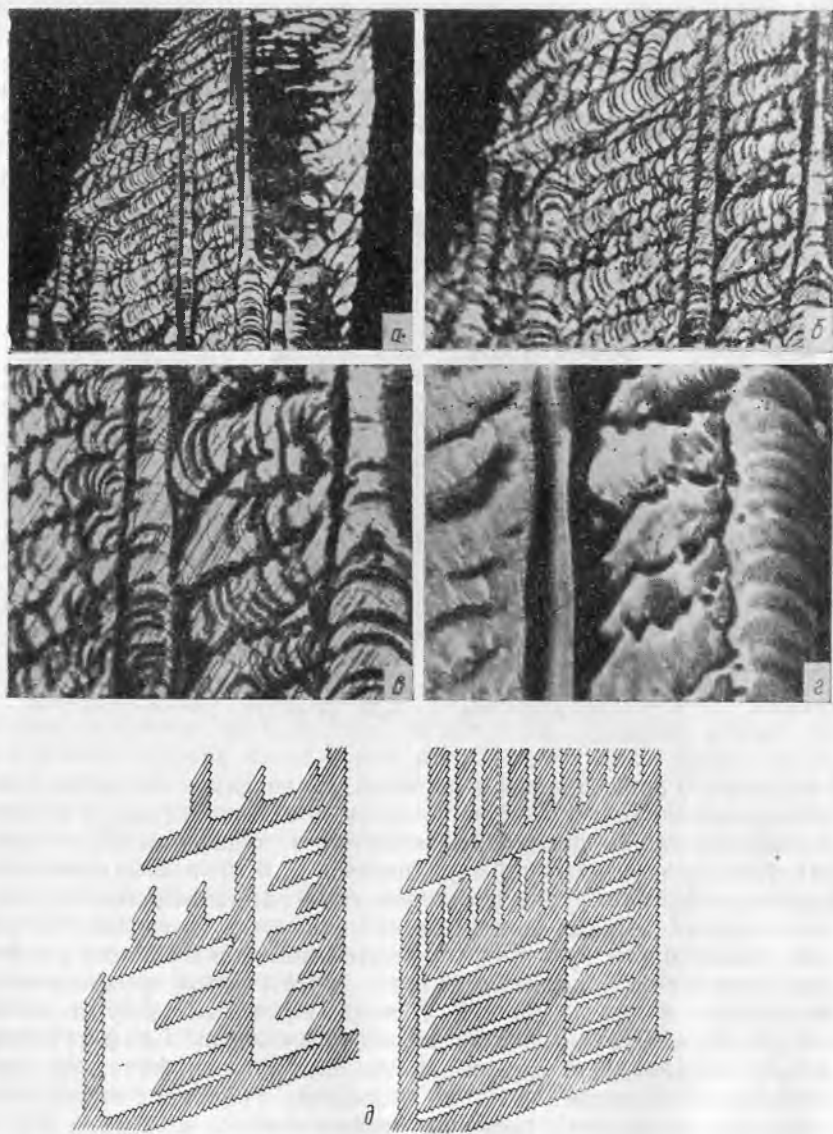


Рис. 116. Дендритный рельеф поверхностного слоя цементитной пластины:
 а — $\times 16$; б — $\times 28$; в, г — $\times 55$; д — схема роста

роста — оси блоков. Величина угла разветвления, по-видимому, определяется отношением между направлениями блоков и теплоотвода. Оказывают влияние также конвективные потоки в жидкости, близость соседних кристаллов и других препятствий.

При двустороннем разветвлении дендритная структура имеет вид, схематически изображенный на рис. 117, а. Правые ответвления растут вдоль оси блоков, а левые образуют с ней некоторый угол. Преимущественное развитие получает, как правило, вторая система ответвлений, это видно и на кристалле, приведенном на рис. 116, а. Встречаются кристаллы, в которых

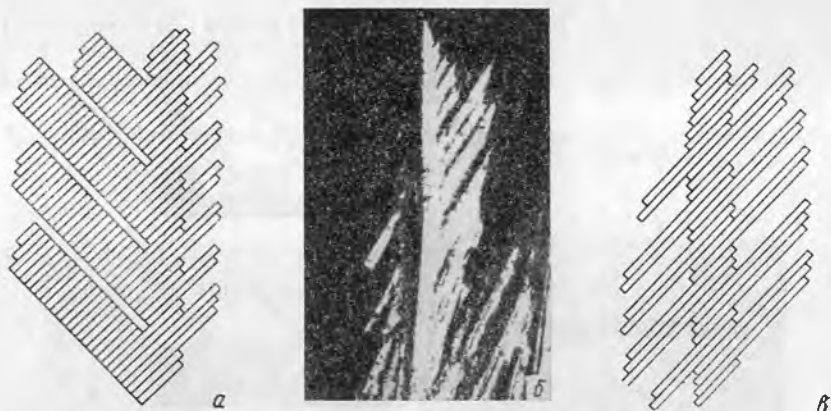


Рис. 117. Схема разветвления (а, в) и внешний вид цементитного дендрита (б), $\times 10$

двустороннее разветвление происходит только в направлении оси блоков (рис. 117, б).

Зная особенности роста одного слоя, можно описать процесс образования всего слоистого кристалла.

Механизм формирования пластины цементита состоит в послойном нарастании плоских дендритов. Разветвленность дендритов и направление роста от слоя к слою могут изменяться (см. рис. 106). Определяющую роль при этом играют распределение примесей в ходе кристаллизации и конвективные токи в жидкости. Вне зависимости от направления ветвей блоки каждого слоя ориентированы вдоль $[010]$. В ходе послойного нарастания образуется крупная пластина карбида. По мере утолщения пластины ее поверхность становится более рельефной. В поперечных сечениях рельефность проявляется в существовании тавровых отростков или выступов другой формы. Их появление связано с изменениями формы фронта кристаллизации.

Как показано выше, разветвление цементитного слоя происходит в результате развития ячеек под влиянием примесей. В качестве примеси, вызывающей концентрационное переохлаждение жидкости перед кромкой растущего цементитного слоя, в первую очередь может выступать железо, а также кремний, марганец, фосфор и другие элементы. По мере послойного

нарастания фронт кристаллизации становится трехмерным. Топография этого процесса существенно связана с кристаллохимическими характеристиками цементита.

Появление выступов на фронте роста слоя является началом раздела слоя на ветви (рис. 118, *а*). Каналы между выступами (ветвями) служат резервуарами для поглощения избытка атомов железа и примесей. В ходе послойного нарастания эти каналы расширяются (рис. 118, *б, в*) и поверхность

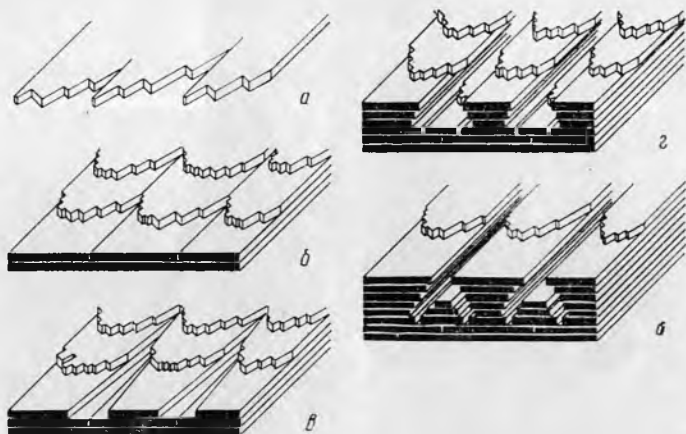


Рис. 118. Схема формирования рельефа при послойном росте цементитной пластины

пластины становится рельефной. В поперечном сечении образующиеся выступы имеют прямоугольную или тавровидную форму (рис. 118, *г, д*). Последняя обусловлена тем, что при достаточном расширении канала между ветвями, поглощающего примеси, рост очередных слоев возможен до полного смыкания ветвей.

Предлагаемая схема (рис. 118) объясняет ряд деталей морфологии цементитных пластин. Например, выступы («рейки»), часто обнаруживаемые на поверхности пластин, представляют собой сравнительно узкие ветви, выраставшие в жидкости, сильно обогащенной железом и примесями. Поверхность некоторых кристаллов оказывается сплошь усеянной рейками, между которыми видны зубчатые границы раздела нижерасположенных ветвей (рис. 119, *а*). Если конец такой рейки попадает в жидкость, менее обогащенную примесями, он разрастается в виде более широкой ветви (рис. 119, *б*).

Для экспериментального обоснования схемы роста пластины цементита использованы результаты стереометрического микроанализа одной крупной пластины. Она располагалась в отливке перпендикулярно поверхности и сошлифовывалась в на-

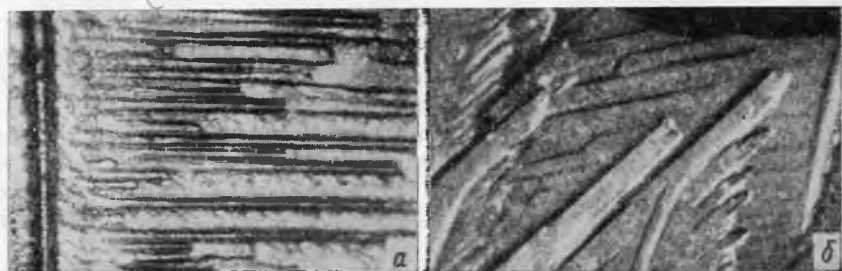


Рис. 119. Образование выступов («реек») на поверхности цементитных пластин. Не травлено, косое освещение:
а — $\times 16$; б — $\times 10$

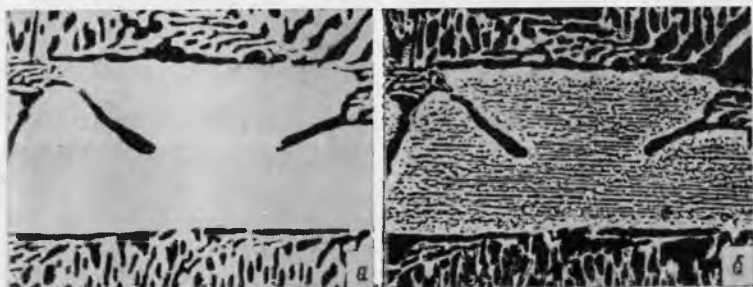


Рис. 120. Участок поперечного разреза пластины с тавровым выступом:
а — травление HNO_3 ; б — электролитическое травление, $\times 600$

правлении ее роста. Исследовано 60 последовательных поперечных разрезов. Сопоставление разрезов позволяет воссоздать картину зарождения каналов между ячейками, расширения каналов, роста отдельных выступов. Некоторые разрезы подвергали электролитическому травлению, выявившему слоистое строение пластины, в том числе и образующихся выступов. На рис. 120 приведен участок одного разреза до и после электролитического травления.

Модель пластины первичного цементита, построенная по результатам стереометрического анализа, представлена на рис. 121. Некоторые из разрезов, по которым строили модель, показаны на проекции штриховкой. Пластина представляет собой односторонне развитый плоский дендрит с рельефной поверхностью. Модель (как и микроснимки на рис. 120) отражает ту особенность кристаллов первичного цементита, что рельефная поверхность, образованная чередующимися выступами и впадинами, наблюдается только на одной из сторон пластины. В этом легко убедиться и при визуальном изучении крупных пластин, извлеченных из усадочных раковин: лишь

одна из сторон шероховатая, а другая — гладкая. Казалось бы нет оснований предполагать, что в жидкости, омывающей пластину, только с одной стороны создаются условия, благоприятствующие послойному росту. В то же время образование межветвиевых каналов с жидкостью, обогащенной примесями, по-видимому, зависит от ликвации последних по удельному весу, от направления конвективных потоков. Поэтому при двустороннем послойном росте цементитной пластины ячеистый

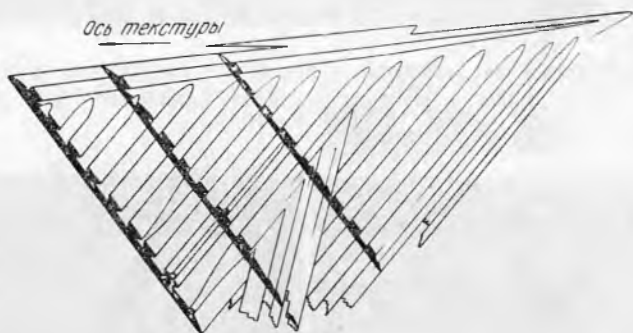


Рис. 121. Изометрическая проекция модели пластины цементита

рельеф на ее поверхности может формироваться преимущественно с одной стороны. Следует также учитывать отмеченное выше одностороннее разветвление дендритных слоев, определяемое соотношением направления теплоотвода и ориентации блоков.

Следовательно, кристалл первичного цементита формируется в результате слоистого дендритного роста и в конечном счете приобретает форму пластины с более или менее четко выраженным рельефом поверхности.

При кристаллизации сильно переохлажденного чугуна происходит расщепление (некристаллографическое разветвление) цементита. В поверхностном слое отливок заэвтектического чугуна, затвердевавших в кокиле, обнаруживаются веерообразные пучки пластин (рис. 122, а). При разрезе другой плоскостью такие пучки дают ряды параллельных сечений (рис. 122, б).

Склонность цементита к веерообразному разрастанию следует связывать с особенностями его строения. Анизотропия межатомной связи предопределяет его рост в виде пластин, а также возможность расщепления разрывом более слабых связей в плоскости (001). Как указывалось выше, такие свойства характерны для графита и в этом проявляется сходство высокоуглеродистых фаз чугуна. Кристаллы графита расщепляются при росте и в слабо переохлажденной жидкости. Более сильная, чем у цементита, склонность графита к расщеплению связана

с тем, что поляризационные силы связи, скрепляющие слои графита, слабее металлических, выполняющих ту же роль в цементите. Поэтому графит легко разрастается в виде сильно разветвленных розеток сферической формы. Такую форму роста можно получить и при кристаллизации цементита, но лишь в условиях большого переохлаждения жидкой фазы. На

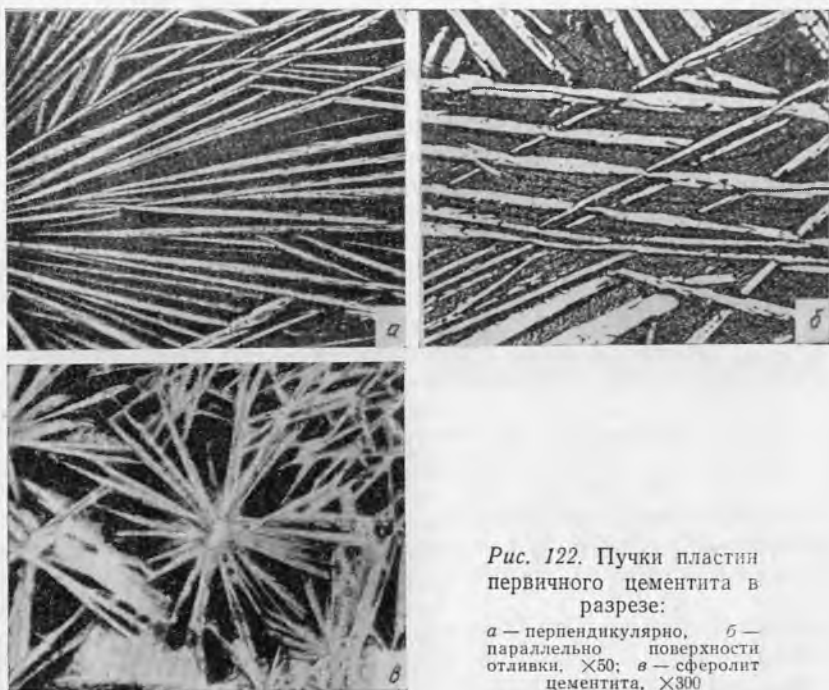


Рис. 122. Пучки пластин первичного цементита в разрезе:

а — перпендикулярно, *б* — параллельно поверхности отливки, $\times 50$; *в* — сферолит цементита, $\times 300$

рис. 122, *в* показан «сферолит» цементита, выросший в тонкой пленке заэвтектического чугуна, охлажденного со скоростью $\sim 10^5$ град/сек. Подобные сферолиты образуются, по-видимому, в тонком поверхностном слое отливок, и дальнейший групповой рост пластин представляет развитие их ответвлений.

Как и в случае роста графитных кристаллов, на расщепление цементитных пластин оказывают влияние примеси. Если вернуться к схеме на рис. 113, *б* и предположить, что примеси, накапливающиеся перед растущим слоем и входящие в цементит, увеличивают параметр его решетки, то знак дислокаций, отмечающих границу слоя, изменяется. Так как при этом экстраплоскости должны появляться на границе *АБ*, то нетрудно видеть, что такое влияние примесей будет способствовать расщеплению пластины — верхний слой будет разворачиваться вправо-вверх.

Кристаллизация первичного аустенита в чугунах, затвердевающих белыми, происходит таким же образом, как и в серых чугунах доэвтектического состава. Они растут в виде трехмерных дендритов, величина, разветвленность и расположение которых определяются степенью эвтектичности чугуна и условиями затвердевания.

13. ЭВТЕКТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $Ж \rightarrow A + Ц$

Термодинамическая возможность одновременного выделения аустенита и цементита создается при переохлаждении эвтектического расплава до температур ниже линии ECF . При этих температурах свободная энергия переохлажденной жидкости

на ΔF_1 выше, чем свободная энергия смеси $A + Ц$ (рис. 123). При переходе жидкости в смесь $A + Г$ выигрыш свободной энергии ΔF_2 больше ($\Delta F_2 > \Delta F_1$), однако кристаллизация графита связана со значительной передвижкой атомов железа; при достигнутом переохлаждении она может задержаться и вместо эвтектического распада $Ж \rightarrow A + Г$ произойдет распад $Ж \rightarrow A + Ц$. Как указывалось ранее, образование цементита вместо графита кинетически выгодно — оно не требует значительных передвижек атомов железа; диффузия же углерода успешно идет и в условиях больших переохлаждений.

Выделение аустенита и цементита приводит к возникновению

химической неоднородности жидкой фазы. На фронте кристаллизации цементита жидкость обедняется углеродом и обогащается им у поверхности аустенита. Начинается диффузионное разделение компонентов, приводящее к переходу расплава в смесь цементита и аустенита. Строение этой смеси зависит от условий кристаллизации, главным образом от степени переохлаждения расплава.

Эвтектический распад при малых переохлаждениях приводит к независимому росту аустенита и карбида. Немногочисленность кристаллов и малая линейная скорость роста ослабляют их взаимное влияние. Диффузионные процессы, выравнивая состав жидкости, предотвращают зарождение одной фазы на поверхности другой. В результате образуется конгломерат независимо выросших кристаллов двух фаз.

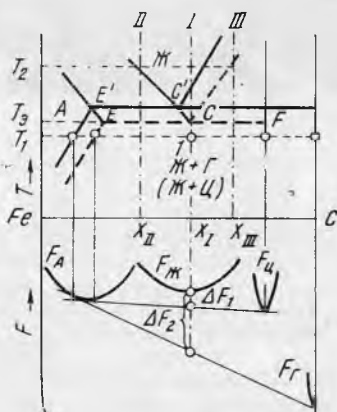


Рис. 123. Участок диаграммы состояния Fe—C и свободная энергия фаз при T_1

Микроскопическая картина формирования такой структуры показана при исследовании эвтектической кристаллизации в системе азобензол — пиперонал [27]. В чистых от примесей металлических сплавах эвтектического состава раздельная кристаллизация фаз происходит лишь при очень малых переохлаждениях (например, в системе Cd—Sn она наблюдалась при скорости охлаждения $4 \cdot 10^{-4}$ град/мин [210]). Трудно получить

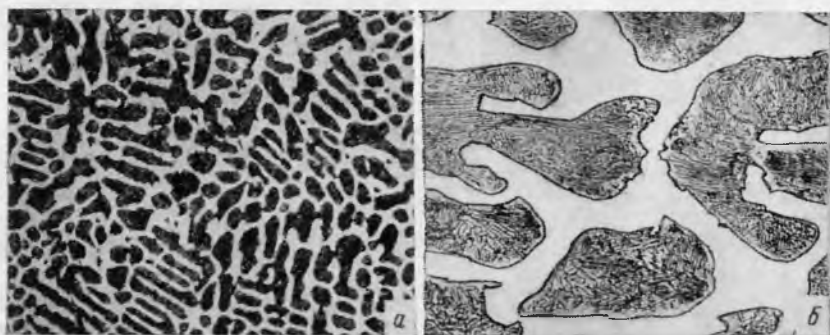


Рис. 124. Структура тонкого (а) и грубого (б) конгломерата фаз в белом чугуна. Травление HNO_3 , $\times 300$

конгломератную структуру и при затвердевании эвтектического чугуна. Формирование ее облегчается при снижении степени эвтектичности расплава или при введении в него некоторых примесей.

В чугунах II (см. рис. 123) эвтектической кристаллизации предшествует выделение первичного аустенита. К тому времени, когда жидкость 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 насаиванию эвтектического аустенита на ветвях первичного, а эвтектический цементит кристаллизуется в промежутках между этими ветвями. Сплав приобретает структуру более или менее тонкого конгломерата фаз (см. рис. 124, а). Таково строение поверхностных слоев кокильных отливок и тонкостенных отливок из низкоуглеродистого чугуна, кристаллизовавшихся в песчаной форме.

С уменьшением количества первичного аустенита или с уменьшением разветвленности его дендритов раздельная кристаллизация эвтектических фаз происходит лишь при малых переохлаждениях. Значительную роль при этом играют примеси, приводящие к понижению температуры солидуса (P , Mo , W). Типичный пример образующейся в этих условиях структуры грубого конгломерата фаз можно наблюдать в рабочем

слое прокатных валков, колес, размольных плит и других массивных отливок из отбеленного чугуна (рис. 124, б).

Травление микрошлифов стандартными реактивами не выявляет границ зерен в цементите (рис. 125, а), в связи с чем при характеристике подобных структур часто применяют термин «монолитный цементит», хотя в действительности этот «монолит» состоит из многочисленных кристаллов.

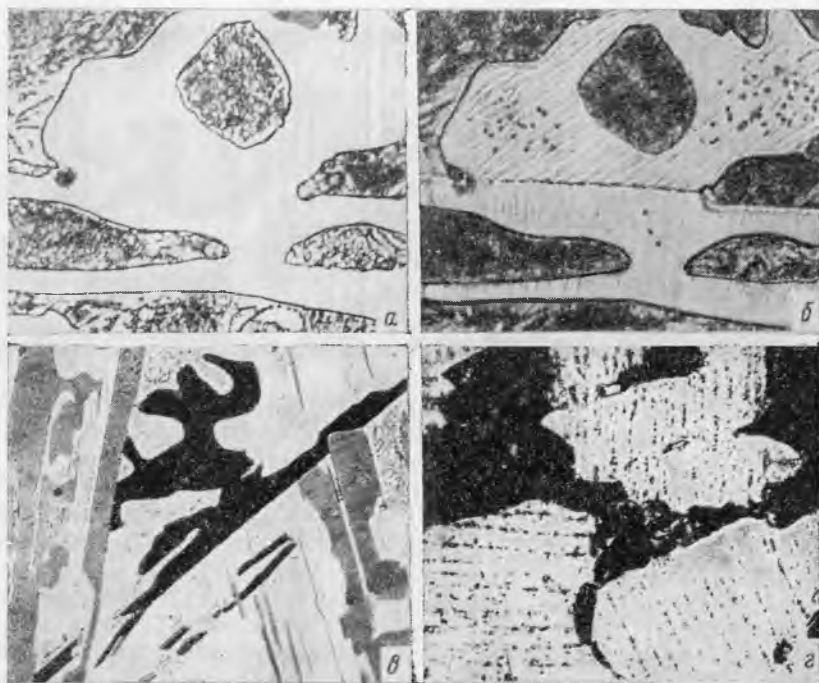


Рис. 125. Структура цементита, выявленная различным травлением:
а, б — $\times 300$; в — $\times 250$; г — $\times 600$

Поликристаллическое строение эвтектического цементита можно выявить термическим травлением шлифов в вакууме (рис. 125, б), травлением в водном растворе пикрата натрия (рис. 125, в) или электролитическим травлением (рис. 125, г). В последнем случае на поверхности цементита выявляется микрорельеф в виде системы тонких канавок, одинаково ориентированных в пределах зерна. Этот рельеф, связанный с послойным ростом цементита, позволяет судить об ориентации зерен в объеме образца. На рис. 125, г показан стык трех различно ориентированных зерен.

При изучении тонкой и зернистой структуры металлических сплавов широко используются фигуры травления, отра-

жающие дефектность и симметрию кристаллов. В железных сплавах подробно изучены фигуры травления в твердых растворах — феррите и аустените, тонкое же строение цементита исследовано мало. Фигуры травления, проявляющие дислокационную структуру цементита, можно наблюдать при отжиге чугуна в потоке водорода [260]. Более четкие формы фигур травления дает термическое травление микрошлифов в вакууме [251].

В обоих случаях образование фигур на поверхности кристаллов цементита связано с процессами локального окисления

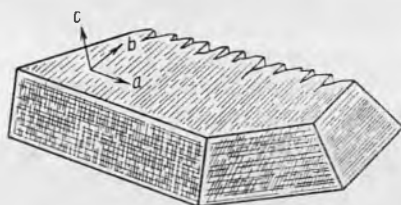
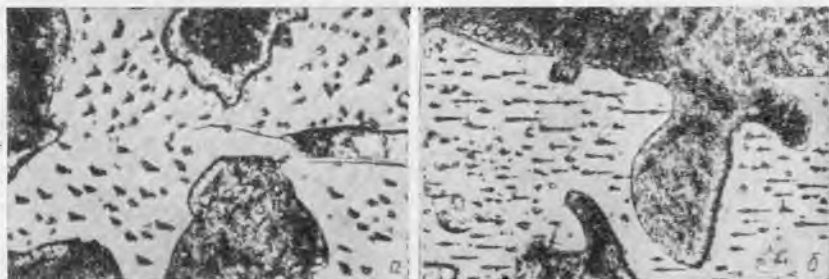


Рис. 126. Фигуры травления в цементите (*a*, *b* — $\times 800$) и схема их расположения в различных разрезах монокристалла (*в*)

и обезуглероживания. Об этом свидетельствует ухудшение травимости цементита с повышением вакуума; при давлении 10^{-5} мм рт. ст. фигуры травления не выявляются. Вместе с тем благоприятные условия для их выявления создаются в атмосфере инертных газов с небольшой примесью кислорода. Атомы, окружающие дефекты кристалла, в том числе атомы углерода, концентрирующиеся в дислокационных трубках, обладают повышенной реакционной способностью. Окислительные процессы, начинающиеся в местах выхода на поверхность шлифа дислокаций, проявляют дислокационную структуру цементита.

Фигуры травления в цементите имеют вид угольников (рис. 126, *a*) или шпилек (рис. 126, *б*). Величина угла в фигурах первого типа может изменяться от 0 до 180° , оставаясь, как и ориентация всех фигур, постоянной в пределах зерна. Благодаря этому по расположению фигур травления можно оценивать и зернистую структуру цементита и разориентацию зерен.

Геометрия фигур травления объясняется особенностями строения или роста кристаллов цементита. Как показано выше, кристалл цементита состоит из плоскопараллельных слоев роста, характеризующихся блочной структурой. Схема монокристалла (рис. 126, в) построена по результатам микроскопических и рентгеновских исследований. Монокристалл рассечен различными плоскостями. Тонкими линиями показаны границы слоев и блоков. При сопоставлении схемы и микроснимков видно, что фигуры травления отражают субструктуру кристалла цементита и их форма зависит от положения секущей плоскости. Фигуры в виде шпилек характеризуют слоистость строения кристалла. Они вытравливаются в зоне секущих плоскостей, осью которой является направление $[010]$. Две стороны угольника отвечают двум основным кристаллографическим плоскостям: базовой плоскости (001) и плоскости тетраэдрических цепочек (010) . Эти фигуры вытравливаются и в других поперечных сечениях, не входящих в указанную зону плоскостей. Величина угла характеризует положение оси зоны. В частности, в зоне секущих плоскостей, осью которой служит направление $[100]$, выявляются прямоугольные фигуры травления.

Используя перечисленные методы выявления кристаллического строения цементита, можно уточнить микроскопическую картину формирования структуры грубого конгломерата фаз в поверхностном слое крупной отливки из отбеленного доэвтектического чугуна.

Кристаллизация начинается с образования ряда плоских дендритов аустенита на поверхности формы. Затем развиваются ветви дендритов, растущие нормально к стенке кокиля. Образуется столбчатая аустенитная арматура отбеленного слоя отливки. Независимо от дендритов в жидкости поверхностного слоя, переохлажденного до температуры T_1 (см. рис. 123), зарождаются кристаллы цементита и растут в виде пластин в глубь отливки. Часто они формируются в виде пучка (см. рис. 122, а). По механизму роста и строению пластины эвтектического цементита не отличаются от пластин первичного цементита.

Эвтектический распад жидкости происходит в результате наслоения эвтектического аустенита на ветвях первичного и роста между ними пластин эвтектического цементита. Остатки жидкости между пластинами и ветвями обогащаются примесями. Это способствует развитию на аустенитном стволе ответвлений второго порядка. Однако их рост экранируется цементитной пластиной и они получают преимущественное развитие вдоль пластины, что приводит к характерной особенности структуры массивных отбеленных отливок: аустенитные ветви второго порядка оказываются развернутыми в направлении затвердевания (рис. 127, а). Разворот фиксируется прорастанием цементитных пластин в междуветвиях, дугообразные сече-

ния пластин также повернуты в направлении роста (рис. 127, б). Каждая из горизонтально расположенных цепочек сечений, видимая на рис. 127, а, принадлежит одной цементитной пластине, развивавшейся в междуветвиях. Рентгеновские исследования выявляют наличие аксиальной текстуры, причем направление [010] в пластинах близко или совпадает с направлением теплоотвода.

Затвердевание данного микрообъема завершается при стыковке цементитных пластин. Если остатки жидкости между ни-

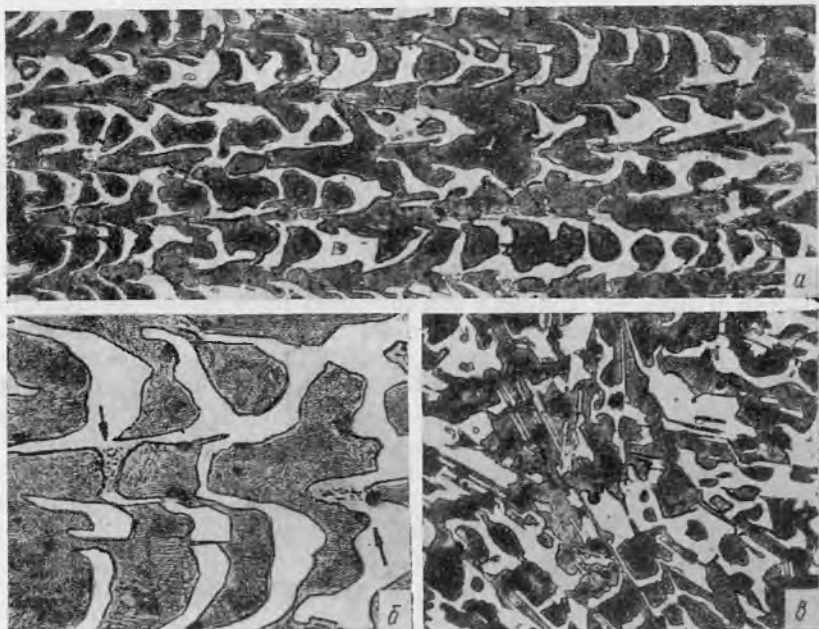


Рис. 127. Структура грубого конгломерата в валковом чугуна. Травление HNO_3 :

а — $\times 100$; б — $\times 300$; в — $\times 100$

ми сильно обогащены примесями, то здесь могут формироваться легкоплавкие фазы и структурные составляющие типа двойных и тройных эвтектик. Например, в чугунах для валков с повышенным содержанием фосфора между пластинами цементита затвердевает тройная фосфидная эвтектика (рис. 127, б), участки которой (отмечены стрелками) располагаются вдоль направления затвердевания. Аналогичное разграничение цементитных пластин легкоплавкими структурными составляющими наблюдается в конгломератных структурах белого чугуна, содержащего вольфрам или молибден. Наличие примесей, характеризующихся коэффициентом распределения $k \ll 1$, является, по-видимо-

му, необходимым условием образования структуры грубого конгломерата фаз в отливках, затвердевающих при относительно большой скорости охлаждения.

В поперечных разрезах столбчатой зоны, когда плоскость шлифа параллельна стенке формы, пластинчатость цементитных кристаллов видна лучше, чем в продольных. Как видно на рис. 127, в, в небольшом участке формируется несколько пластин, ясно различных благодаря их разориентации, наблюдающейся лишь в поперечных разрезах.

Специальным травлением поперечных темплетов, благодаря ликвационным явлениям, можно выявить сечения дендритов первичного аустенита. В области, занятой одним дендритом, обнаруживается много независимых групп цементитных пластин. Это говорит о том, что эвтектический цементит зарождается независимо от дендритов первичного аустенита.

Эвтектический распад при больших переохлаждениях приводит к совместному росту кристаллов аустенита и цементита, сопровождающемуся их взаимным прорастанием. Образуется эвтектика, называемая ледебуритом. Колония ледебурита состоит из цементитной пластины — матрицы, проросшей аустенитом. Длина и ширина колонии значительно превышают ее толщину. Рентгенографические исследования показывают, что плоскостью базиса колонии является плоскость (001) цементитной пластины. Ряды аустенитных ветвей пронизывают цементитную матрицу в направлении [001], и колония имеет вид пчелиных сот (рис. 128), что и привело к появлению термина «сотовый ледебурит».

Микроскопические исследования показывают, что колонии ледебурита формируются на кристаллах цементита. Это хорошо видно в заэвтектических чугунах. В центре каждой ледебуритной колонии имеется базовая пластина первичного цементита (рис. 129, а). В доэвтектических чугунах дендриты первичного аустенита и эвтектические колонии располагаются независимо друг от друга (рис. 129, б). На микрошлифах иногда можно видеть закономерное расположение колонии вокруг аустенитной ветви. Однако последовательная сошлифовка образца показывает, что и в этом случае имеет место независимое формирование колонии; лишь направление ее роста совпадает с направлением аустенитной ветви.

Формирование ледебурита в заэвтектическом чугуне рассматривается в первую очередь потому, что здесь легко выявляется роль карбидной фазы в генезисе колоний. При исследовании использована склонность заэвтектического чугуна к хрупкому разрушению. Трещины большей частью проходят по пластинам первичного цементита и по границам эвтектических колоний (рис. 130). Многократная переполіровка поверхности раскола вскрывает основание колонии и ее продольные разрезы. Такой метод слежения за изменением строения колонии позволяет воссоздать последовательные этапы ее формирования. Используя

данные подобного стереометрического микроанализа, рассмотрим процесс кристаллизации чугуна III (см. рис. 123).

Затвердевание отливки начинается, как правило, на поверхности формы с зарождения и роста карбидных пластин. Формирование первичного цементита продолжается в интервале температур T_2 — T_3 , изменение состава жидкой фазы описывается дви-

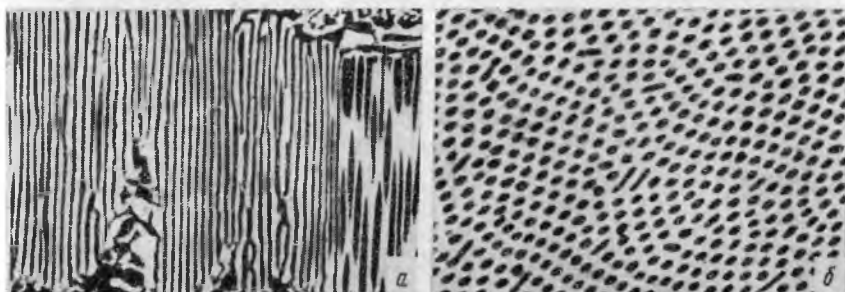


Рис. 128. Поперечное (а) и продольное (б) сечения участка колонии сортового ледебурита. Травление HNO_3 , $\times 150$

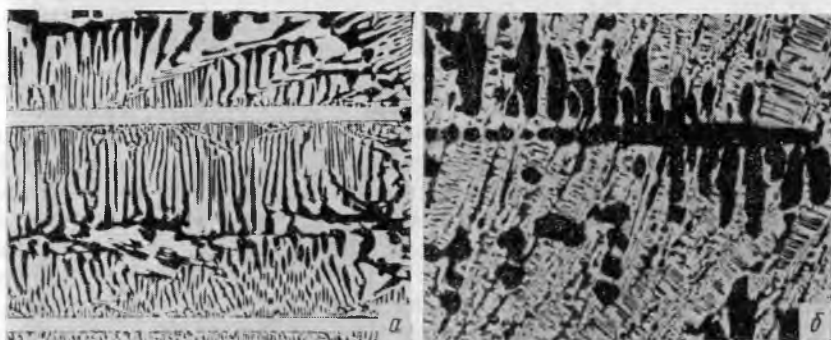


Рис. 129. Связь эвтектических колоний с первичными кристаллами цементита (а) и аустенита (б). Травление HNO_3 , $\times 100$

жением ее фигуративной точки вдоль линии ликвидуса ДС. В зависимости от состава чугуна и скорости охлаждения пластины цементита с разной скоростью растут в глубь отливки. Рост их продолжается и тогда, когда жидкая фаза приобретает эвтектический состав. На поверхности цементитных пластин жидкость обогащается железом и здесь создаются благоприятные условия для образования аустенита, с появлением которого начинается эвтектический распад. Зарождаясь на поверхности цементита, аустенит растет в тонком слое жидкости, омывающей пластину, в виде сильно разветвленных плоских дендритов [43]. Тонкая полировка колонии позволяет выявить начальные этапы этого про-

цесса (рис. 131, а, белые поля—остатки неполированной базовой пластины цементита), а затем полностью вскрывает сформировавшийся слой аустенитных дендритов (рис. 131, б).

Топография зарождения и роста дендритов связана с микро-рельефом поверхности первичного цементита. Отмеченные ранее углубления между ветвями, зубчатые кромки ветвей и волнообразные ступени роста наиболее удобны для зарождения и роста аустенита. Жидкость у этих участков сильнее обеднена углеро-

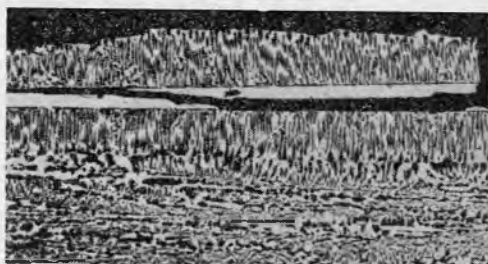


Рис. 130. Разрушение чугуна по границам колоний и по цементитной пластине. Травление HNO_3 , $\times 100$

дом, а конвективное перемешивание раствора, заполняющего углубление, затруднено. Например, на рис. 131, в показан участок основания колонии, где дендриты аустенита огибают ступеньки роста на базовой пластине, декорируя ее волнообразный рельеф. На верхней части снимка видна неполированная соседняя ветвь цементитного кристалла.

Последовательное полирование колонии со стороны расколовшейся базовой пластины часто выявляет картину чередующихся цементитных полос (срезы выступов на базовой пластине) и промежутков, заполненных аустенитом и участками сотовой структуры (рис. 131, г). Как видно из этого рисунка, аустенит в первую очередь растет вдоль уступов на границах ветвей цементитной пластины и затем разрастается к центру ветвей. Дендриты, растущие от двух границ ветви, стыкуются возле осевой линии и сформировавшийся аустенитный слой наследует ветвистую структуру цементитной подкладки. Параллельные тальвеги (рис. 131, б) отмечают зоны стыка аустенитных дендритов по осевым линиям ветвей цементитной подкладки. Образование их и всей системы цементитных прожилок, разделяющих ветви аустенита, составляет важный этап формирования ледебуритной колонии.

Плоский аустенитный дендрит обычно покрывает пластину цементита не сплошным слоем. По мере его роста жидкий раствор, заполняющий промежутки между ветвями, обогащается углеродом. В междуветвях прорастает цементит, являющийся продолжением исходной пластины. Образуется система цементитных прожилок, расположение которых позволяет оценить направление роста и форму аустенитных ветвей. Распростране-

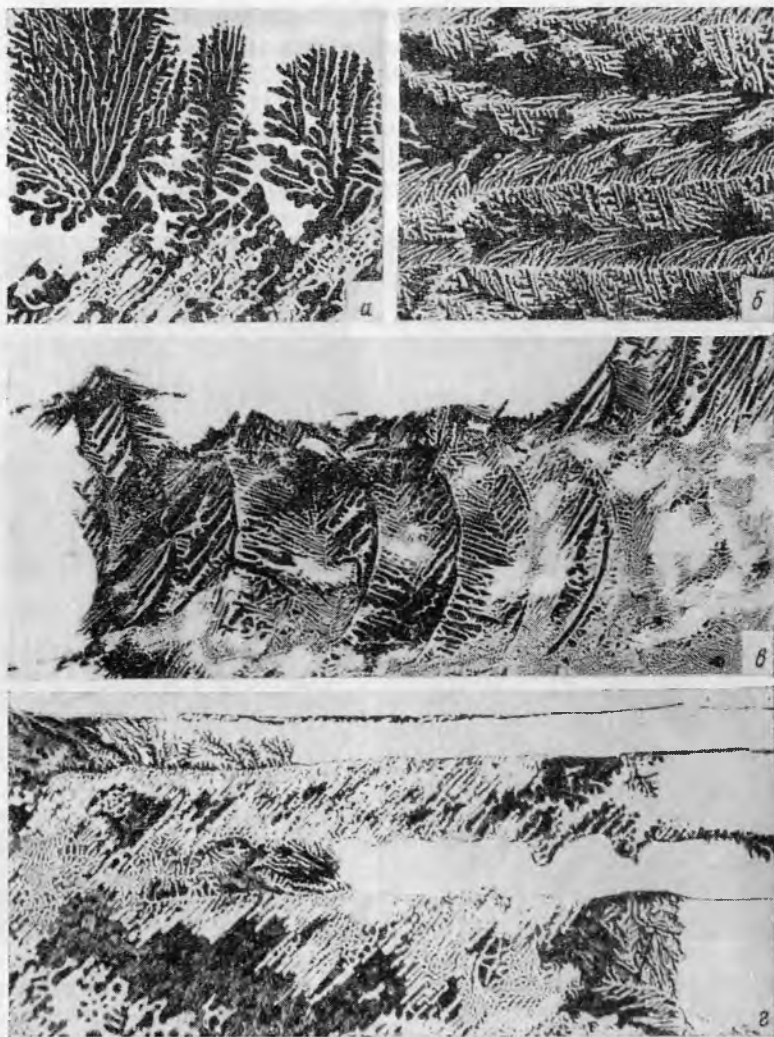


Рис. 131. Плоские дендриты аустенита на поверхности пластин цемента. Травление HNO_3 :
 а — $\times 200$; б, в — $\times 100$

ние аустенитного дендрита вдоль цементитной пластины при одновременном продолжении кристаллизации цемента между аустенитными ветвями следует считать началом совместного роста фаз или, по А. А. Бочвару, началом собственно эвтектической кристаллизации.

Дальнейшее полирование участков, подобных приведенному на рис. 131, б, вскрывает картину зарождения сотовой струк-

ры, характерной для ледебурита. Рассмотрим ряд последовательных сечений колонии у ее основания (рис. 132). Разрастание дендритов аустенита на цементитной пластине показано на рис. 132, *а* и *б*. В левой части видна зубчатая кромка соседней ветви этой же базовой пластины. Направление зубцов, как уже указано, соответствует оси $[010]$ цементитного базиса. Следующим этапом эвтектической кристаллизации является совместный

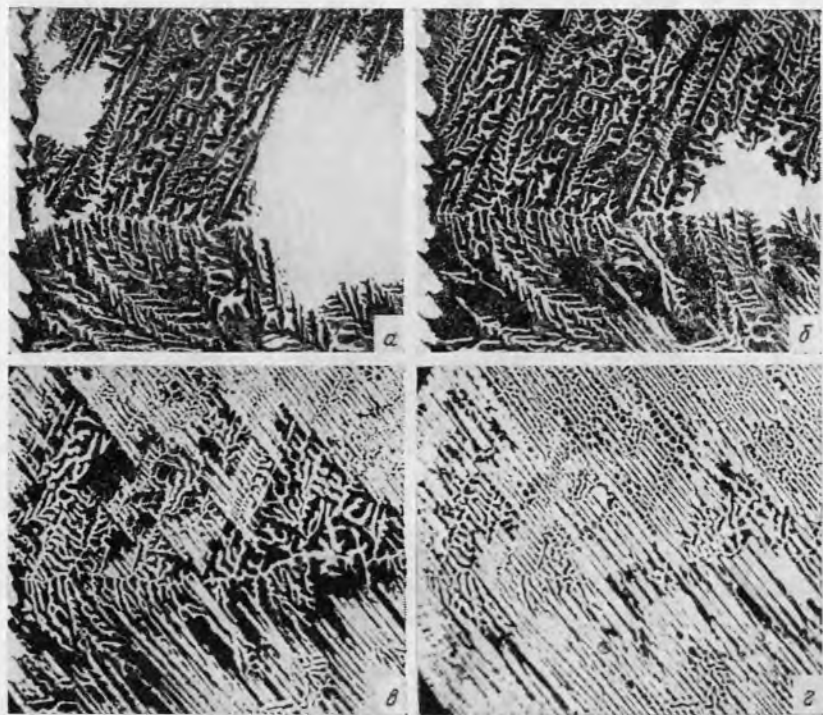


Рис. 132. Последовательные продольные сечения участка ледебурита у основания колонии. Травление HNO_3 , $\times 100$

рост тонких цементитных блоков и аустенитной подложки (рис. 132, *в*). Блоки берут начало от цементитных прожилков. Они параллельны в пределах одной колонии и растут пачками. Их направление совпадает с осью $[010]$ базовой пластины; в этом легко убедиться, сопоставив ориентацию пачек и зубцов соседней цементитной ветви (рис. 132, *а*, *в*).

Формирование пачек блоков происходит следующим образом. Цементитные прожилки растут в междуветвиях аустенита и заполняют их. В обогащенном углеродом слое жидкости у плоского дендрита аустенита создаются условия для продольного разрастания прожилки. Цементит от прожилков первым враста-

ет в жидкость. При этом сохраняется специфическая картина дендритной кристаллизации цементита — от подкладочных прожилков в направлении $[010]$ отходят пачки блоков прямоугольного сечения. Дифференцировка пачек может быть различной в зависимости от степени пересыщения жидкого раствора. При большом пересыщении вместо пачек образуется сплошная цементитная пластинка, параллельная базовой пластине цементита.

Зарождаясь от одних прожилков и пересекая другие, пачки цементитных блоков создают каркас, в каналах (сотах) которого растет эвтектический аустенит, ответвляющийся от плоских дендритов (рис. 132, з).

Процесс послойного формирования основания эвтектической колонии можно наблюдать в образцах, медленное охлаждение которых прерывалось закалкой в воде. На рис. 133 показана колония, растущая вдоль массивной пластины первичного цементита (участок *А* — базовая пластина, *Б* — плоский дендрит аустенита с цементитными прожилками, *В* — слой цементитных блоков, разделенных аустенитом).

В слое *Б* можно выделить участок, где на цементитной подкладке видны только темные сечения аустенитных ветвей от участка, на котором между ветвями уже выросли прожилки цементита. Вначале (слой *Б*) развитие цементитных прожилков происходит в каналах, ограниченных ветвями аустенита. Следовательно, цементит, способствуя зарождению аустенита, уступает последнему роль ведущей фазы. Однако при росте следующего слоя *В* цементит снова становится лидером и, по-видимому, ведет рост колонии и в дальнейшем.

При формировании основания колонии могут создаваться и такие условия, что плоские дендриты аустенита разрастаются вдоль базовой пластины до полного слияния ветвей. Возникает почти сплошной аустенитный слой с редко встречающимися прожилками (см. рис. 131, з). При росте пачек цементитных блоков над таким слоем сотовая структура не образуется. Между блоками прорастают пластинчатые ответвления аустенита; типичный вид продольных сечений колонии у ее основания показан на рис. 134, а. Области сотовой структуры отвечают участкам слоя *Б* с развитой системой межветвевых прожилков, области пластинчатой структуры — чисто аустенитным участкам слоя *Б*. При дальнейшем утолщении колонии пластины аустенита разде-

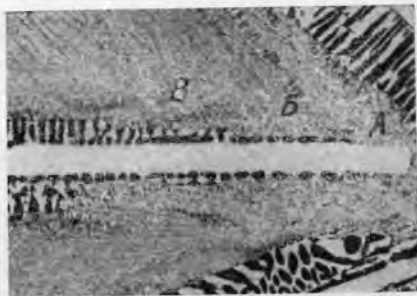


Рис. 133. Поперечное сечение колонии, начало формирования которой прервано закалкой. Травление HNO_3 , $\times 100$:

А — базовая пластина; *Б* — плоский дендрит аустенита с цементитными прожилками; *В* — слой цементитных блоков

ляются на стержни и вся структура становится сотовой. Промежуточный этап этого процесса показан на рис. 134, б, где пластинки аустенита имеют пережимы или уже разделены.

Используя современные представления о развитии ячеистого фронта кристаллизации [312], опишем механизм перехода пластинчатой структуры в сотовую. Цементит в ходе послойного роста может несколько опережать аустенитные прослойки. Об

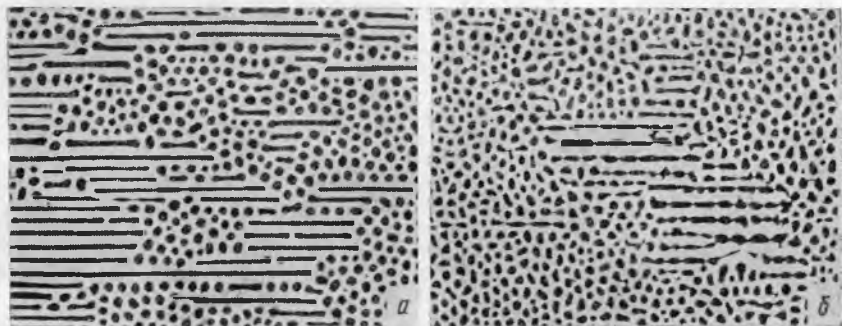


Рис. 134. Переход от пластинок (а) к стержням (б), $\times 200$

этом свидетельствует прямолинейность и закономерная ориентация цементитных блоков, а также форма фронта кристаллизации эвтектики, наблюдаемая в образцах, закаленных в процессе затвердевания. Изометрическая модель участка фронта кристаллизации показана на рис. 135, а. Около аустенитных пластин жидкость обогащается примесями. На кромках пластин появляются выступы (рис. 135, б). Плоский фронт кристаллизации аустенита превращается в ячеистый. Следует учитывать, что аустенит как фаза с высокосимметричной упаковкой может разветвляться перпендикулярно к основанию колонии. Разветвление же цементита в этом направлении из-за анизотропии его строения мало вероятно.

Рост аустенитных выступов приводит к обогащению разделяющей их жидкости углеродом. Начинается прорастание цементита в промежутках между выступами. Так как оно идет в плоскости (001), характеризующейся наиболее сильными межатомными связями в цементите, то скорость прорастания велика. Между соседними блоками цементита образуются перемычки, аустенитная пластина оказывается расчлененной (рис. 135, в), пластинчатая структура переходит в стержневую [47].

Таким образом, на начальном этапе совместного роста фаз создается тонкодифференцированное основание колонии. Схема этого процесса, обобщающая результаты послойного микроанализа, приведена на рис. 136. Первые три рисунка (1—3) описывают образование слоев А, Б и В, остальные — последующий

рост микрообъема сотового ледобурита. На левой половине каждого рисунка показан вариант зарождения сотовой структуры в слое В. При большой плотности расположения цементитных прожилки благоприятные условия для совместного роста фаз создаются уже в слое В. Образование вышележащих слоев в этом случае заключается в нарастании цементита на прожилках

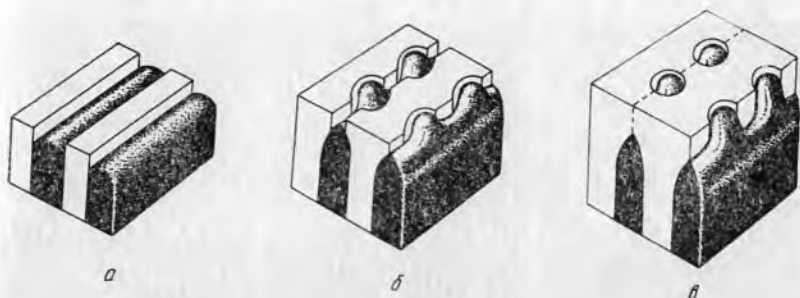


Рис. 135. Схема перехода пластинчатой структуры эвтектики в сотовую

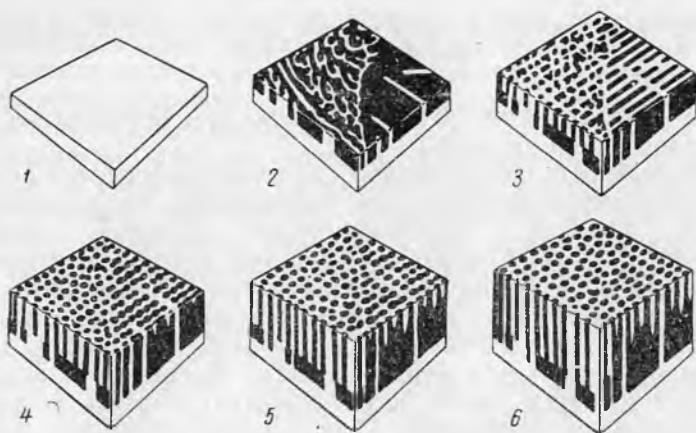


Рис. 136. Схема роста ледобурита

и развитии аустенитных промежутков. Правые половины рисунков иллюстрируют второй вариант формирования сотовой структуры. Переход пластин аустенита в стержни лучше всего отображен на правых боковых гранях позиций (рис. 136, 4—6).

Рассмотрим дальнейший рост ледобурита на сформировавшемся основании. Ранее предполагалось, что в процессе утолщения колонии на фронте кристаллизации карбида зарождаются новые включения аустенита, а росшие ранее — выклиниваются и аустенит в виде мелких эллипсоидов оказывается диспергированным в цементитной матрице.

Стереометрический микроанализ показывает, однако, что обе фазы эвтектики растут непрерывно и зарождение новых кристаллов на фронте эвтектической кристаллизации не происходит. Из того факта, что цементит эвтектической колонии является непосредственным продолжением кристалла первичного карбида, следует, что цементитная матрица является монокристаллом.

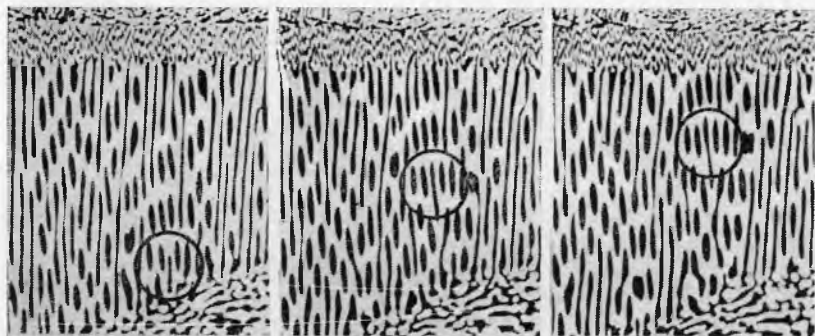


Рис. 137. Последовательные косые сечения участка ледобуритной колонии. Травление HNO_3 , $\times 100$

Прямое доказательство этому получено при рентгенографическом исследовании колоний.

Непрерывность эвтектического аустенита в пределах колонии выявляется непосредственно на микрошлифе, когда плоскость разреза колонии перпендикулярна базовой пластине (см. рис. 129, а). Сечения аустенитных стержней соединяют аустенитное обрамление базовой пластины с периферией колонии. Немногочисленные локальные разрывы сечений связаны с обсуждаемой ниже ячеистой субструктурой ледобурита.

Можно убедиться в непрерывности аустенита и путем сошлифовки наиболее часто встречающихся разрезов колоний с эллипсовидными сечениями. Три последовательных разреза колонии в образце чугуна эвтектического состава приведены на рис. 137. Образец закален во время затвердевания; поверхность колонии хорошо видна в верхних участках снимков на границе с тонкой эвтектикой, в которую превратилась жидкая фаза при закалке. Выбрав на первом разрезе участок структуры с запоминающейся конфигурацией (отмечен кружком), можно проследить за его перемещениями на остальных разрезах, вплоть до периферии колонии. Следовательно, эллипсы представляют собой косые сечения аустенитных стержней, растущих от основания колонии.

О монокристалльности аустенита в пределах колонии или ее участков свидетельствует однообразная ориентация пластин вторичного цементита (рис. 138).

Особое внимание следует уделить микроморфологической характеристике образцов, закаленных в процессе эвтектической кристаллизации. Около колонии, выросшей до момента закалки, образуется слой тонкой эвтектики, являющийся продолжением



Рис. 138. Вторичный цементит в ледебуритном аустените. Травление HNO_3 , $\times 500$:

а — продольное; *б* — поперечное сечение колонии

той же колонии. При большом увеличении (рис. 139, *а*) видно, что более тонкое строение ледебурита в этом слое связано не с зарождением новых кристаллов, а с разветвлением ранее росших толстых ветвей аустенита. Если некоторые тонкие аустенитные ветви и выглядят изолированными, их связь с толстыми выявляется после полирования.

Поперечные разрезы колоний, подобные показанному на рис. 139, *а*, встречаются на микрошлифах редко. Чаще видны косые сечения (рис. 139, *б*). В зависимости от соотношения скоростей охлаждения граница слоя, образовавшегося при закалке, выражена более или менее резко. Форма же эллипсоидных сечений аустенита зависит от положения секущей плоскости. Здесь связь аустенита тонко- и грубодифференцированной частей колонии не очевидна.

Вывод, к которому обычно приходят при рассмотрении подобных структур, на первый взгляд, кажется естественным: увеличение переохлаждения жидкости при закалке вызывает зарождение многочисленных кристаллов аустенита. Ошибочность этого вывода выясняется при стереометрическом микроанализе, результат которого можно обобщить построением модели участка колонии (рис. 139, *в*). При разрезе ее любыми плоскостями, кроме вертикальных, тонкие отростки аустенита выглядят изолированными от толстых ветвей, тогда как в действительности они связаны.

Таким образом, ускорение охлаждения, вызванное закалкой, не нарушает непрерывного развития эвтектических фаз, а приводит к усилению их разветвления. В условиях же постоянной скорости охлаждения рост ледебурита имеет характер стационарного процесса, механизм которого можно описать следующим образом.

Одновременная кристаллизация цементита и аустенита, происходящая на поверхности эвтектической колонии, создает в жидкости перед фронтом кристаллизации неравномерное распределение углерода, с периодичностью, обусловленной чередованием аустенитных и цементитных участков на фронте

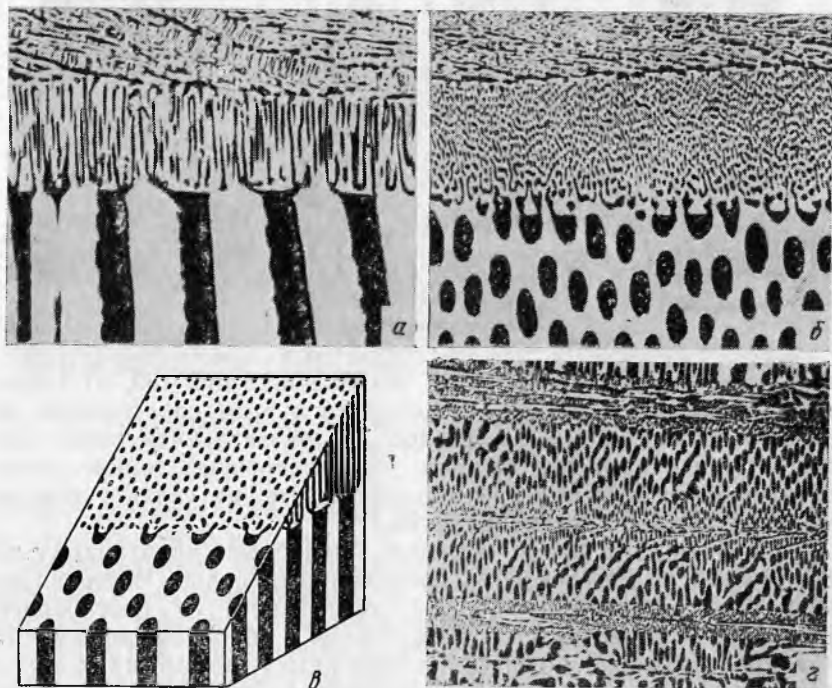


Рис. 139. Увеличение разветвленности эвтектических фаз при ускорении охлаждения. Травление HNO_3 , $\times 400$

кристаллизации. Это чередование можно оценить величиной λ , равной сумме толщины аустенитного стержня и цементитного промежутка, характеризующей дифференцировку колонии. Максимальные изменения состава жидкости наблюдаются непосредственно у поверхности колонии. В контакте с цементитом жидкость обогащена железом, а в контакте с аустенитом — углеродом. Благодаря этому в жидкости, главным образом вдоль поверхности колонии, происходит диффузионный перенос углерода из мест контакта с аустенитом к местам контакта с цементитом, что поддерживает жидкость, соприкасающуюся с цементитом, в состоянии пересыщения углеродом, а соприкасающуюся с аустенитом — в состоянии пересыщения железом. Тем самым сохраняется возможность дальнейшей кристаллизации эвтектических фаз. Все это придает эвтектическому рас-

паду характер стационарного процесса и приводит к созданию регулярной сотовой структуры ледебурита.

Здесь не рассматривается диффузионное перемещение железа, так как подавляющее большинство атомов железа, находящееся в жидкости перед фронтом кристаллизации цементита, входит в состав цементита.

В отличие от отдельной кристаллизации, наблюдаемой при формировании конгломератных структур, ледебуритное превращение является примером совместного роста и взаимного прорастания фаз. Кооперативный характер роста определяется тем, что межфазовые расстояния на фронте кристаллизации малы и градиенты концентрации велики. Это обуславливает большую скорость диффузионного выравнивания состава расплава и предотвращает зарождение новых кристаллов аустенита в жидкости, контактирующей с цементитом и обогащенной железом. По той же причине затруднено образование новых зародышей цементита в жидкости, прилегающей к аустениту. Благодаря совместной кристаллизации аустенита и цементита их рост взаимно ускоряется. Линейная скорость кристаллизации колонии намного больше, чем скорость утолщения пластины первичного цементита.

Увеличение степени переохлаждения жидкой фазы, вызванное ускорением охлаждения, замедляет диффузионный перенос. Однако в условиях большого переохлаждения прогрессирует дендритное разветвление кристаллизующихся фаз. Очередные наслоения эвтектического цементита растут сильно разветвленными, увеличивается разветвленность и аустенита. Уменьшение дифференцировки колонии поддерживает высокий уровень концентрационных градиентов и непрерывность роста фаз сохраняется.

Указанная взаимосвязь между дифференцировкой колонии и линейной скоростью кристаллизации эвтектики количественно описывается уравнением Тиллера (см. стр. 87). Экспериментальное исследование направленно кристаллизовавшегося белого чугуна показало [505], что уравнение хорошо отражает изменения морфологии ледебурита при $n=0,34$.

В белых чугунах, как и в серых, часто наблюдается неравномерная дифференцировка колоний по сечению: в центре разветвленность велика, а по мере утолщения колоний она уменьшается (рис. 139, г). Уменьшение скорости роста связано с уменьшением переохлаждения из-за выделения тепла кристаллизации и накопления примесей. Периферийный тонкодифференцированный слой колонии на рис. 139, г, образовался во время закалки отливки.

При определении фазы, ведущей ледебуритное превращение, необходимо учитывать следующее. Эвтектический цементит растет, как и первичный, послойно — путем зарождения слоев и их тангенциального разрастания. Плоскость слоя нормальна

по отношению к направлению перемещения фронта кристаллизации. В связи с этим фронт кристаллизации настолько ровен (в отличие, например, от фронта роста аустенито-графитной эвтектики), что микроскопическое определение опережающей фазы затруднено. О том, что карбидная фаза ведет кристаллизацию, свидетельствуют геометрическая правильность поверхности колонии и ее конечная пластинообразная форма.

Резюмируя анализ морфологических особенностей ледебурита, можно сделать вывод, что формирование колонии представляет собой кооперативное прораствание эвтектических фаз

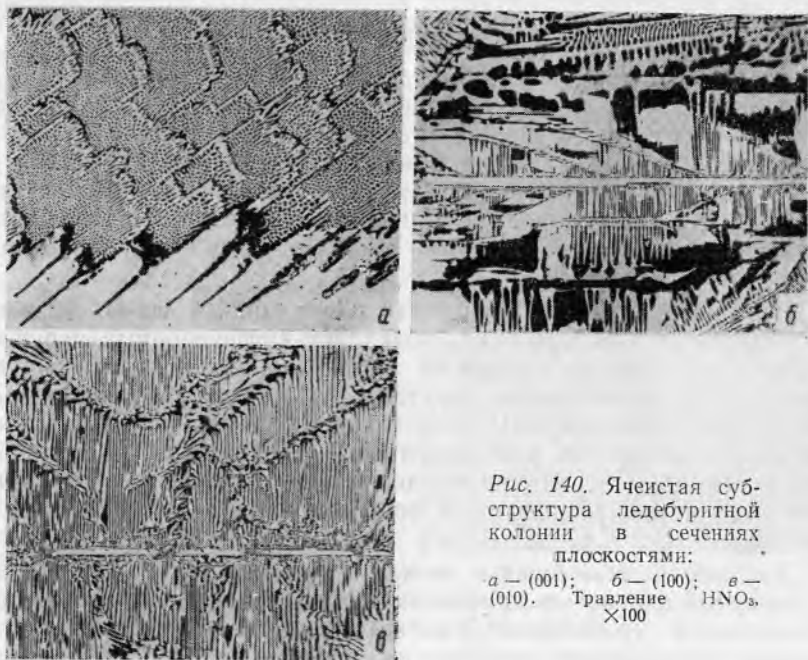


Рис. 140. Ячеистая субструктура ледебуритной колонии в сечениях плоскостями:
а — (001); б — (100); в — (010). Травление HNO_3 , $\times 100$

друг в друге. Размеры бикристаллитных участков колонии можно определить величиной плоских аустенитных дендритов, растущих на базовой цементитной пластине.

Ячеистая субструктура ледебурита, описанная в работе [43], исследована недостаточно. На продольных разрезах колоний (рис. 140, а) границы ячеек отмечены огрублением структуры и зубчатой формой, воспроизводящей очертания базовой цементитной пластины (последняя видна в нижней части рис. 140, а, так как секущая плоскость проходит под небольшим углом к основанию колонии).

В разрезах колонии плоскостью, параллельной (100), т. е. в направлении оси блоков цементита [010], ячейки обычно видны в виде наползающих друг на друга ступенек, повернутых

в направлении затвердевания (рис. 140, б). Участки ячеек, опирающиеся на базовую пластину, имеют сотовую структуру. Передние же участки треугольной формы, нарастающие на соседнюю ячейку (головки ячеек), не имеют сотовой структуры. Указанная особенность наблюдается только в разрезах колонии плоскостью (100) и важна для понимания механизма роста ячеек. В любых других поперечных разрезах, в том числе при сечении колонии плоскостью (010), ячейки имеют вид наслаивающихся друг на друга участков сотового строения (рис. 140, в). Если чугун кристаллизуется при малом переохлаждении, перекрытие ячеек незначительно и границы между ними располагаются почти нормально к плоскости цементитного базиса [43].

Существенную роль в образовании ячеек играет разновременное начало роста ледебурита вдоль пластины, обусловленное температурной и концентрационной неоднородностью, создающейся по сечению отливки, а следовательно, и вдоль пластины первичного цементита.

Разновременность зарождения ледебурита не обязательно связана с возникновением на различных участках пластины большого числа плоских дендритов аустенита, над каждым из которых формируется своя собственная ячейка. Аустенит, зародившись на каком-либо участке, может разрастаться вдоль всей пластины в виде одного разветвленного кристалла. При малом переохлаждении, когда линейная скорость кристаллизации велика, а скорость образования зародышей мала, происходит именно этот процесс. Во всяком случае, он захватывает достаточно большую площадь подкладки. Ветви аустенита покрывают эту площадь в определенной последовательности. В той же последовательности идет образование других элементов основания колонии — системы межветвевых прожилок цементита, пачек цементитных блоков слоя В (см. рис. 133). Таким образом, основание колонии приобретает ступенчатый рельеф, чему способствует и описанный ранее рельефный характер поверхности цементитной пластины. Поскольку скорость роста цементита в плоскости (001) максимальна, ранее сформировавшиеся и возвышающиеся над соседями ячейки получают возможность продольного разрастания.

Первоначальное число ячеек можно связать с числом пачек цементитных блоков, возникающих в слое В (см. рис. 133 и 136). Но разница в толщине и уровне для многих близко расположенных пачек столь мала, что они сливаются и образуют укрупненные ячейки. Этот процесс можно проследить во время полирования колонии.

Продольное разрастание ячеек, сопровождающее их поперечный рост, приводит к экранированию менее развитых ячеек (рис. 140, б). Жидкость на границах между ячейками обогащается примесями, понижающими температуру ликвидуса. Дей-

ствительная же температура повышается, так как выделяющееся тепло кристаллизации распределяется в малом эффективном объеме жидкости. Уменьшение переохлаждения замедляет скорость роста пограничных участков ячеек и структура их грубеет. В чугунах с повышенным количеством примесей на границах ячеек обнаруживаются тонкие прослойки легкоплавких эвтектик, например фосфидной.

Микроанализ поперечных разрезов колоний в образцах, закаленных в ходе затвердевания, вскрывает конкурирующий рост

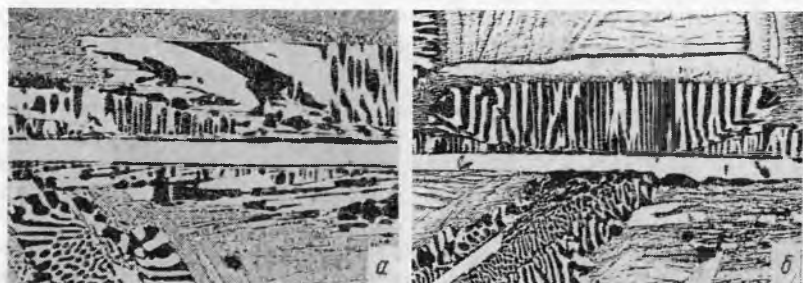


Рис. 141. Перекрывание ячеек в поперечных разрезах колоний. Травление HNO_3 , $\times 100$

ячеек (рис. 141). При разрезе вдоль направления $[010]$ в каждой ячейке отчетливо выявляется центральная часть с сотовой структурой и наползающая на соседнюю ячейку головная часть (рис. 141, а), треугольные сечения которой состоят либо из аустенита, либо из цементита. В случае, показанном на рис. 141, а, секущая плоскость составляла с осью $[010]$ небольшой угол — поэтому здесь в головке ячейки видны косые разрезы двух цементитных и одного аустенитного треугольников. Если угол между секущей плоскостью и направлением оси блоков велик, в разрезе видно боковое нарастание ячеек друг на друга (рис. 141, б). В наслаивающихся участках наблюдается лишь незначительное увеличение дифференцировки эвтектики — по сравнению с центральной частью ячейки, опирающейся на базовую пластину.

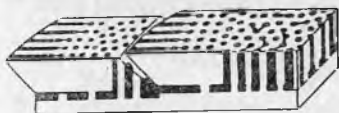
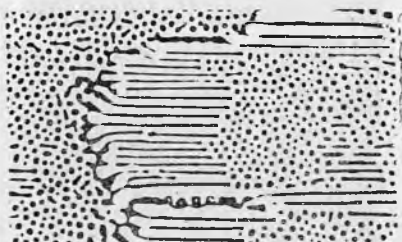
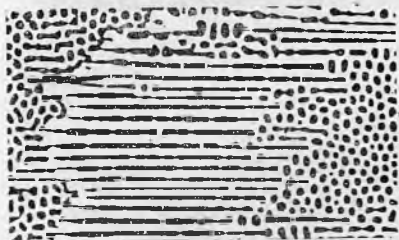
Из полученных данных следует, что на начальной стадии роста колонии формируется сотовая структура, служащая основанием центральной части ячейки (рис. 142, а). Важнейшим условием этого является переплетение цементитных прожилок слоя Б и пачек цементитных блоков слоя В. Когда одна ячейка в силу более раннего развития начинает находить на другую, образуется ее головная часть (рис. 142, б). Она не имеет под собой базы в виде слоя В и ее ведущим структурным элементом является пачка цементитных блоков. Между блоками прорастают пластины аустенита, которые в начальный

момент формирования головной части ячейки ответвляются от аустенитной подложки (слоя В). Кооперативный рост аустенита и цементита приводит к образованию пакета пластинчатых ответвлений обеих фаз, составляющего головную часть ячейки (рис. 142, в). Треугольная форма пакета связана с экранированием его роста соседней ячейкой.

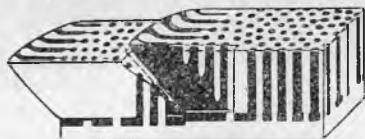


а

Рис. 142. Схемы роста ячеек и изменение их структуры с удалением от базовой пластины. Травление HNO_3 , $\times 250$



б



в

В процессе развития ячейки пластины аустенита головной ее части расчлняются в стержни. Механизм этого разделения ясен из рис. 135 и 142, в сечении ячеек плоскостью $[100]$ оно видно на рис. 140, б, в верхней части колонии, справа. Расчленение аустенита обнаруживается и в продольных сечениях ячеек, в особенности в марганцевых чугунах, цементит которых отличается хорошо выраженной блочностью (рис. 143, а). По мере удаления от переднего торца ячейки в полосках аустенита появляются пережимы, полосы дробятся и, наконец, превращаются в пунктирные цепочки.

Если на ранних стадиях роста кромки ячеек (в продольном сечении) имеют огранку, то в дальнейшем, по мере утолщения колонии, они скругляются и головная часть ячейки приобретает веерообразную структуру (см. рис. 142, в). Существование та-

кой веерной (розеточной) структуры в белом чугуна отмечалось давно [52]. Она обусловлена тем же ускоренным ростом выступов на фронте кристаллизации, который описан при анализе волнистого рельефа цементитных пластин. В углублениях между выступами скапливается жидкость, обогащенная примесями. Показателен микроучасток заэвтектического чугуна на рис. 143, б. Пластина первичного цементита, расположенная

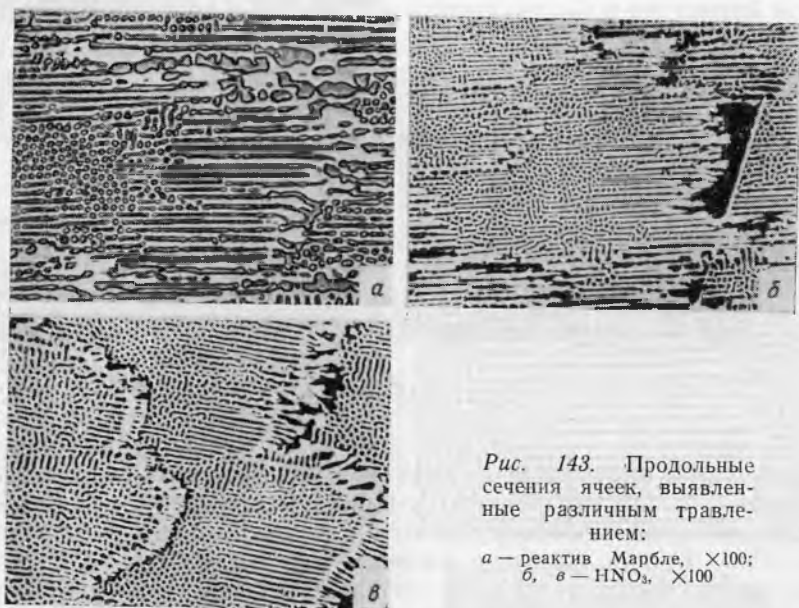


Рис. 143. Продольные сечения ячеек, выявленные различным травлением:

а — реактив Марбле, $\times 100$;
б, в — HNO_3 , $\times 100$

на пути растущей ячейки, затрудняла отток примесей (и диффузионный подвод углерода) и способствовала развитию скругленного контура головки ячейки. Намечается и искривление концов цементитных пластинок, т. е. их разрастание под углом к направлению блоков. Оно связано с изменением формы фронта кристаллизации, так как вектор максимальной скорости роста эвтектических фаз нормален к поверхности фронта кристаллизации. В конечном счете развитие этого процесса приводит к характерной веерной структуре межячеистых границ, выявляемой на поверхности ледебуритных колоний (рис. 143, в).

Период ячеистой субструктуры колонии, характеризуемый числом ячеек на единицу площади продольного сечения, определяется в основном двумя факторами: содержанием примесей и скоростью охлаждения. Увеличение концентрации примесей препятствует срастанию ячеек на начальном этапе формирования колонии. Увеличение скорости охлаждения также усиливает различия условий роста соседних участков колоний и затруд-

няет диффузионное перераспределение примесей в жидком растворе. Однако следует иметь в виду, что в последнем случае ускоряется продольное разрастание ячеек. Ячейки, зародившиеся первыми, сильно развиваются из-за экранирования роста последующих ячеек. При большой скорости охлаждения эвтектические ячейки растут преимущественно перпендикулярно

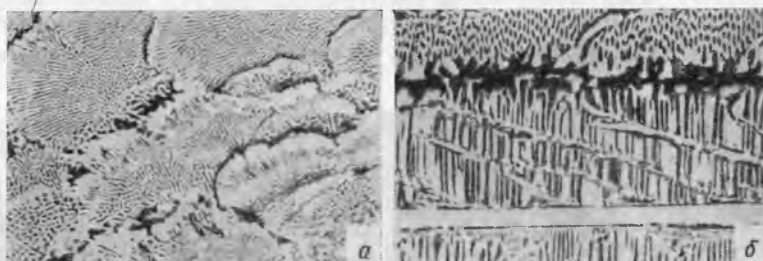


Рис. 144. Ячеистая структура ледобурита в ускоренно затвердевшем чугунае:

a — $\times 200$ продольный; *б* — $\times 400$ — поперечный разрез

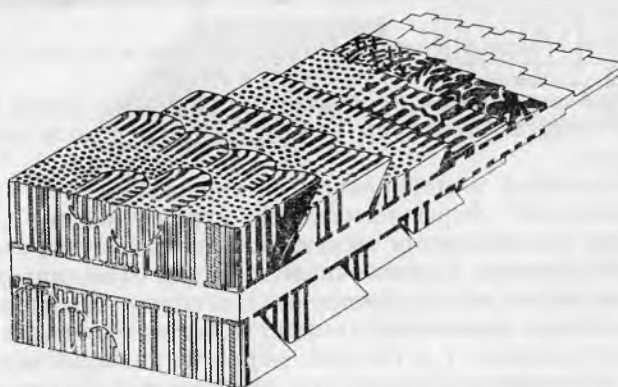


Рис. 145. Модель ледобуритной колонии

охлаждающей поверхности. Границы ячеек сильно наклонены в сторону продольного роста колонии и соседние ячейки перекрывают друг друга (рис. 144, *б*). Более четко выраженным становится веерное строение ячеек в поперечных разрезах колоний (рис. 144, *а*).

Следовательно, в чугунае заэвтектического состава колонии ледобурита развиваются на пластинах первичного цементита и имеют ячеистое строение. Общая схема колонии представлена на рис. 145. Боковые участки колонии отсечены плоскостями (010) (фронтальное сечение) и (100). На поверхности показаны последовательные этапы формирования сотовой ячеистой структуры ледобурита.

Формирование ледебурита в эвтектических и доэвтектических чугунах отличается тем, что вместо пластины первичного цементита роль базы, на которой развивается колония сотового строения, играет пакет тонких цементитных пластинок, разделенных аустенитом. Обычно толщина этого центрального пакета невелика (рис. 146, а), однако он может составлять и большую долю колонии (рис. 146, б).

Ранее предполагалось, что центральный пакет формируется в результате попеременного образования пластин аустенита

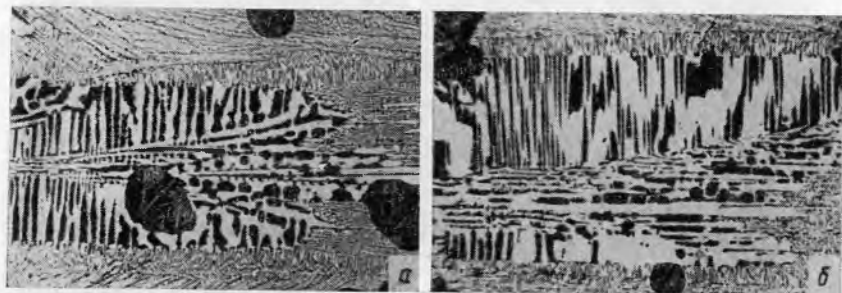


Рис. 146. Колонии ледебурита в доэвтектическом чугуне, $\times 100$

и цементита и является продуктом продольного роста. Образование же сотовой структуры осуществляется в ходе поперечного роста фаз.

Представление о продольном и поперечном росте уместно при формальной морфологической характеристике колоний. Однако при рассмотрении механизма роста эвтектических фаз оно может привести к ошибочным выводам. Так, авторы работы [505] полагают, что существуют два сорта пластинок цементита — растущие продольно (в центральном пакете) и в поперечном направлении (в сотовом обрамлении колонии). Шайль и Поль [474], предполагают, что центральный пакет является продуктом раздельной кристаллизации фаз: вначале в жидкости растут пластинки первичного (по терминологии авторов [474]) цементита, затем в промежутках между ними кристаллизуется твердый раствор. Сотовый же ледебулит представляет собой, согласно [474], нормальную эвтектическую структуру.

Различия в представлениях о механизме образования указанных структур в некоторых работах закреплены терминологически. Хаджес и Рикард предлагают различать ледебуритную и пластинообразную эвтектики белого чугуна [461]. С подобной классификацией нельзя согласиться. Термин ледебурит является общепринятым для обозначения аустенито-цементитной эвтектики — независимо от характера микроморфологических деталей структуры. Кроме того, оба структурных типа эвтектической смеси сосуществуют в пределах одной колонии

(рис. 146). Нет смысла называть участки одной колонии эвтектиками различного типа. Представляется целесообразным сохранить для обозначения аустенито — цементитной эвтектики термин ледебурит, подразделяя его на ледебурит сотового и пластинчатого строения. Такая классификация более обоснована: обе структуры генетически близки и в основе их формирования лежит механизм кооперативного роста фаз.

Представление о пластинчатом ледебурите как о пакете разрозненных, самостоятельно сформировавшихся пластинок

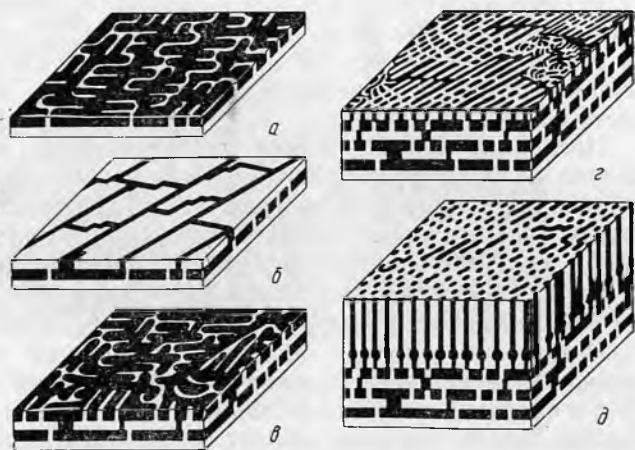


Рис. 147. Схема формирования пластинчатого ледебурита

цементита и аустенита опровергается результатами стереометрического микроанализа. Последовательное полирование колоний показывает, что пакет образован двумя переплетенными кристаллами, плоско-параллельные ответвления которых однообразно ориентированы.

Механизм формирования пластинчатой структуры можно представить следующим образом (рис. 147). В доэвтектических и эвтектических чугунах, так же как и в заэвтектических, для зарождения эвтектической колонии необходимо образование пластинки цементита. Опыт показывает, что зарождение колонии на кристалле фазы, впоследствии ведущей рост колонии, является общей закономерностью кристаллизации эвтектик в металлических сплавах [246; 22, с. 110].

Размеры зародышевой пластинки невелики. В процессе ее роста окружающая жидкость обедняется углеродом и вскоре на боковой поверхности пластинки зарождается и растет плоский дендрит аустенита (рис. 147, а). Жидкая фаза около него обогащается углеродом и формируется новый цементитный слой. Как показано выше, он (слой В, рис. 133) растет в виде пачек цементитных блоков, разделенных аустенитом. Однако возмо-

жен и другой путь формирования основания колонии. Если жидкая фаза, омывающая плоский дендрит аустенита, сильно пересыщается углеродом, над дендритом разрастается пластинка цементита, берущая начало от межветвиевой прожилки. Размеры такой пластинки малы и весь слой над аустенитным дендритом представляет собой мозаику из пластинок (рис. 147, б). В промежутках между ними прорастает аустенит и растет в виде нового дендритного слоя вдоль поверхности пластинок (рис. 147, в). В многократном повторении этого процесса и заключается формирование пластинчатого пакета фаз.

Если ширина каждой цементитной пластинки в мозаике превышает ширину блоков в цементитной пачке, то, несмотря на прорастание аустенита между пластинками, тонкая дифференцировка фронта кристаллизации и условия для совместного роста фаз не создаются.

Послойное формирование эвтектического пакета продолжается до тех пор, пока очередной цементитный слой не начнет расти в виде пачек блоков (рис. 147, г). Прорастание аустенита между блоками создает тонкодифференцированный двухфазный фронт кристаллизации, поочередное наложение фаз сменяется их совместным ростом, в ходе которого и образуется наружный сотовый слой эвтектической колонии (рис. 147, д).

Изменение строения колонии в процессе ее образования вызвано изменениями условий роста кристалла ведущей фазы. Рост цементитного участка данного слоя в виде пластинки или в виде пачки блоков зависит от концентрации углерода в жидкости. При большом пересыщении жидкости углеродом формируется пластинка, а при малом железо играет роль примеси. В связи с этим отметим два фактора, влияющих на образование пластиночной структуры. Первый фактор — степень эвтектичности чугуна. Если сопоставить однотипные отливки из чугунов с разным содержанием углерода, затвердевавших в одинаковых условиях (например, в сырой песчаной форме), доля пластиночного ледебурита будет различной.

В заэвтектическом чугуне колонии, выросшие на пластиночном пакете, встречаются редко. Большинство колоний растет на пластинах первичного цементита. В чугунах эвтектического или близкого к нему состава базовые пластиночные пакеты, как правило, тонкие. С понижением степени эвтектичности доля пластиночного ледебурита возрастает, толщина центральных пакетов увеличивается. В отливках из малоуглеродистых доэвтектических чугунов эвтектическая составляющая может быть представлена лишь пластиночным ледебуритом (рис. 148).

Связь между степенью эвтектичности чугуна и строением колоний обусловлена, по-видимому, тем, что в доэвтектических чугунах рост первичного аустенита (в том числе дорастание дендритов при переохлаждении ниже солидуса) создает дополнительный резерв углерода, способствующий формированию

пластиночной структуры на начальной стадии роста колоний. В заэвтектическом же чугуна рост пластин первичного цемента, наоборот, обедняет окружающую жидкость углеродом и условия для формирования пластиночной структуры не создаются.

Высказанные соображения позволяют оценить влияние второго фактора, способствующего кристаллизации пластиночного ледебурита: степени переохлаждения жидкого раствора.

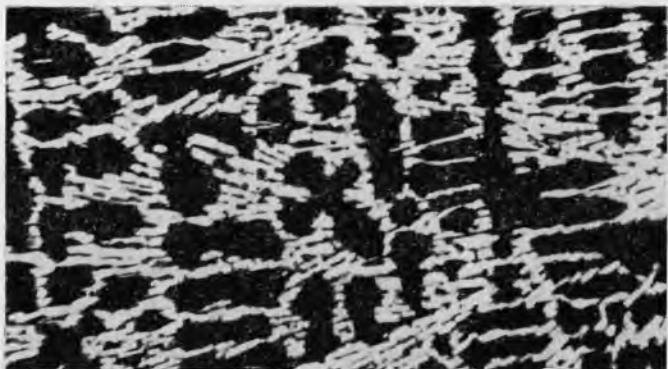


Рис. 148. Пластиночный ледеburит в доэвтектическом чугуна. Травление HNO_3 , $\times 200$

При сопоставлении термограмм затвердевания и микроструктуры чугуна, подвергавшегося предварительному перегреву, установлено [48, с. 5), что с повышением температуры перегрева увеличивается переохлаждение жидкости и возрастает относительный объем пластиночной структуры. В промышленных отливках также отмечается связь между переохлаждаемостью жидкости и появлением этой структуры. Например, она характерна для отливок из половинчатого чугуна, модифицированного магнием или церием. Известно, что модификаторы, рафинируя расплав, значительно увеличивают его переохлаждение при эвтектической кристаллизации. Пластиночный ледеburит образуется в участках обратного отбела в сердцевине отливок из серого чугуна. Как показано ниже, возникновение обратного отбела обусловлено ускоренным охлаждением остатков жидкой фазы. Наконец, на поверхности тонкостенных отливок из белого чугуна (и в особенности на поверхности кокильных отливок) эвтектика состоит в основном из пластиночного ледебурита.

Увеличивая тем или иным образом переохлаждение жидкого раствора, можно добиться кристаллизации пластиночного ледебурита даже в чугунах с высокой степенью эвтектичности, в том числе в чугунах заэвтектического состава. На рис. 149 представлены микроструктуры доэвтектического (вверху) и заэвтектического (внизу) чугунов, выплавленных из относитель-

но чистых шихтовых материалов (железо Армко+электродный графит) и подвергавшихся термоциклированию в жидком состоянии. Переохлаждение расплава ΔT при эвтектической кристаллизации определяли по термограммам как разность между эвтектической температурой и минимальной температурой перед началом рекалесценции.

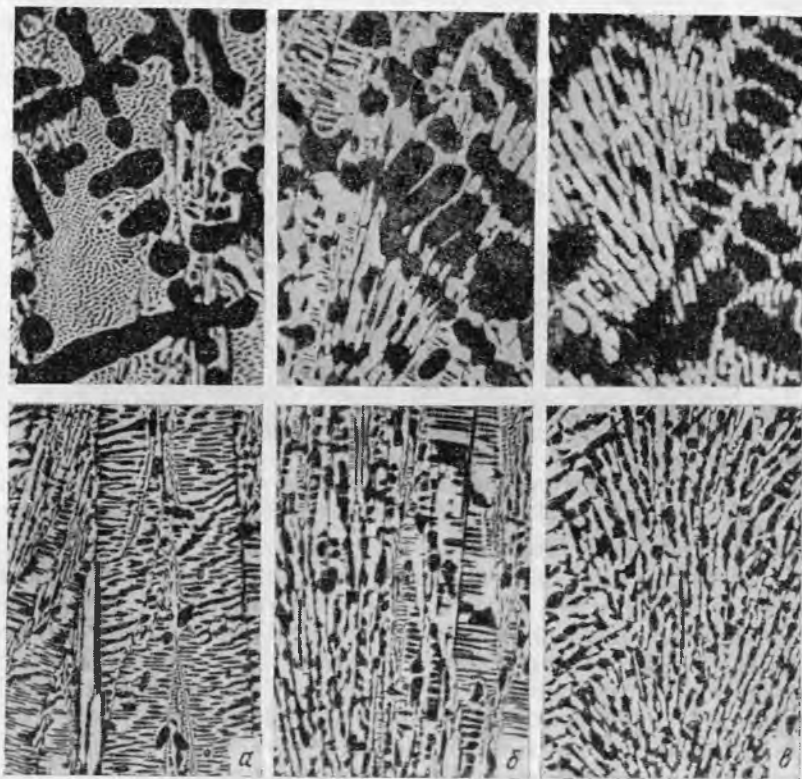


Рис. 149. Структура чугуна, затвердевшего при различных переохлаждениях. Травление HNO_3 :
а — при 12°C ; б — 25°C ; в — 40°C , $\times 100$

С увеличением температурного интервала термоциклирования жидкой фазы ее переохлаждаемость увеличивалась и росла доля пластинчатого ледебурита. В доэвтектическом чугуне при максимальном переохлаждении расплава пластинчатая структура составляла свыше 50% эвтектики. При тех же условиях в заэвтектическом чугуне участки с пластинчатой структурой занимали менее 40% объема эвтектики. В заэвтектическом чугуне из-за отсутствия дендритов первичного аустенита более отчетливо выявляются морфологические особенности ледебурита обоих видов, особенно в том случае, когда вся колония

имеет однотипную структуру. Колонии сотового ледебурита состоят из крупных цементитных пластин, проросших тонкими ветвями аустенита (рис. 149, а). Колонии пластинчатого ледебурита имеют веерное строение, границы между ними менее отчетливы (рис. 149, в).

Микроскопическая картина зарождения и роста пластинчатых колоний установлена при изучении изотермической кри-

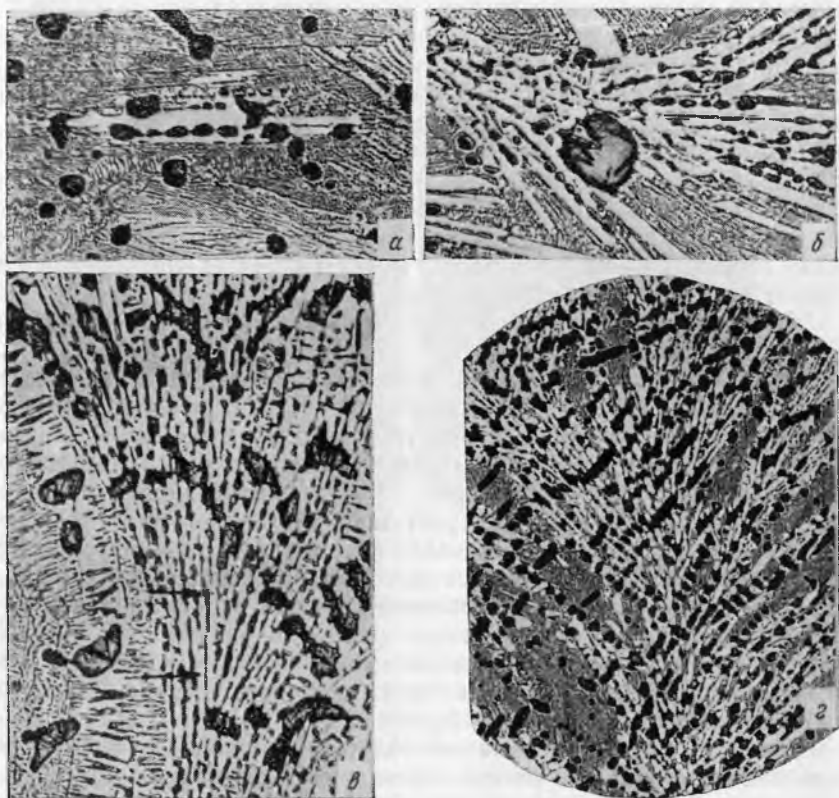


Рис. 150. Веерные колонии ледебурита, формирующиеся при малом переохлаждении. Травление HNO_3 , $\times 100$

сталлизации чугуна [48, с. 5]. Порошок доэвтектического чугуна расплавляли в тонкостенных кварцевых ампулах диаметром 1 мм и перегревали до 1350°C . После изотермических выдержек в соляной ванне при $1140\text{--}950^\circ\text{C}$ ампулы охлаждали в соленой воде. В образцах, изотермическая кристаллизация которых происходила при $1140\text{--}1120^\circ\text{C}$, сотовый ледебурит составлял основной объем эвтектики. При этом пластинчатая сердцевина колоний была грубой. С понижением температуры,

наряду с утонением пластиночной структуры, ее количество увеличивалось. Изотермические выдержки ниже 1100°C приводили к преимущественному формированию пластиночного ледебурита.

В образцах, закаленных после небольших изотермических выдержек, зафиксированы начальные этапы формирования пластиночного ледебурита. На рис. 150, *а* показан зародышевый участок будущей колонии, обнаруженный во время последовательного полирования образца, выдержанного 2 сек при 1110°C . Микроснимок иллюстрирует описанный ранее механизм формирования пластиночной структуры. На базовой цементитной пластине растет плоский аустенитный дендрит, видны поперечные сечения его ветвей. Затем дендрит покрывается новым слоем цементита. Дальнейшее развитие такого зародышевого пакета видно на рис. 150, *б*. Эвтектический аустенит представлен цепочками дендритных ветвей, разделяющими на цементитные слои. Последние являются ведущими в росте колонии и, как видно из микроснимка, могут значительно опережать фронт двухфазной кристаллизации.

Расщепление ледебуритного цементита характерно для роста пластиночного ледебурита.

Выше указывалось, что склонность цементита к расщеплению (некристаллографическому разветвлению) связана со спецификой его атомной структуры. Оно обусловлено, по-видимому, эффектом Леннарда-Джонса, наиболее резко проявляющимся при росте анизотропных кристаллов. Накопление искажений в атомной структуре растущей кромки цементитной пластины приводит к возникновению внутренних напряжений. Разрядка напряжений происходит при расщеплении кристалла по плоскости с наименее сильными связями и рост продолжают два ответвления, вскоре снова расщепляющиеся. Известную роль могут играть примеси, а также препятствия в виде встречных кристаллов и их ответвлений, например, ветви дендритов первичного аустенита (рис. 150, *б*).

Так как цементит является фазой, ведущей эвтектическую кристаллизацию, его расщепление определяет веерное разрастание колонии в целом, в ходе которого обе фазы развиваются непрерывно и колония формируется как бикристаллитное образование. Это подтверждается результатами стереометрического микроанализа. На рис. 150, *в* показан участок колонии с центральным веерным пакетом и сотовым обрамлением (слева). Стрелками отмечены узлы разветвления цементита и аустенита.

Веерное разветвление колоний прогрессирует с увеличением переохлаждения. Структура образца, изотермическая кристаллизация которого при 1050°C прервана охлаждением в воде, показана на рис. 150, *г*. На фоне темнотравящейся тонкодифференцированной эвтектики, полученной при закалке, видны кистевидные разветвления колонии пластиночного ледебурита.

Колония такого типа сходна с розеткой аустенито-графитной эвтектики. Общие черты в строении и характере роста ведущих фаз — графита и цементита — определяют морфологическое сходство колоний.

В условиях большого переохлаждения жидкости прогрессирующее веерное разветвление колоний приводит к формированию сферолитных структур. Двустороннее разветвление пластиночного пакета определяет характерный вид колоний, образующихся на поверхности тонкостенных отливок (рис. 151, а).

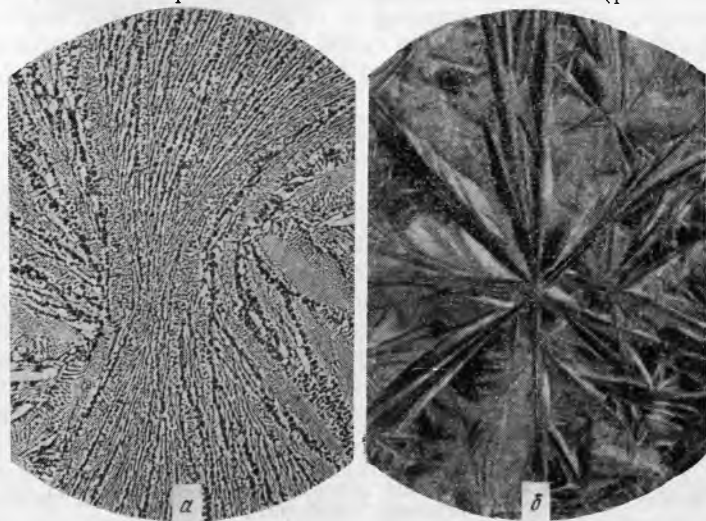


Рис. 151. Двухлистник (а — $\times 50$) и сферолит (б — $\times 350$) ледебурита. Травление HNO_3

Если скорость охлаждения жидкости увеличить до 10^4 — 10^5 град/сек (например, катапультированием капель расплава на быстровращающийся металлический цилиндр [203, 204]), в получаемых тонких пленках наблюдаются типичные сферолиты ледебурита, характеризующиеся секториальным строением (рис. 151, б). В связи с малой толщиной пленок эти колонии обычно не имеют формы сферы и развиваются в поверхностном слое жидкости в виде двояковогнутых линз. Секторы сферолитов представляют кистевидные ячейки колонии, подобные показанным на рис. 150, г, но развивающиеся в условиях больших переохлаждений и отличающиеся тончайшей дифференцировкой.

Обобщая данные исследований, влияние переохлаждения на строение и форму ледебуритных колоний можно представить схемами рис. 152. При малых переохлаждениях колонии имеют форму пластин, основную часть которых составляет сотовая структура (рис. 152, а). В этих условиях кооперативный рост

фаз, приводящий к формированию сотовой структуры, кинетически наиболее выгоден.

С увеличением переохлаждения развивается пластиночный центральный пакет. Соответственно уменьшается доля объема колонии, занимаемого сотовой структурой (рис. 152, б). Наряду

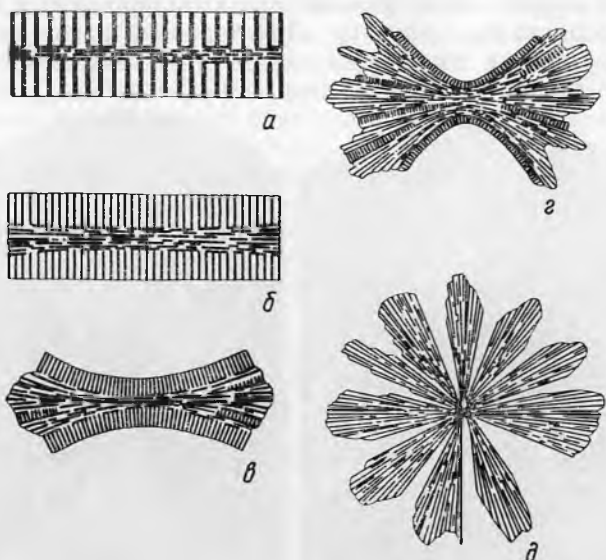


Рис. 152. Схема влияния переохлаждения расплава на строение ледобурита

с этим начинается веерное разветвление пластиночного пакета и пластинообразная форма колонии искажается (рис. 152, в).

В условиях больших переохлаждений расщепление ведущей фазы приводит к формированию сильно разветвленных колоний, основной объем которых составляет пластиночная структура (рис. 152, г). Тонкодифференцированный сотовый ледобурит образуется в затвердевающих последними участках жидкой фазы с повышенной температурой и концентрацией примесей.

Наконец сильное переохлаждение жидкости обуславливает формирование сферолитов секториального строения, состоящих из тонкодифференцированного пластиночного ледобурита (рис. 152, д). Здесь порядок морфологических изменений ледобурита с увеличением переохлаждения кристаллизующегося расплава отвечает схеме Лемана — Шубникова, описывающей двулистное расщепление кристалла. В частности, колония на рис. 151, а представляет характерный пример двулистника. Следует, однако, помнить, что речь идет об образовании двухфазного эвтектического сферолита. Это определяет ряд особенностей тонкой структуры колонии, основу которой составляет сферолит ведущей фазы — цементита.

14. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ БЕЛОГО ЧУГУНА

Обычные, или технологические, примеси не оказывают (за редким исключением) заметного влияния на форму и строение структурных составляющих белого чугуна. Однако повышенное их содержание, когда чугуны становятся легированными, может изменить характер роста и строение эвтектических колоний. Легированные белые чугуны, в отличие от легированных серых, характеризуются большим разнообразием первичной структуры. Это связано с разным влиянием легирующих элементов на природу графита и карбида — высокоуглеродистых фаз чугуна, ведущих эвтектическую кристаллизацию. Атомная структура и механизм роста графита одинаковы в серых чугунах различного состава. Природа же и закономерности роста карбида могут значительно изменяться в присутствии легирующих примесей.

Фосфор сильно влияет на первичную структуру белого чугуна. Как указано в п. 13, повышение содержания фосфора способствует раздельной кристаллизации фаз при эвтектическом превращении и образованию конгломератных структур. Остановимся на причинах этого явления.

Раздельная кристаллизация аустенита и цементита при эвтектическом превращении может происходить при малом переохлаждении жидкого раствора. С повышением содержания фосфора максимальная степень переохлаждения жидкости, при которой еще наблюдается раздельная кристаллизация, увеличивается. В чугунах, содержащих свыше 1% Р, раздельную кристаллизацию можно наблюдать при затвердевании тонкостенных кокильных отливок, т. е. и в условиях быстрого охлаждения. Переход от совместной кристаллизации эвтектических фаз с взаимным прорастанием (ледебуритное превращение) к формированию конгломератной структуры совершается постепенно. С ростом общего содержания фосфора строение ледебуритных колоний грубеет вплоть до того, что колонии как структурные единицы не выявляются.

На рис. 153 показана структура тонкостенных (10 мм) отливок из высокофосфористого чугуна эвтектического состава, кристаллизовавшегося в медных изложницах. Затвердевая в тех же условиях, чугун аналогичного состава, но с 0,5% Р, имел относительно тонкую структуру ледебурита. Увеличение концентрации фосфора до 1% привело к погрубению ледебурита (рис. 153, а).

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 $A + Fe_3C + Fe_3P$, кристаллизующаяся при быстром охлаждении, характеризуется тонким

строением и после травления имеет вид серых участков. В достаточно крупных объемах жидкости, разделяющей ледебуритные колонии, образуются структурно свободные дендриты аустенита.

В чугунах с 2,5% Р ледебуритных колоний нет (рис. 153, б). Кристаллизация происходит путем раздельного роста пластин цементита и аустенитных дендритов. Структура кажется более грубой, чем на рис. 153, а, но пластины структурно свободного цементита тоньше, чем эвтектические колонии в чугунах с мень-

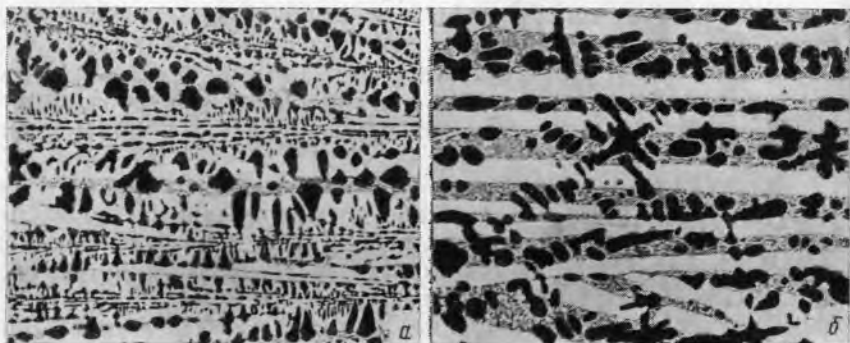


Рис. 153. Влияние фосфора на структуру эвтектического белого чугуна. Травление HNO_3 , $\times 200$

шим содержанием фосфора. О независимом росте аустенита и цементита свидетельствует не только различная ориентация дендритов и пластин, но и взаимное их экранирование. В одних участках дендриты, зародившиеся, по-видимому, ранее, огибаются цементитом, в других — они распространяются вдоль поверхности цементитных пластин. Последний случай, казалось бы, должен привести к совместному росту фаз, однако ледебурит не образуется. Это можно связать с тем, что фосфор ограниченно растворим в аустените и практически нерастворим в карбиде. При возникновении аустенита на поверхности цементитной пластины жидкости между ветвями аустенита обогащается фосфором. Это исключает прорастание цементита, межветвевые прожилки не образуются и условия для совместного роста фаз не создаются. Лишь по мере того как аустенитные ветви утолщаются, а диффузия выравнивает состав жидкости, цементит прорастает между ветвями и формируется колония грубого строения. Однако при достаточно высоком общем содержании фосфора этот процесс вообще не реализуется. Вместе с тем зарождение аустенита на поверхности цементитных пластин с повышением содержания фосфора становится все более затруднительным. Во время роста пластины концентрация фосфора в окружающей жидкой фазе повышается. Поэтому аустенит

зарождается предпочтительно вдали от цементитных пластин и кристаллы обеих эвтектических фаз растут отдельно.

Как видно из рис. 153, даже при быстром охлаждении в направленно затвердевающих отливках не создается сплошной фронт эвтектической кристаллизации. Между отдельно растущими кристаллами аустенита и цементита существуют сообщающиеся каналы большой протяженности, заполненные высокофосфористой жидкой фазой. Как будет показано в гл. 6, это обстоятельство сказывается на затвердевании и свойствах отливок.

Кремний, как уже отмечалось, способствует образованию в чугунах графита при кристаллизации и при фазовых превращениях в твердом состоянии. Микроанализ белых чугунов, содержащих до 3% Si, не выявляет особенностей в структуре первичного цементита и аустенито-цементитной эвтектики. Длительное время было общепризнано, что кремний входит в состав цементита, уменьшает его термодинамическую устойчивость и тем способствует его распаду. В некоторых работах даже доказывалось, что кремний концентрируется в основном в цементите. Сравнительно недавно многими исследователями [445, 112, 156, 157, 261, 374] установлено, что в цементите кремния нет или его очень мало. В таком случае при кристаллизации чугуна практически весь кремний должен концентрироваться в первичном и эвтектическом аустените.

Исследования с помощью рентгеноспектрального микроанализатора показали [188, 313], что в малокремнистых (примерно до 3,8% Si) белых чугунах кремний действительно концентрируется в аустените. При этом распределяется он неравномерно. В ветвях первичного аустенита наблюдается прямая ликвация: концентрация кремния в сердцевинах ветвей меньше, чем на периферии (рис. 154). Эта неоднородность выражена сильнее, чем в серых чугунах; прямая ликвация в дендритных ветвях наблюдается и при составе, близком к эвтектическому. В сердцевинах ветвей концентрация кремния постоянна и для чугунов с 2,68% C и 1,57% Si (рис. 154, а) и 4,0% C и 0,62% Si (рис. 154, б) составляет 1,4 и 0,5%; на периферии ветвей она достигает 1,9 и 0,75%, а в крупных участках эвтектического аустенита 2 и 1,6% соответственно. Повышенная концентрация кремния на периферии ветвей, особенно около эвтектического цементита, хорошо выявляется и микроскопически при травлении шлифа пикратом натрия (рис. 155). Это связано и с тем, что прилегающий к цементиту слой аустенита образуется при эвтектической кристаллизации, когда почти весь растворенный в жидкости кремний переходит в аустенит.

Эвтектический аустенит полностью выделяется на дендритных ветвях в чугунах со структурой грубого конгломерата или, иначе, в случае эвтектической кристаллизации с полным разделением фаз.

В работе Марлеза [415] показано, что в белых чугунах, содержащих $>2,5\%$ Si, наряду с цементитом кристаллизуется силикокарбид. Микроскопически он легко отличается от цементита при тепловом травлении: силикокарбид остается еще светлым, когда цементит, окисляясь, окрашивается в темно-коричневый цвет (на черно-белой фотографии выглядит темным). С увеличением содержания кремния в чугуне доля силикокарбида уве-

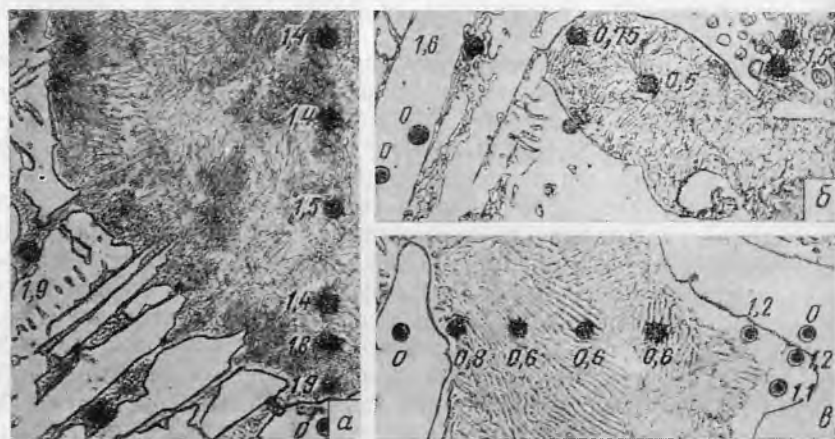


Рис. 154. Микронеоднородность белых чугунов по кремнию (цифры около следов микрозонда — Si, %):

а, б — лабораторные чугуны; в — чугун валковый. Травление HNO_3 , $\times 600$

личивается, а цементита уменьшается и при содержании $>7\%$ Si образуется только силикокарбид (СК). На наличие двух карбидов, различно окрашивающихся при тепловом травлении, указывал еще в 1910 г. Стэд. Образование светлотравящегося карбида при кристаллизации кремнистого чугуна, при распаде аустенита и феррита отмечено и в других работах [348, 378, 388, 441, 447, 186, 193].

Атомная структура и химический состав силикокарбида изучены еще слабо. По данным [372], в сплавах с 7—15% Si силикокарбид характеризуется гексагональной решеткой с параметрами $a=11,7 \text{ кХ}$ и $c=10,8 \text{ кХ}$ состава: 6,28% С и 8,87% Si, а по данным [434], в силикокарбиде содержится 1,6% С и 6,68% Si. Имеются данные [193] о том, что состав, а может быть и природа неокрашивающейся при тепловом травлении карбидной фазы (особенно выделяющейся из аустенита) в Fe—C—Si-сплавах разного состава различны. В последнее время методом карбидного анализа показано, что в силикокарбиде содержится 3,9% С и 7,8% Si, а методом рентгеноспектрального анализа — 3,4% С и 8,9% Si. Последний состав отвечает формуле Fe_3SiC .

При кристаллизации белого чугуна силикокарбид образуется в сплавах, содержащих более 3,8% Si [48, с. 23], тогда как в твердом состоянии при распаде доэвтектоидного аустенита он появляется и в сплавах с $\sim 0,5\%$ Si [193, 194]. В доэвтектических чугунах, закаленных от температур полужидкого состояния (немного ниже точки ликвидуса), силикокарбид образуется и при 2,25—2,5% Si [48, с. 23].

В малоуглеродистых чугунах (1,5—2,0% C), содержащих 5% Si, между дендритами аустенита наблюдается значительное количество точечной эвтектики (рис. 156, а), по виду подобной тройной фосфидной эвтектике в серых чугунах. Содержание же фосфора в исследованных сплавах не превышало 0,004—0,006%. Кроме того, травление реактивом Мураками показало, что в эвтектике фосфида нет. При большом увеличении видно (рис. 156, б), что эвтектика состоит из карбидной матрицы и мелких включений феррита; более крупные включения имеют структуру перлита.



Рис. 155. Белый чугун. Травление пикратом натрия. $\times 600$

Можно думать, что при кристаллизации все включения представляли собой аустенит, а перлит или феррит образовались при эвтектоидном распаде. Тепловым травлением выявляется двухфазное строение карбидной матрицы (рис. 156, в); она состоит из темноокрашенного цементита и светлого силикокарбида. Размеры, форма и взаимное расположение кристаллов цементита, силикокарбида и аустенита в эвтектике изменяются с изменением скорости охлаждения при кристаллизации.

Следовательно, все эти фазы выделяются из жидкости, а эвтектика является тройной аустенито-карбидной эвтектикой, состоящей из аустенита, цементита и силикокарбида ($A + C + CK$) [94, 95, 182].

Карбидный ободок на периферии участков тройной эвтектики, не содержащий включений аустенита, состоит из силикокарбида и цементита. Его структура отличается от структуры карбидной матрицы эвтектики.

Ниже будет показано, что этот ободок выделяется в твердом состоянии из аустенита и представляет собой карбидный эвтектонд [186, 193, 194, 388, 441].

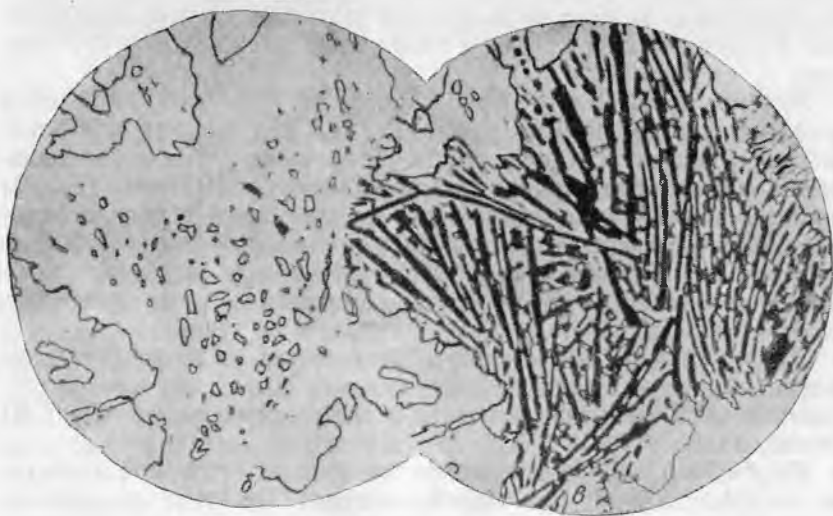
В чугунах, содержащих $< 3,8\%$ Si, тройная эвтектика обычно не образуется. При большем содержании кремния она появляется между колониями ледебурита (рис. 157). Следова-

тельно, тройная эвтектика кристаллизуется при более низкой температуре, чем ледебурит.

В быстро охлажденных чугунах и особенно в закаленных в полужидком ($A+Ж$) состоянии значительное количество



Рис. 156. Эвтектика в быстро охлажденном чугуне с 1,5% С и 5,8% Si:
а — $\times 600$; б — $\times 1500$
— травлено HNO_3 ;
в — то же, тепловое травление, $\times 1300$



тройной эвтектики образуется и в сплавах, содержащих $<3,8\%$ Si. Это можно объяснить тем, что при быстром охлаждении выделившиеся дендриты аустенита содержат мало кремния, а последние участки жидкости благодаря этому настолько обогащаются кремнием, что образуется тройная эвтектика.

С повышением содержания кремния от 4 до 5% количество ледебурита уменьшается и соответственно растет количество

тройной эвтектики. Ледебурит становится все более грубым, наблюдается переход к раздельной кристаллизации без прорастания фаз, вызываемый теми же причинами, что и в высокофосфористых чугунах.

В сплавах с 5—6% Si и при относительно медленном охлаждении между дендритными ветвями аустенита кристаллизуется

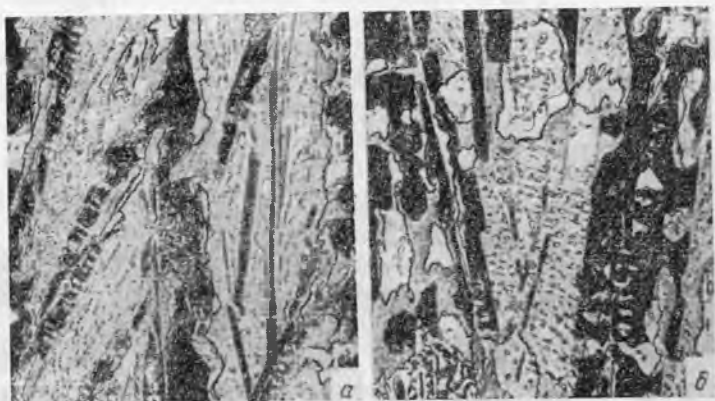


Рис. 157. Тройная эвтектика между колониями ледеburита в чугуне с 2,5% С и 4,2% Si. Тепловое травление:

а — $\times 600$; б — $\times 1500$

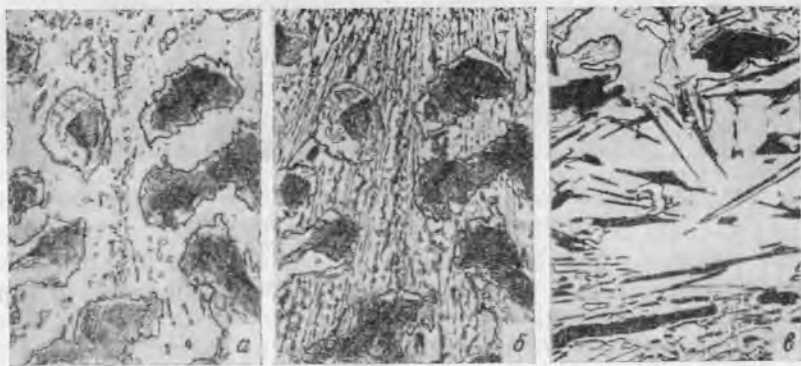


Рис. 158. Тройная эвтектика в чугуне с 2,6% С и 5,14%, $\times 400$:

а — травление HNO_3 ; б, в — тепловое травление; а и б — один и тот же участок; в — разрез колонии под малым углом к пластинам Ц и СК

только тройная эвтектика (рис. 158, а, б). Сечения колонии эвтектики состоят из чередующихся веерно расходящихся пластин цементита, силикокарбида и аустенита (феррит или перлит) в виде включений различной формы. Если плоскость шлифа разрезает колонию под малым углом к плоскости пластин

цементита или силикокарбида, видны крупные чередующиеся поля цементита и силикокарбида (рис. 158, в).

В сплавах, содержащих $>5,5\%$ Si, эвтектическая кристаллизация начинается с образования двойной аустенито-силикокарбидной эвтектики ($A+СК$) и завершается кристаллизацией тройной $A+Ц+СК$ эвтектики. С увеличением содержания

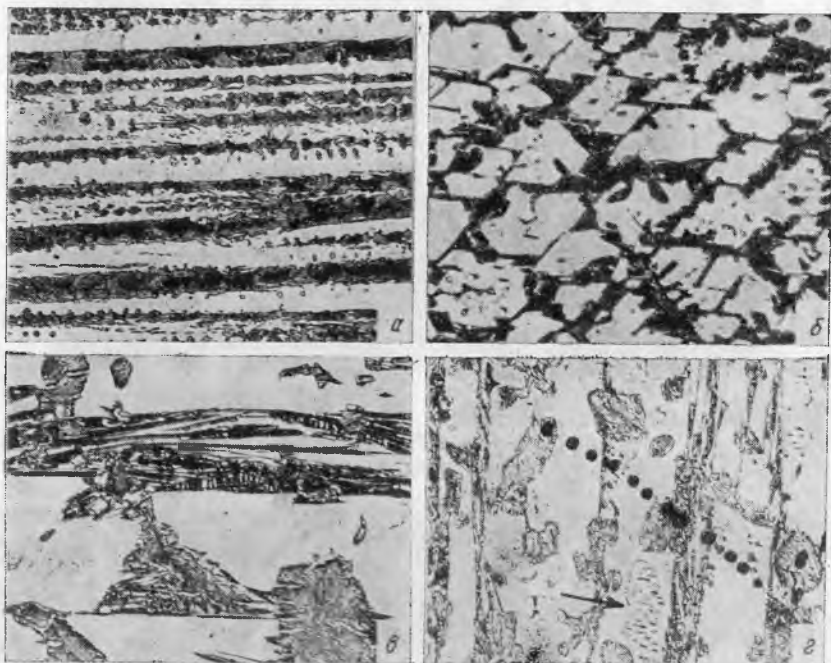


Рис. 159. Продольные (а, в, г) и поперечные (б) сечения столбчатых кристаллов силикокарбида. Травление HNO_3 :

а, г — $\times 100$; в — $\times 300$; г — $\times 200$

кремния количество тройной эвтектики уменьшается и при 8% Si она практически не образуется.

При $5,5—6,6\%$ Si (относительно малом по сравнению с содержанием его в силикокарбиде) кристаллизация двойной эвтектики $A+СК$ идет путем раздельного роста фаз. В структуре кокильных отливок диаметром 8 мм наблюдаются дендриты аустенита и кристаллы силикокарбида, а между ними — тройная эвтектика.

На рис. 159 сопоставлены микроstructures в поперечном разрезе отливки (а, в, г) и со стороны поверхности (б). Можно сделать вывод, что кристаллы силикокарбида растут в виде гексагональных, тригональных и ромбических призм. В некоторых участках наблюдается образование сотовой структуры

эвтектики $A + CK$ (такой участок отмечен стрелкой на рис. 159, *г*, здесь же видна цепочка следов электронного зонда). С повышением содержания кремния склонность к раздельной кристаллизации силикокарбидной эвтектики уменьшается, структура становится более тонкой и при 8% Si наблюдается лишь совместный рост аустенита и силикокарбида; образуются колонии тонкодифференцированной эвтектики $A + CK$.

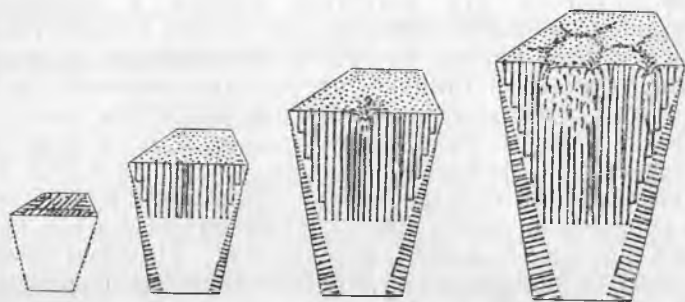
Морфологически эта эвтектика сходна с ледебуритом. В разрезах колоний силикокарбид составляет матрицу, в которой распределены нитевидные или эллипсовидные сечения второй фазы. Однако в отличие от пластинообразных колоний ледебурита колонии силикокарбидной эвтектики имеют вид ромбических или гексагональных призм, т. е. наследуют форму кристалла силикокарбида, являющегося ведущей фазой в процессе эвтектической кристаллизации. Стереометрический микроанализ образцов чугуна с 8% Si позволил установить картину формирования такой $A + CK$ колонии [250]. Подобно тому, как это происходит при ледебуритном превращении, формирование колонии начинается с зарождения и роста плоских дендритов аустенита на гранях базовой призмы силикокарбида. Прилегающий слой жидкости обогащается кремнием. Прорастание силикокарбида в междуветвиях создает тонкодифференцированный фронт двухфазной кристаллизации. В дальнейшем силикокарбид первым вырастает в жидкую фазу, определяя общую форму колонии.

Макроморфологические характеристики силикокарбидной эвтектики более сложны по сравнению с ледебуритом. Колония имеет секториальное строение, схема ее роста показана на рис. 160, *а*. Основной сектор формируется в результате продвижения торца базовой призмы силикокарбида. Вместе с тем под углом к оси призмы возникают боковые нарастания небольшой толщины. В процессе роста торцовых и боковых секторов на фронте кристаллизации развивается рельеф и каждый сектор приобретает ячеистое строение. На рис. 160, *в* показан поперечный разрез колонии, видна часть сечения основного сектора и сечения боковых, а на рис. 160, *г* — вид продольного разреза. В нижней половине рисунка расположено сечение основного сектора, в верхней — бокового. Таким образом, колония силикокарбидной эвтектики представляет собой монокристалл силикокарбида, проросший одним или несколькими сильно разветвленными дендритами аустенита.

Увеличение содержания кремния до 10—11% при сохранении принятых условий затвердевания затрудняет получение чисто белого чугуна. Образуются графитные включения шаровидной формы, окруженные ферритными оторочками. В основном же структура отливок состоит из дендритов феррита и силикокарбида в междуветвиях. Исчезновение тонкодифференцированной силикокарбидной эвтектики и вновь наблюдаемая

раздельная кристаллизация фаз, по-видимому, связана с переходом к новой эвтектике—феррито-силикокарбидной ($\Phi + CK$). Одна из эвтектических фаз остается прежней, а вместо аустенита из жидкости выделяется кремнистый феррит.

Опыты показали, что при большой скорости охлаждения в сплавах широкой области концентраций по углероду и кремнию кристаллизация двойных эвтектик $A + C$ и $A + CK$ подавляется



a

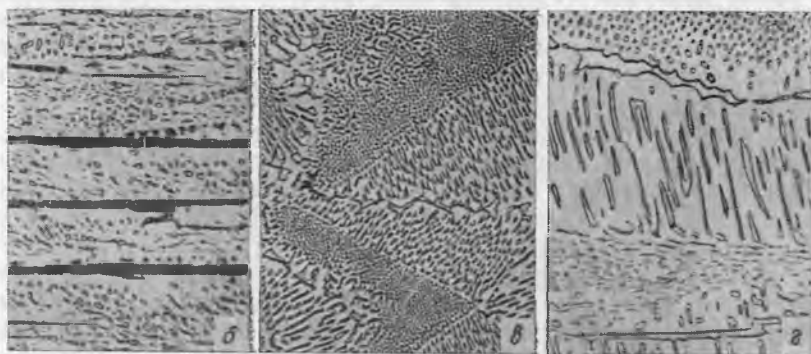


Рис. 160. Схема роста колонии $A + CK$ эвтектики (*a*) и различные виды ее сечений в чугуне с 8% Si. Травление HNO_3 :

б — $\times 200$; *в*, *г* — $\times 800$

и между дендритными ветвями первичного аустенита кристаллизуется тройная квазиэвтектика. Это хорошо видно из рис. 161, на котором представлена структура поверхностного слоя клиновидной отливки, полученной в металлической форме из сплава с 3,0% С и 6,0% Si. У самой поверхности, где скорость охлаждения велика, образовалась тонкая тройная квазиэвтектика, а в более глубоких слоях выделилось много двойной $A + CK$ эвтектики, между колониями которой наблюдается немного тройной эвтектики более грубого строения, чем у поверхности. Сплавы с 3,5—3,7% С и 5,0—5,5% Si при большой скорости

охлаждения кристаллизуются полностью в виде тройной эвтектики. По данным рентгеноспектрального микроанализа, в грубой тройной эвтектике, образующейся при относительно медленном охлаждении (при более медленном охлаждении кристаллизуется графитная эвтектика), содержится $\sim 3,9\%$ C и $\sim 5,3\%$ Si.

Термическим и закалочноструктурным методами установлено [181, 48, с. 23], что тройная карбидная эвтектика кристалли-



Рис. 161. Тройная квазиэвтектика в быстроохлажденном сплаве с 3,0% C и 6,0% Si. Тепловое травление:
а — $\times 100$; б — $\times 1500$

зуется при $1020\text{--}1050^\circ\text{C}$. Эта температура зависит не только от скорости охлаждения, но и от состава сплава. Последнее можно объяснить тем, что в большой области сплавов около точки Z (рис. 162) образуется тройная квазиэвтектика и температура ее кристаллизации зависит от состава. Можно принять, что температура эвтектического четырехфазного метастабильного равновесия 1030°C .

Эти, а также ранее приведенные, по-видимому, наиболее точные данные о составе силикокарбида (3,4% C и 8,9% Si) и использованы для уточнения диаграммы метастабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов, предложенной в [182] и в [94], авторы которой также наблюдали образование двойной силикокарбидной и тройной карбидной эвтектики. Пользуясь тройной диаграммой (рис. 162), рассмотрим общий ход фазовых изменений при кристаллизации некоторых чугунов.

Почти во всех чугунах области $E\gamma_1 e_1 C$ кристаллизация начинается с выделения дендритов аустенита. В этих чугунах первые кристаллы аустенита (осевые участки дендритных ветвей) обеднены кремнием. Так, в чугуне x_1 осевые участки ветвей имеют состав, близкий к n'_1 , а периферийные, формирующиеся перед началом эвтектической кристаллизации, — состав, близкий к n_1 ($n_1 m_1$ — конода A—Ж при температуре верхней границы эвтектического интервала). В процессе кристаллизации состав выделяющегося первичного аустенита изменяется по кривой $n'_1 n_1$, а состав остающейся жидкости — по кривой $x_1 l_1 m_1$.

Эвтектическая жидкость m_1 обогащена кремнием по сравнению с составом исходного сплава; периферийные участки дендритных ветвей аустенита богаче кремнием, чем их осевые участки. При дальнейшем понижении температуры точка x_1 попадает внутрь конодного треугольника nmU , начинается эвтектическая кристаллизация. Из жидкости одновременно выделяются аустенит и цементит, обычно в виде колоний ледебурита.

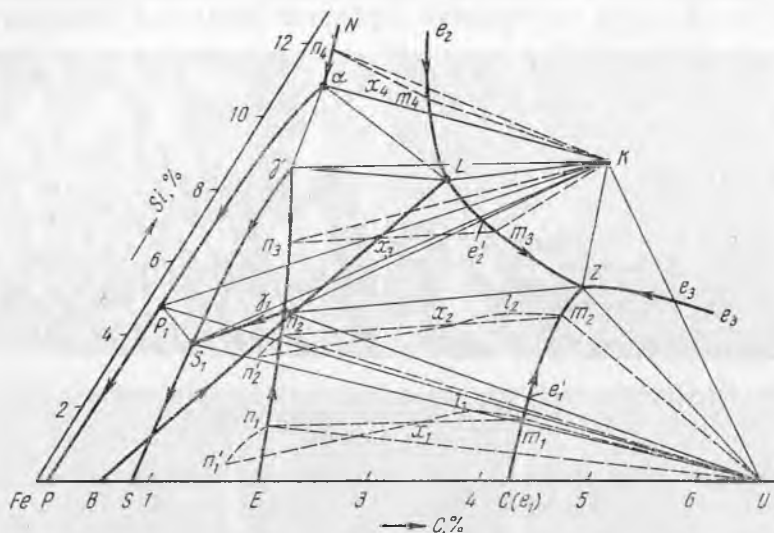


Рис. 162. Коноды и конодные треугольники диаграммы метастабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов

рита. Состав остающейся жидкости при этом изменяется по эвтектической линии m_1Z в сторону точки Z , температура кристаллизации жидкости понижается. Это согласуется с новыми данными о том, что кремний понижает эвтектическую температуру [442]. Эвтектическая кристаллизация может закончиться, когда конода nU пройдет через точку x_1 . Для сплава x_1 это происходит при температурах выше T_Z , т. е. последние порции жидкости не приобретают состава Z и тройная эвтектика в сплаве x_1 не образуется. В этом сплаве она может образоваться только в результате ликвации кремния.

В отсутствие сильно выраженной микроликвации тройная эвтектика не образуется во всех сплавах, расположенных ниже коноды γ_1U , а в доэвтектических чугунах — ниже γ_1e_1 . После затвердевания они имеют обычную структуру белого чугуна: дендриты первичного аустенита и ледебурит ($A+Ц$). В дендритных ветвях аустенита наблюдается прямая ликвация кремния: осевые участки ветвей беднее кремнием, чем периферийные. В аустените ледебурита также может создаваться неоднородность по кремнию (и соответствующая неоднородность по

углероду): в аустените центральных участков эвтектических колоний концентрация кремния ниже, чем в периферийных. Такой ликвацией, очевидно, и объясняется то, что в чугунах с 0,62% Si на стыке ледебуритных колоний концентрация кремния оказалась высокой — 1,5—1,7% (см. рис. 154).

В чугунах области $\gamma_1 e_1 Z$, например, в чугуне x_2 , эвтектической кристаллизацией $J \rightarrow A + C$ затвердевание не заканчивается, так как остающаяся жидкость обогащается кремнием до состава Z . При температуре T_Z сплав состоит из дендритов первичного аустенита, колоний ледебурита и жидкости состава Z между ними. Уже при небольшом переохлаждении эта жидкость кристаллизуется в виде тройной эвтектики: аустенита состава γ_1 , цементита и силикокарбида.

Чугуны, состав которых характеризуется точками на коноде $\gamma_1 Z$, при температуре T_Z состоят из аустенита состава γ_1 и жидкости Z . Их структура после затвердевания состоит из дендритов аустенита и тройной эвтектики. Такая структура действительно наблюдается в сплавах с 5—6% Si при разном содержании углерода.

Иначе протекает эвтектическая кристаллизация в сплавах области $\gamma_1 \gamma LZ$. Например, в сплаве x_3 в начале также выделяется аустенит. При эвтектической температуре сплав состоит из аустенита n_3 и жидкости m_3 . При дальнейшем охлаждении точка x_3 попадает внутрь конодного треугольника nmK и из жидкости кристаллизуется двойная эвтектика $A + CK$; температура и состав остающейся жидкости изменяются по линии $m_3 Z$. В сплавах области $\gamma_1 \gamma K$ кристаллизация заканчивается образованием двойной $A + CK$ эвтектики. Состав эвтектического аустенита определяется точками на линии $\gamma \gamma_1$. В нем может наблюдаться обратная микроликвация кремния: в центре колонии концентрация кремния в аустените выше, чем на периферии. В сплавах области $\gamma_1 e_2 Z$ вначале кристаллизуется аустенит, при этом фигуративная точка остающейся жидкости попадает на эвтектическую линию $e_2 Z$ и становится возможной кристаллизация эвтектики $A + CK$. При температуре T_Z сплав состоит из дендритов аустенита, колоний $A + CK$ эвтектики и расположенной между ними жидкости Z , кристаллизующейся затем в виде тройной карбидной эвтектики. В сплавах выше линии $NaLK$, например x_4 , кристаллизуется феррито-силикокарбидная эвтектика.

Таким же образом можно рассмотреть кристаллизацию и заэвтектических сплавов. Однако практически получить в этих сплавах структуру белого чугуна очень трудно.

Сера в белом чугуне, как и в сером, выделяется в основном в виде сульфидов. В чугуне с повышенным содержанием серы в кристаллах цементита наблюдаются тонкие вытянутые включения сульфидов, располагающиеся параллельными цепочками. Это объясняют выделением серы из кристаллов цементита при

охлаждении чугуна из-за уменьшения растворимости [19]. Однако для предположения о значительной растворимости серы в цементите нет достаточных оснований. Образование цепочек сульфидных включений можно объяснить накоплением серы на поверхности растущего кристалла цементита и слоистообразным его ростом.

Электронное зондирование образцов белого высокосернистого чугуна указывает на повышенную концентрацию серы в

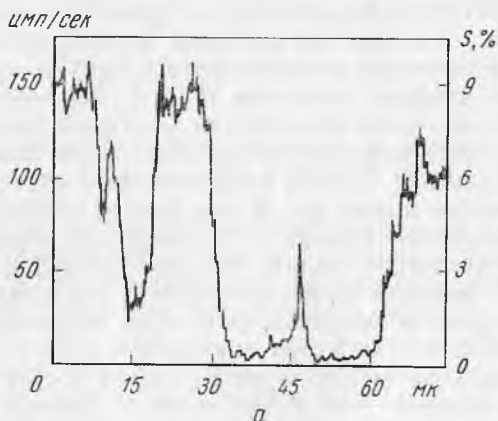
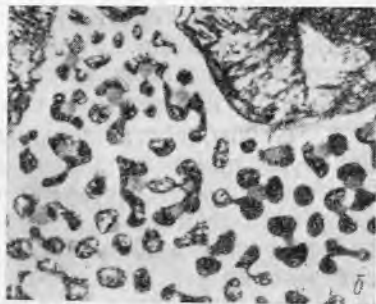
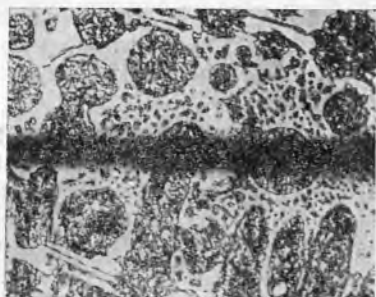


Рис. 163. Распределение серы между структурными составляющими (а) и тройная сульфидная эвтетика (б). Травление HNO_3 , $\times 1000$

ледебурите. На рис. 163, а места пересечения следа электронного зонда с участками ледобуритной колонии соответствуют расположению концентрационных пиков на диаграмме распределения. Однако и в этом случае микроанализ при больших увеличениях позволяет установить, что сера локализована в сульфидных включениях, входящих в состав сульфидной эвтектики $A + \text{Fe}_3\text{C} + \text{FeS}$ (рис. 163, б).

Микроскопически определяемые количества этой эвтектики появляются в структуре отливок из белого чугуна при $>0,10\% \text{ S}$ (в отсутствие значительных количеств других примесей и прежде всего марганца). Как видно из рис. 163, б, сульфидная

эвтектика представляет собой ледебурит с диспергированными в нем включениями сульфида. Светло-серые включения сульфида распределены в сечении колонии хаотично и на строении ледебурита их присутствие почти не сказывается (наблюдается лишь небольшое огрубление колоний). Это незначительное влияние серы на морфологию эвтектических колоний связано, по-видимому, с одинаково низкой растворимостью серы как в аустените, так и в цементите. Затруднения, возникающие при росте обеих фаз эвтектики, одинаковы, и ни одна из фаз не получает преимущественного развития. Сульфиды кристаллизуются в микроликвационных областях жидкой фазы, огибаемых фронтом совместной кристаллизации аустенита и цементита. Когда по каким-либо причинам образование таких участков и соответственно сульфидных включений, не происходит, нельзя выявить электронным зондированием присутствие серы в цементите. На рис. 163, а в центре след электронного зонда пересек достаточно широкий участок колонии, однако на диаграмме распределения имеется лишь узкий пик, отвечающий местному скоплению сульфидов.

Карбидообразующие элементы (Ti, V, W, Mo, Cr, Mn) снижают термодинамическую активность углерода в жидком чугуне. (Элементы расположены в порядке уменьшения сродства к углероду.) Рассмотрим предварительно некоторые общие данные об образовании в железных сплавах карбидных фаз, содержащих эти элементы, в связи с их положением в периодической системе Д. И. Менделеева [383, 384, 288].

Элементы IV и V групп периодической системы образуют очень устойчивые карбиды типа MeC (TiC, VC), характеризующиеся простой кубической решеткой. Железо в этих карбидах не растворяется в заметных количествах. Титан и ванадий, в свою очередь, практически не растворимы в цементите. Незначительные концентрации их, обнаруживаемые при электронном зондировании цементита, обусловлены, по-видимому, наличием в пластинах цементита мельчайших не разрешаемых под оптическим микроскопом карбидных кристалликов.

Элементы VI группы — вольфрам и молибден образуют гексагональные карбиды WC, W₂C, MoC, Mo₂C. Эти элементы ограниченно растворимы в цементите и при практически используемом диапазоне легирования чугунов образуются двойные карбиды (Fe, W)₆C и (Fe, Mo)₆C со сложной кубической структурой. В зависимости от степени легирования железо может в разной мере замещаться вольфрамом и молибденом и состав карбидов изменяется от Fe₄W₂C (Fe₄Mo₂C) до F₃W₃C (Fe₃Mo₃C). Структурным элементом всех этих карбидов является, как и в случае карбида железа, трехгранная призма (рис. 164). Каждый атом углерода окружен шестью металлическими атомами, расположенными в вершинах углов призмы. Это характерно для многих карбидных фаз чугуна и обуслов-

лено образованием гибридных связей d^4sp^2 . В вольфрамовых и молибденовых карбидах роль d -электронов металлических атомов в создании направленных связей выше, чем в карбидах TiC и VC, где, согласно [288], возможны гибридные связи d^2sp^3 . По-видимому, этим и объясняется меньшая устойчивость карбидов элементов VI группы и способность вольфрама и мо-

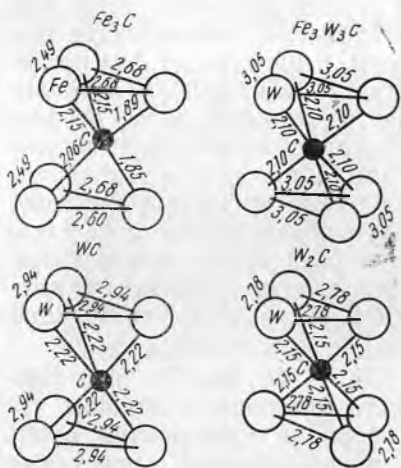


Рис. 164. Структурные элементы решеток карбидных фаз

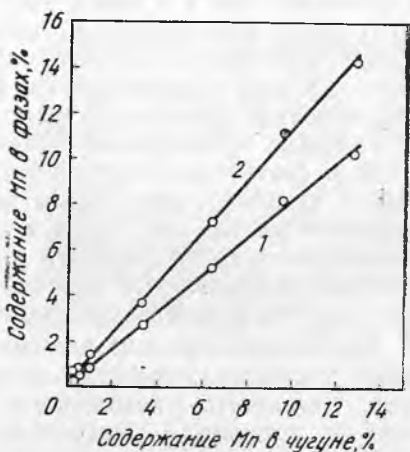


Рис. 165. Содержание марганца в фазах белого чугуна:
1 — в аустените; 2 — в карбиде

либдена частично замещать атомы железа в цементите и образовывать двойные карбиды.

Хром, также принадлежащий к VI группе, может рассматриваться как промежуточный элемент между вольфрамом и молибденом, с одной стороны, и группой железа — с другой. Он не образует двойных карбидов с железом, но растворяется в большом количестве в цементите. Карбиды хрома $Cr_{23}C_6$ (кубический), Cr_7C_3 (гексагональный) и Cr_3C_2 (ромбический) растворяют в себе значительное количество железа. Марганец также ведет себя как промежуточный элемент, но еще более близкий к железу. Существуют карбиды марганца $Mn_{23}C_6$ и Mn_7C_3 , аналогично соответствующим карбидам хрома. Взаимозаменяемость атомов марганца и железа в решетке цементита столь велика, что и в высоколегированных чугунах наблюдается лишь образование легированного цементита $(Fe, Mn)_3C$.

Таким образом, переход от одного элемента к другому большого периода периодической системы уменьшает долю гомеополарных связей в карбидных фазах. Это обуславливает увеличение растворимости легирующих элементов в цементите и, как показано ниже, сказывается на формировании структуры при кристаллизации белого чугуна.

Рассмотрим влияние элементов в порядке повышения их сродства к углероду.

Марганец при содержании до 1% не оказывает заметного влияния на первичную структуру белого чугуна. При кристаллизации он концентрируется в карбидной фазе. Распределение марганца, выявленное электронным зондированием чугуна, затвердевшего при медленном охлаждении, показано на рис. 165. С ускорением охлаждения неравномерность распределения уменьшается, но и в тонкостенных кокильных отливках содержание марганца в карбидной фазе в полтора раза превышает его содержание в аустените (рис. 166). Коэффициент распределения марганца между кристаллическими фазами остается постоянным во всем исследованном интервале концентраций.

Карбид марганца Mn_3C изоморфен с цементитом Fe_3C и они образуют непрерывный ряд твердых растворов. Атомы марганца замещают атомы железа в цементите в определенном порядке и есть основания полагать, что с увеличением содержания марганца в белом чугуне возникает сверхструктура цементита [252, 84]. В первую очередь атомы марганца, обладающего большим, чем железо, сродством к углероду, замещают те атомы железа, которые находятся на ближайших расстояниях от атомов углерода (см. рис. 16, б). Закономерное расположение атомов марганца в решетке цементита и обуславливает появление запрещенных отражений на рентгенограммах.

Образование сверхструктуры, связанное с усилением гомеоплярных связей в решетке марганцовистого цементита, увеличивает анизотропию скорости роста и свойств его кристаллов, накладывает отпечаток на структурные особенности белого высокомарганцовистого чугуна. Например, при образовании структур конгломератного типа растут цементитные пластины

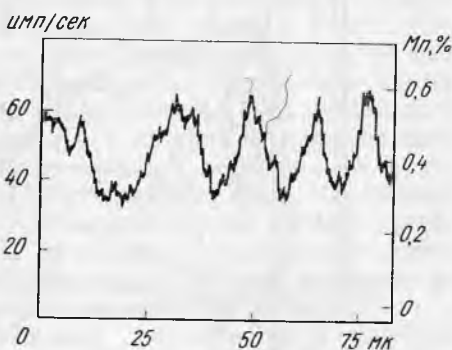


Рис. 166. Распределение марганца между структурными составляющими быстро охлажденного белого чугуна

большой протяженности, что ведет к повышению хрупкости отливок, характеризующихся стекловидным изломом.

Хром широко применяется для легирования белых чугунов. При кристаллизации хромистых чугунов, степень легирования которых ограничена практически используемым интервалом концентраций (0—35% Cr), могут образоваться карбидные фазы двух типов: орторомбический хромистый цементит $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$,

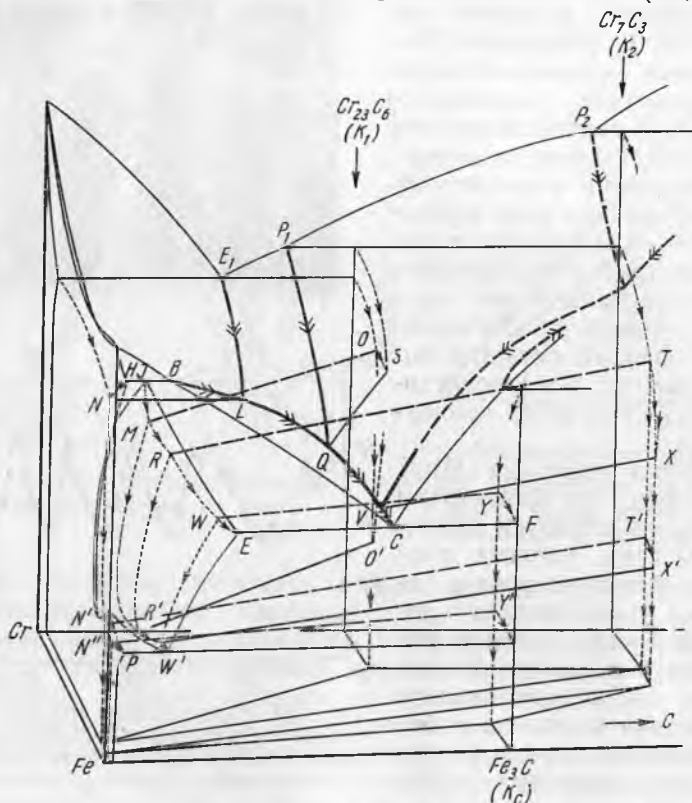


Рис. 167. Изометрическая проекция диаграммы состояния Fe—C—Cr-сплавов

в котором атомы хрома частично замещают атомы железа, и тригональный железистый карбид хрома $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, в котором атомы железа частично замещают атомы хрома. Кристаллы кубического малоуглеродистого карбида $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ при за- твердевании чугуна не образуются.

Равновесия между жидкой фазой, карбидами и аустенитом описываются диаграммой состояния Fe—C—Cr [306], изометри- ческая проекция которой приведена на рис. 167. На проекции видны поверхности ликвидуса и тальвеги их пересечения, пред-

ставляющие линии двойных эвтектик (CV и VQ). Линия CV характеризует температуру и состав жидкости в равновесии с аустенитом и орторомбическим карбидом, линия VQ — температуру и состав жидкости в равновесии с аустенитом и тригональным карбидом. Линии двойных эвтектик сходятся в перитектико-эвтектической точке V . В отличие от $Fe-C-P$ - и $Fe-C-Si$ -сплавов тройная эвтектика в хромистых чугунах не образуется. С увеличением содержания хрома в чугуне интервал температур эвтектического равновесия расширяется и повышается, а содержание углерода в эвтектической жидкости снижается. Опыт показывает, что каждый процент хрома уменьшает углеродный эквивалент чугуна на 0,06% [295].

В ходе кристаллизации чугуна происходит перераспределение хрома, большая часть его входит в состав карбидных фаз. Преимущественная концентрация хрома в цементите малохромистых (1—2% Cr) чугунов установлена в ряде работ методом карбидного анализа [480, 155, 469, 156] и радиоактивных изотопов [76]. Межфазовое распределение хрома в высоколегированных чугунах практически не исследовано.

Рассмотрим результаты локального рентгеноспектрального исследования межфазового распределения хрома в $Fe-C-Cr$ -сплавах, затвердевавших при скорости охлаждения 50 град/мин (рис. 168). Пунктирная кривая показывает содержание хрома в цементите по данным работы [294]. Вывод о резком повышении содержания хрома в цементите в интервале концентраций 15—20% является ошибочным, он связан с нетщательным разделением карбидных фаз. В действительности (рис. 168, сплошные линии), коэффициент распределения хрома между цементитом и аустенитом равен 2,6, а между тригональным карбидом и аустенитом 4,2; изменения значений этих величин во всем интервале концентраций от 0 до 30% Cr невелики.

Микроскопически определяемые количества карбида $(Cr, Fe)_7C_3$ образуются в чугунах начиная с 9,5% Cr (рис. 168). Эта концентрация отвечает перитектико-эвтектической точке V (см. рис. 167). При меньшем общем содержании хрома карбидная фаза представлена цементитом и в интервале концентраций 0—9,5% хром не оказывает заметного влияния на первичную структуру чугуна [55]. Строение ледебуритных колоний, их дифференцировка и ячеистость одинаковы в бесхромистом чугуне и в чугуне с 9% Cr . Одинакова и структура кристаллов первичных фаз. Следует лишь отметить более четкий тавровый рельеф на поверхности пластин первичного цементита в чугунах с повышенным содержанием хрома.

Хромистокарбидная эвтектика образуется при >10% Cr . Микроскопическая картина затвердевания и морфология структурных составляющих при этом изменяются, что связано с появлением новой карбидной фазы [55, 254]. До настоящего времени эти изменения не учитывались и эвтектику белых хроми-

стых чугунов, вне зависимости от содержания хрома, определяли как ледобурит. Между тем ледобурит $A + (Fe, Cr)_3C$ отличается от аустенито-хромистокарбидной эвтектики $A + (Cr, Fe)_7C_3$.

На рис. 169, а показан зондированный микроучасток чугуна с 10,5% Cr и диаграмма распределения хрома. Темный след электронного зонда пересекает колонию сотового ледобурита

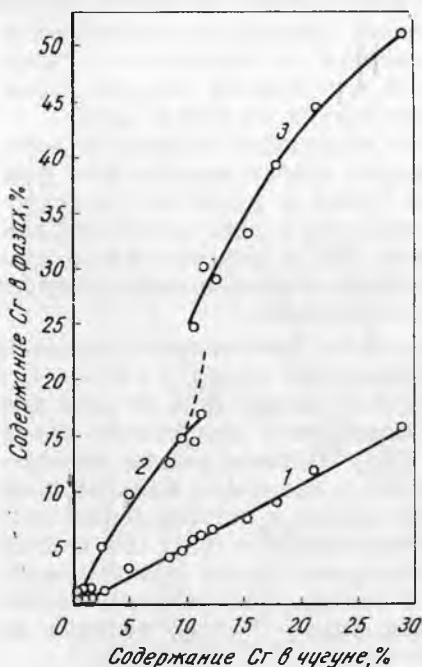


Рис. 168. Распределение хрома в фазах белого чугуна:
1 — аустенит; 2 — цементит; 3 — хромистый карбид

(слева) и колонию, продольное сечение которой состоит из лучка карбидных полос с аустенитными промежутками. Из диаграммы видно, что в карбидных полосах содержание хрома соответствует составу $(Cr, Fe)_7C_3$. В поперечном сечении колония аустенито-хромистокарбидной эвтектики имеет розеточную форму и при тепловом травлении шлифов микроскопически хорошо отличается от темно-окрашенного ледобурита (рис. 169, б).

При увеличении содержания хрома в чугуне от 9,5 до 12% ледобурит постепенно заменяется аустенито-хромистокарбидной эвтектикой. Она кристаллизуется при более высокой температуре и ледобуритные участки обычно окаймляют розетки светлотравящегося хромистого карбида (рис. 169, б).

Выше показано, что при формировании ледобурита ведущую роль играет цементит, а при кристаллизации силикокарбидной эвтектики — силикокарбид. Результаты исследования других эвтектик типа карбид — твердый раствор, образующихся в белых легированных чугунах [47, с. 91, 246], свидетельствуют о том, что ведущая роль карбидной фазы характерна для формирования и этих эвтектик. Аустенит же выступает в качестве ведомой фазы и закономерности его прорастания в колониях в значительной мере определяются характером роста карбидной составляющей эвтектики. Форма эвтектических колоний, свободно растущих в жидкости, повторяет форму структурно свободных кристаллов карбида, а дендритное разветвление кристаллов эвтектического и первичного карбидов происходит

сходным образом. В связи с этим перед обсуждением механизма эвтектической кристаллизации хромистого чугуна рассмотрим микроскопическую картину роста и разветвления кристаллов первичного карбида $(Cr, Fe)_7C_3$.

Кристаллы первичного карбида $(Cr, Fe)_7C_3$ в хромистом чугуне имеют карандашную форму. В образцах, медленное охлаждение которых сменялось охлаждением в воде от температур ниже ликвидуса, но выше эвтектического интервала, продол-

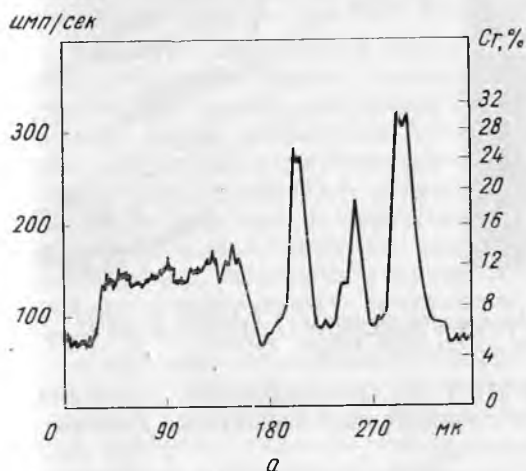
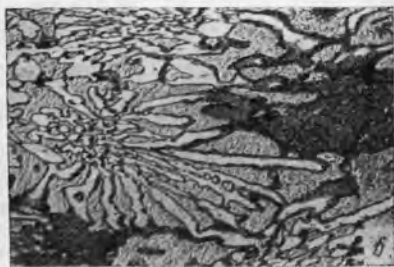
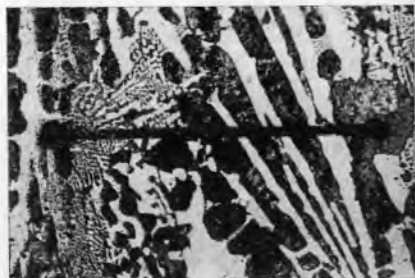


Рис. 169. Распределение хрома между структурными составляющими чугуна с 12% Cr:

а — HNO_3 . $\times 100$; б — тепловое травление. $\times 100$

ные сечения кристаллов хорошо видны на фоне тонкодифференцированной квазиэвтектики, в которую переходит жидкая фаза при закалке. Торцы кри-

сталлов ущерблены, что видно на продольном и поперечных сечениях (рис. 170, слева). Последние представляют собой более или менее правильные гексагоны, в том числе с дефектными гранями, пустотелые или же состоящие из закономерно расположенных шестигранников. Согласно результатам стереометрического микроанализа первичный кристалл тригонального карбида растет как показано на схеме (рис. 170, справа).

Наибольший вектор скорости роста совпадает с тригональной осью и кристалл приобретает форму гексагональной (ди-

тригональной) призмы значительной протяженности (рис. 170, *a*). Анизотропия скорости роста, как и в случае цементита, связана с наличием гетеродесмической (металлическо-ковалентно-ионной) межатомной связи. Рентгеноспектральное изучение карбидов хрома показывает, что в их энергетическом спектре, в отличие от чистого хрома, имеется полоса энергий, связанная

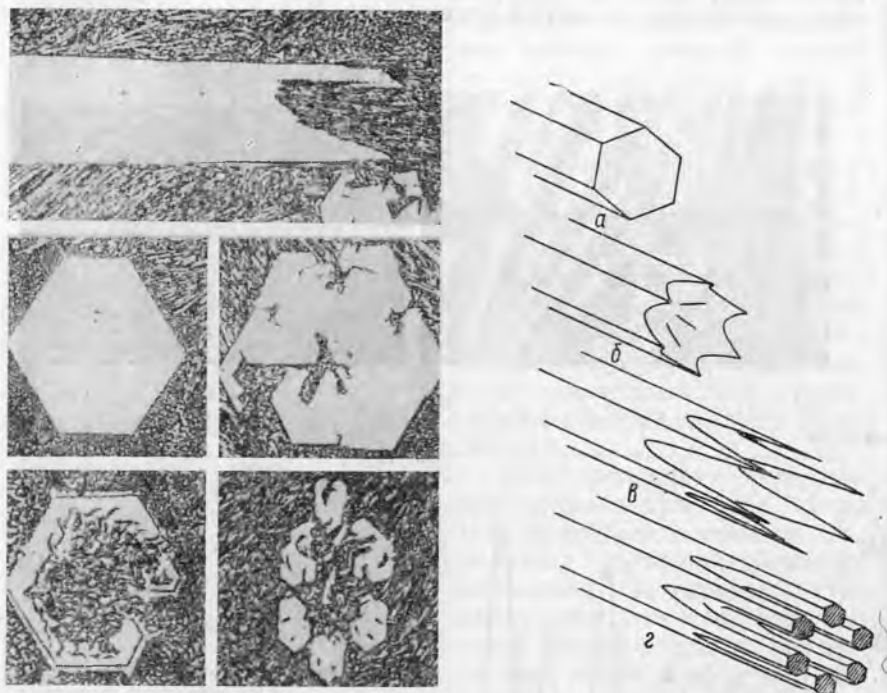


Рис. 170. Сечения первичных кристаллов хромистого карбида и схема их роста (справа). Травление HNO_3 , $\times 500$

с $2p$ -состояниями углерода [197]. Ее возникновение вызвано частичной пространственной локализацией валентных электронов хрома около атомов углерода.

Отмечая одновременное уменьшение плотности состояний в полосе коллективизированных электронов, авторы работы [197] приходят к выводу, что некоторое количество валентных электронов хрома в кристалле карбида Cr_7C_3 участвует в образовании ковалентных $\text{Cr}-\text{C}$ -связей. В то же время карбид Cr_7C_3 , как и $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, обладает рядом свойств, характерных для фаз с металлическим типом связи. Учитывая результаты исследований кристаллохимической структуры цементита, можно предположить, что и в карбиде хрома существуют гомеопольные цепочки, ориентированные параллельно тригональной оси.

Скорость роста кристалла максимальна вдоль направления этих цепочек. В перпендикулярном же направлении, где основной является металлическая связь, кристалл растет замедленно.

В процессе роста пинакоидные торцы призмы искажаются (рис. 170, б). Преимущественное развитие получают вершины углов. Их разрастание по-прежнему идет в основном вдоль тригональной оси (рис. 170, в). Такое развитие кристалла обусловлено сочетанием факторов, вызывающих дендритную кристаллизацию (накопление примесей и возникновение температурных градиентов) и анизотропии скорости роста граней. В ходе опережающего роста выступы приобретают гексагональную (дитригональную) огранку (рис. 170, г), отражающую кристаллографическую природу карбида $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$. Это равновесное огранение остроугольных ответвлений является характерным моментом дендритной кристаллизации металлических фаз, отраженным схемой А. Папапетроу [448].

На основании рис. 170 можно объяснить различные разновидности поперечных сечений призматических кристаллов тригонального карбида. Последовательно рассекая кристалл (рис. 170, вверху слева) плоскостями, нормальными к тригональной оси, можно получить все виды поперечных сечений, представленные на рис. 170, внизу.

Варьируя температуру закалочной среды и массу расплава, можно получить такое соотношение скоростей охлаждения, при котором закалка образцов заэвтектического чугуна от температур между ликвидусом и солидусом обеспечивает ускоренный рост кристаллов первичного карбида и не приводит к переходу всей оставшейся жидкости в квазиэвтектику. Тогда в структуре образцов в окружении темнотравящейся тонкодифференцированной эвтектики видны сечения крупных кристаллов карбида, выросших в процессе медленного охлаждения, и сильно разветвленных кристаллов, сформировавшихся при ускоренном охлаждении (рис. 171).

Ускорение охлаждения приводит к расщеплению кристаллов и их веерообразному разрастанию. Судя по продольным разрезам (расположен по диагонали рис. 171, а), отростки карбида растут от главного ствола под небольшим углом. Преимущественное направление роста остается близким к направлению тригональной оси. Кристалл растет в виде колоса; пучки ответвлений располагаются веером, строение и внешняя форма которого отражают кристаллографическую природу хромистого карбида. Это видно на поперечных разрезах (рис. 171, а); общая конфигурация их чаще всего представляет сечение гексагональной или тригональной призмы, а разрез веера — комбинацию сечений трех тригональных призм (рис. 171, б). Отдельные ветви карбида в разрезе двутавровой формы и закономерно размещены по периметрам concentрических треугольников.

Характер разветвления первичных кристаллов согласуется с предположением о гетеродесмичности межатомной связи в тригональном карбиде: расщепление кристаллов происходит, по-видимому, вдоль гомеополярных цепочек. Такое же разветвление происходит при росте эвтектического карбида в составе колонии аустенито-хромистокарбидной эвтектики.

Выше отмечено, что карбидная фаза, представленная в продольных разрезах эвтектических колоний пучком ответвлений

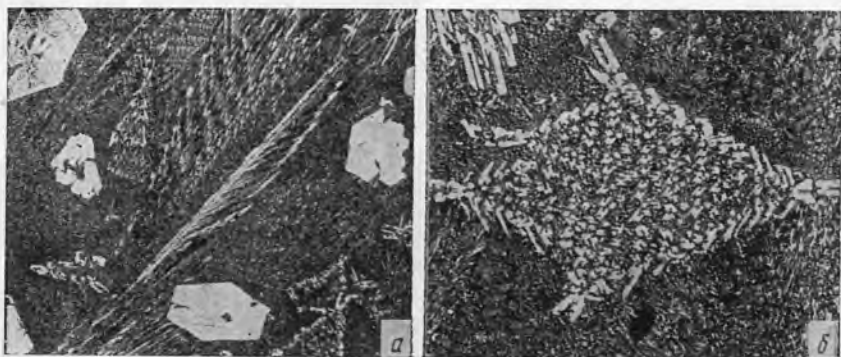


Рис. 171. Разветвленный рост первичных кристаллов хромистого карбида при ускоренном охлаждении. Травление HNO_3 , $\times 150$

(см. рис. 169, а), в поперечных сечениях имеет форму либо розетки (см. рис. 169, б), либо многочисленных полиэдров. Картина зарождения и роста колоний $A + (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ сходна с наблюдаемой при ледебуритном превращении. При всех различиях морфологических характеристик двух эвтектик колонии представляют собой взаимно проросшие кристаллы эвтектических фаз. Ведущей является карбидная фаза и формы прорастания определяются ее природой.

Колония $A + (\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ формируется на базовом кристалле карбида. В заэвтектическом чугуна базой могут служить кристаллы первичного карбида, в доэвтектическом — зародышевые карбидные призмы обычно возникают вдали и в непосредственной близости от ветвей аустенитных дендритов. Поскольку жидкость вокруг карбида обеднена углеродом и хромом, на поверхности карбидной призмы облегчается выделение аустенита. Начальный этап эвтектической кристаллизации заключается в образовании аустенитного слоя, в междуветвиях которого прорастают ответвления базовой карбидной призмы. Наиболее благоприятными местами для формирования ответвлений являются ребра призмы (рис. 172, а). В зависимости от характера дендритного рельефа первого аустенитного слоя благоприятные условия для возникновения карбидных отростков мо-

гут складываться и на гранях призмы, что видно на том же рис. 172, *а*.

Сформировавшийся двухфазный фронт распада продвигается в жидкость. Колония растет в основном вдоль тригональной оси базовой призмы и приобретает конусовидную форму, так как постепенно увеличивается и поперечник колонии. Ведущими рост являются торцы базового стержня и его ответвле-

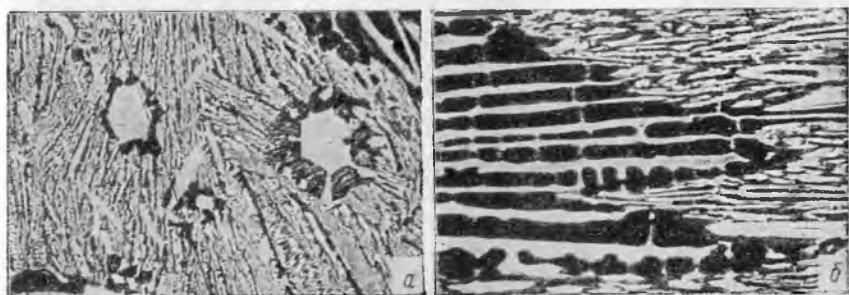


Рис. 172. Поперечное (*а*) и продольное (*б*) сечения колоний $A + (Cr, Fe)_7C_3$. Травление HNO_3 , $\times 300$

ний. В процессе роста как базовый стержень, так и ответвления от него, в свою очередь, расчленяются и карбидный скелет колонии, растущий вначале в виде вытянутой розетки, превращается в слегка расходящийся пучок прутков. Ведомая фаза кристаллизуется в промежутках между прутками.

На рис. 172, *б* показан продольный разрез передней кромки колонии. Отчетливо выявляется дендритный характер роста эвтектического аустенита. В междуветвиях аустенита образуются карбидные перемычки, соединяющие соседние прутки. В чугунах с относительно небольшим (10—12%) содержанием хрома эти перемычки формируются из цементита — по-видимому, вследствие обеднения жидкости хромом, израсходованным на образование основного карбидного скелета. Таким образом, для обеих эвтектических фаз характерно дендритное разрастание с его специфическими особенностями, определяемыми природой фаз и кооперативным характером их роста.

Модель эвтектической колонии $A + (Cr, Fe)_7C_3$, построенную по результатам стереометрического микроанализа, можно представить изометрической проекцией (рис. 173, *а*, отсечены кромки и вырезан сектор вдоль оси базового стержня). В отличие от ледебурита, характеризующегося плоскостной симметрией, аустенито-хромистокарбидная эвтектика обладает осевой симметрией. В качестве иллюстрации к предлагаемой модели приведем серию последовательных сечений колонии, сформировавшейся в доэвтектическом чугуне (рис. 173, *б—д*). Образец, затвердевавший при скорости охлаждения 100 град/мин, зака-

лен во время эвтектической кристаллизации. Благодаря тепловому травлению разрезы колонии хорошо выделяются на фоне тонкодифференцированной эвтектики, в которую превратилась жидкость при закалке. Этот фон также состоит из поперечных сечений колоний, отличающихся более тонким строением и малыми размерами от ранее выросшей эвтектики. На некоторых

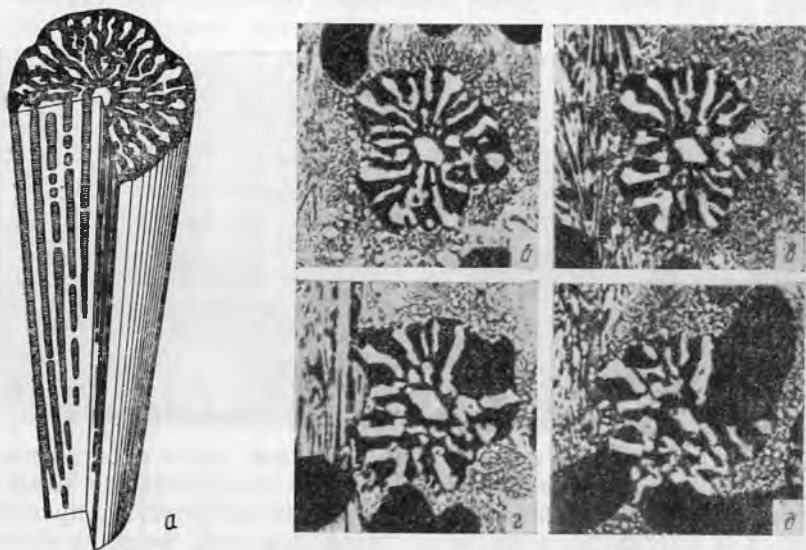


Рис. 173. Схема (а) и последовательные поперечные сечения колонии $A + (Cr, Fe)_7C_3$. Тепловое травление, $\times 500$

микроснимках (рис. 173, в, г) можно видеть их продольные сечения.

Серия разрезов на рис. 173 представляет центральный участок колонии, длина которого равна учетверенному диаметру. При сопоставлении разрезов выявляются отмеченные выше особенности роста и строения колонии — ее развитие на базовом стержне, образование и расчленение карбидных ответвлений. Преемственность формы ответвлений, находящихся в близко расположенных разрезах, свидетельствует о непрерывности роста карбидной фазы. Выбрав в каком-либо из разрезов сечения, кажущиеся изолированными, можно установить в предшествующих разрезах их связь с ответвлениями базового стержня.

Ячеистое членение колоний аустенито-хромистокарбидной эвтектики имеет своеобразный характер. По мере продвижения торца колонии жидкость перед ним обогащается примесями. Торцы приобретает ячеистый рельеф, расчленяется и дает начало нескольким ветвям, продолжающим разрастаться в виде

самостоятельных эвтектических конусов. Начало этого процесса видно на рис. 172, б. Иногда наблюдается отклонение одного карбидного отростка от общего направления роста эвтектического пучка. В дальнейшем он играет роль нового базового стержня.

Многократное повторение такого расчленения приводит к тому, что эвтектическая колония $A + (Cr, Fe)_7C_3$ разрастается в виде крупного сферолита (рис. 174). В данном случае сферолитный рост является естественной формой ячеистого развития колонии и не связан, как в нелегированном чугуна (см. рис. 151), с большим переохлаждением жидкой фазы.

Вольфрам и молибден оказывают сходное влияние на процесс кристаллизации белого чугуна. Добавки их $< 1\%$, вводимые главным образом для варьирования структурных изменений в твердом состоянии, практически не сказываются на первичной структуре отливок. Высоколегированные вольфрамовые и молибденовые чугуны в практике чугунолитейного производства встречаются реже. Однако существует большая группа высоковольфрамовых (до 20% W) железных сплавов (быстрорежущие стали ледебуритного класса), испытывающих во время затвердевания эвтектическое превращение. Эвтектическую составляющую структуры этих сплавов обычно определяют как ледебурит [86, 198].

В металлографии стали термин «ледебурит» используется для обозначения большинства тонкодифференцированных карбидных эвтектик, образующихся в отливках из высоколегированных железных сплавов. Например, в высокохромистых сталях типа Х12М эвтектику $A + (Cr, Fe)_7C_3$ также называют ледебуритом. Для подобного отождествления разнородных структур, по-видимому, нет оснований. Оно обусловлено недостаточной изученностью их. Как по фазовому составу, так и морфологически эти эвтектики отличаются от ледебурита. Выше это показано для эвтектики $A + (Cr, Fe)_7C_3$. При затвердевании быстрорежущей стали кристаллизуется эвтектика $A + (W, Fe)_6C$. Она также отличается от ледебурита $A + (Fe, W)_3C$, вообще не образующегося в этих сплавах из-за низкого содержания



Рис. 174. Сферолит эвтектики $A + (Cr, Fe)_7C_3$. Тепловое травление. $\times 30$

углерода. Поэтому анализ процессов структурообразования в вольфрамовых и молибденовых чугунах, где наблюдаются эвтектики обоих типов, представляет значительный интерес. Рассмотрим особенности микроструктуры чугуна, легированного вольфрамом.

При кристаллизации чугунов, содержащих вольфрам в пределах практически используемого интервала концентраций (до

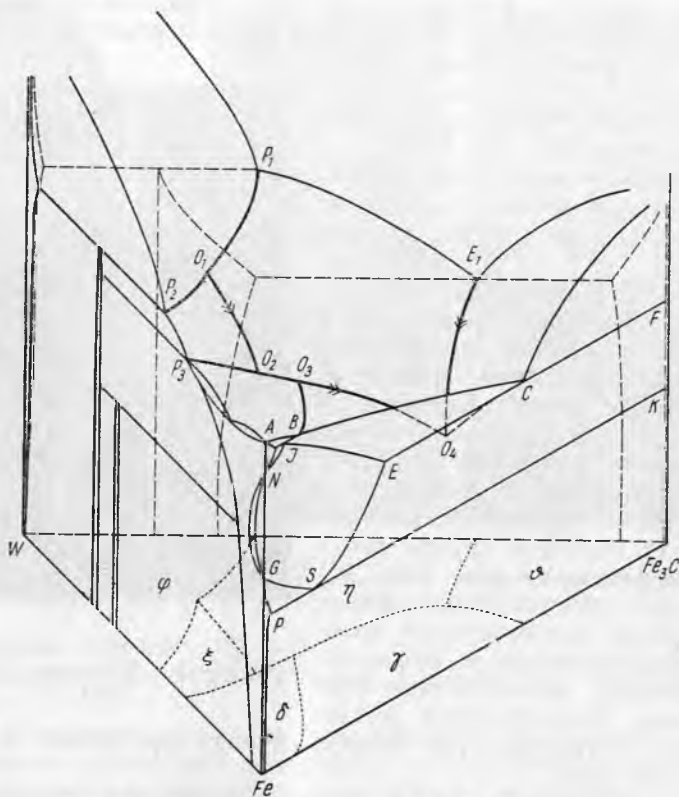


Рис. 175. Диаграмма состояния Fe—C—W-сплавов

20% W), из жидкого раствора могут выделяться аустенит, легированный цементит $(Fe, W)_3C$ и двойной карбид $(W, Fe)_6C$. Исследованию равновесий между этими фазами уделялось мало внимания и до настоящего времени используется диаграмма состояния, опубликованная в 1930 г. Такедой [486]. Изометрическая проекция диаграммы, построенная по данным работы [486], представлена на рис. 175. На проекции видны поверхности ликвидуса, ограничивающие области $J+\alpha$; $J+\gamma$; $J+(Fe, W)_3C$; $J+(W, Fe)_6C$; $J+\epsilon$; $J+\varphi$. Последние две относятся к низкоуглеродистым высоковольфрамовым сплавам

и в данном случае не представляют интереса. Остальные пересекаются по линиям двойных эвтектик O_2O_3 , O_3O_4 , E_1O_4 , CO_4 , ниспадающим к точке тройной эвтектики O_4 .

Из диаграммы следует, что при небольших содержаниях вольфрама (1—2%) кристаллизация чугуна завершается затвердеванием двойной эвтектики $A + (Fe, W)_3C$. Дальнейшее повышение содержания вольфрама приводит к появлению

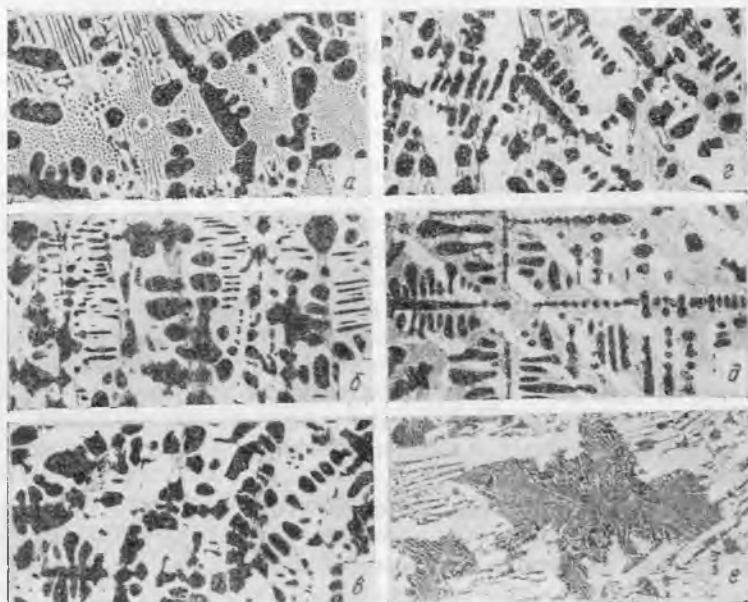


Рис. 176. Влияние вольфрама, %, на первичную структуру белого чугуна с 3,8% С. Травление HNO_3 , $\times 100$:

а — 1,04; б — 3,89; в — 6,01; г — 11,48; д — 16,30; е — 19,56

тройной эвтектики $A + (Fe, W)_3C + (W, Fe)_6C$. В высоковольфрамовых чугунах часть жидкости превращается в двойную эвтектику $A + (W, Fe)_6C$.

Оценим общее влияние вольфрама на процесс кристаллизации белого чугуна на примере Fe—C—W-сплава, содержащего 3,6—3,8% С, от 0 до 20% W и незначительное количество других примесей (0,01% Si; 0,04% Mn; 0,015% P; 0,019% S; 0,08% Cu), затвердевавшего при скорости охлаждения ~ 100 град/мин.

В низколегированных чугунах влияние вольфрама проявляется на ледебуритной структуре. Уже при 1% W формируется сотовый ледебурит грубого строения (рис. 176, а). Начиная с 3% W намечается переход от совместного роста фаз к раздельной кристаллизации. Более грубые ледебуритные колонии отделены друг от друга тонкими прослойками тройной эвтек-

тики (рис. 176, б). В чугунах с 6% W можно наблюдать лишь небольшое число участков с сотовой структурой. Жидкость затвердевает в основном в результате раздельного роста аустенитных дендритов и пластин цементита и превращается в грубый конгломерат фаз (рис. 176, в). С увеличением содержания вольфрама количество тройной эвтектики увеличивается. Она состоит из тонких параллельных пластин цементита, промежутки между которыми заполнены аустенитом и двойным карбидом.

При содержании $>7\%$ W ледебурит не образуется (рис. 176, г). Кристаллизация чугуна начинается с образования дендритов аустенита. Цементит, зарождающийся в жидкости независимо от дендритов, растет в виде крупных пластин, огибающих при встрече аустенитные ветви. Раздельная кристаллизация обеих фаз двойной эвтектики $A + (Fe, W)_3C$ приводит к развитию форм свободного роста, типичных для каждой из фаз. Картина обособленного роста дендритов аустенита и пластин цементита выявляется более отчетливо благодаря структурному фону, состоящему из тройной эвтектики (рис. 176, д). Следовательно, с повышением содержания вольфрама образуется структура, подобная наблюдаемой в высокофосфористом чугунах (см. рис. 153, б). Принимая во внимание и подобие диаграмм состояния $Fe-C-P$ и $Fe-C-W$, можно сделать вывод о сходных закономерностях процесса кристаллизации.

Вольфрам растворяется в цементите хуже, чем марганец или хром. Это объясняется, помимо кристаллогеометрических особенностей, большим сродством вольфрама к углероду и большей устойчивостью специальных карбидов. Локальный рентгеноспектральный анализ позволил уточнить межфазовое распределение вольфрама в белом чугунах (рис. 177). Электронному зондированию подвергали сечения кристаллов аустенита, цементита и эвтектических колоний (последние — начиная с образцов, где поперечники сечений превышали диаметр электронного зонда). Как видно из графика, преимущественное размещение вольфрама в цементите наблюдается лишь в области малых концентраций. Вскоре коэффициент распределения $k = X_{ц}^W / X_{ж}^W$ становится меньше единицы, и содержание вольфрама в цементите становится меньше, чем в исходной жидкости. Кристаллы цементита в этом случае растут в неблагоприятных условиях, так как омывающая их жидкость обогащается вольфрамом. Затрудняется и зарождение аустенита на поверхности цементитных пластин.

Как и в фосфористом чугунах, кинетические преимущества кооперативного роста с взаимным прорастанием фаз ликвидируются. То, что в фосфористом чугунах вырождение ледебурита происходит при меньших концентрациях примеси, обусловлено меньшей растворимостью фосфора в эвтектических фазах.

Положение изменяется при появлении в высоковольфрамовом чугуна эвтектики $A + (W, Fe)_6C$, для карбида которой вольфрам является необходимым материалом. Коэффициент распределения $k = X_K^W / X_{\text{ж}}^W$ возрастает и восстанавливаются благоприятные условия для прорастания фаз. Скелетовидные колонии $A + (W, Fe)_6C$, формирующиеся при том же замедленном охлаждении расплава, отличаются тонкой дифференцировкой (см. рис. 176, е). Рассмотрим морфологические особенности и механизм роста этой эвтектики, являющейся характерной структурной составляющей высоковольфрамовых чугунов и быстрорежущих сталей.

В этом случае карбидная фаза также ведет эвтектическую кристаллизацию и определяет морфологические особенности колоний. По данным Вестгрена [504], подтвержденным другими исследователями [264], двойной карбид характеризуется кубической решеткой с 96 металлическими атомами в элементарной ячейке. Микроанализ чугуна заэвтектического состава (3,12% C; 35% W), медленное затвердевание которого прерывалось закалкой от температур ниже ликвидуса, выявляет закономерности дендритной кристаллизации первичного карбида $(W, Fe)_6C$ (рис. 178, а). Рост первичного карбида представляет характерный пример развития дендритных форм кристаллов кубической сингонии.

Вначале кристаллы растут в виде правильных октаэдров. Ускоренный рост вершин базового октаэдра приводит к формированию шести октаэдрических ответвлений (рис. 178, а, вверху), превращающихся в ветви первого порядка вследствие дальнейшего закономерного нарастания октаэдрических элементов (рис. 178, а, внизу). Таким же образом, в виде цепочек октаэдров, развиваются ветви второго и высших порядков, и лишь взаимное экранирование близко расположенных ветвей нарушает их равновесное ограничение в ходе роста (рис. 178, б).

В процессе кристаллизации первичного аустенита также наблюдается развитие трехмерного дендрита из зародышевого

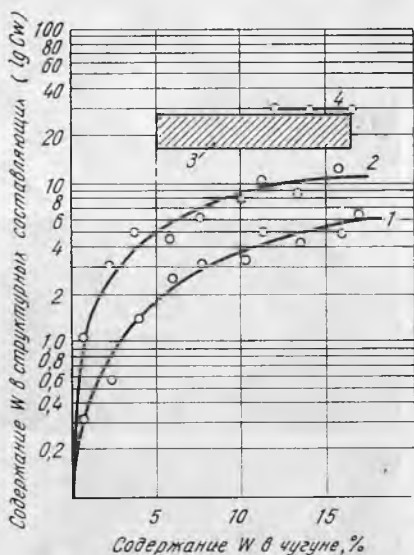


Рис. 177. Межфазовое распределение вольфрама в белом чугуне. Содержание вольфрама, %, в аустените (1), цементите (2), карбидной эвтектике (3), карбиде (4)

кристалла октаэдрической формы. Однако аустенит имеет квазиизотропную структуру, преобладание ненаправленной металлической связи обуславливает нивелирование скоростей роста различных граней кристалла. Ветви аустенитного дендрита в процессе роста приобретают цилиндрическую или овальную

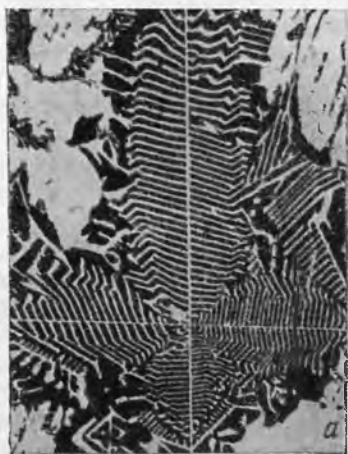
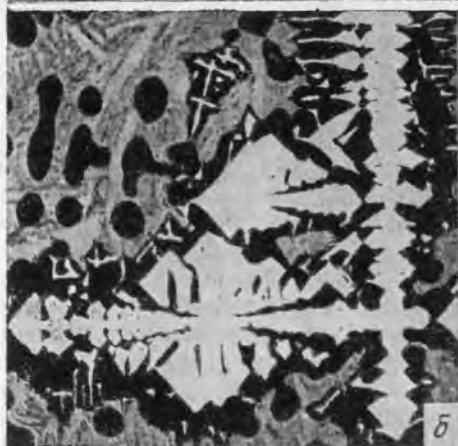


Рис. 178. Дендриты первичного карбида $(W, Fe)_6C$ в чугунах с 35% W. Тепловое травление, $\times 100$

Рис. 179. Сечения колоний эвтектики $A + (W, Fe)_6C$. Травление HNO_3 :
а — $\times 400$; б — $\times 50$

форму. Карбид $(W, Fe)_6C$ характеризуется, подобно другим карбидным фазам, гетеродесмичностью межатомной связи.

Гомеополярные цепочки $Me-C$ располагаются, по-видимому, в плоскостях (111) . Анизотропия межатомной связи определяет анизотропию скорости роста граней и кристалл

$(W, Fe)_6C$, подобно кристаллам Fe_3C ; $(Fe, Cr)_3C$; $(Fe, W)_3C$ $(Cr, Fe)_7C_3$, ограничена плоскостями, в которых действуют направленные связи.

Сопоставим разрезы первичных кристаллов $(W, Fe)_6C$ в эвтектическом чугуна (см. рис. 178) с разрезами колоний $A + (W, Fe)_6C$ в чугуна с 3,64% C и 19,56% W (рис. 179). Из рис. 178, б и 179, б видно, что форма колоний совпадает с формой кристаллов первичного карбида. Колония $A + (W, Fe)_6C$ растет в виде трехмерного дендрита, ветви которого представляют цепочки элементов октаэдрической формы. В этом проявляется специфика ячеистого разрастания колонии. Октаэдрические элементы эвтектического дендрита являются ячейками, последовательно образующимися в ходе развития колонии и отражающими влияние состава чугуна и условий кристаллизации, а также специфику роста ведущей фазы. Напомним, что ячеистая структура ледебурита (см. рис. 141) и аустенитохромистокарбидной эвтектики (см. рис. 174) точно так же отражает особенности разветвленного роста соответствующих карбидных фаз.

Исследование сечений эвтектики при большем увеличении (рис. 179, а) показывает, что карбид составляет скелетную основу колонии, пронизывающую монокристалл ведомой фазы — аустенита. Обе фазы развиваются непрерывно от центра колонии — базового карбидного октаэдра, окруженного дендритной аустенитной оболочкой. Осевые перекрестия карбида, наблюдаемые в любом сечении колонии (рис. 179, а), представляют разрезы плоских продолжений ребер базового октаэдра (или октаэдра, лежащего в основании данной ячейки). Карбидный скелет эвтектики формируется путем регулярного разветвления этих пластин, в промежутках между ветвями кристаллизуется эвтектический аустенит. Исследуя чугун, закаленный в начале эвтектической кристаллизации, можно видеть различные этапы этого процесса (рис. 180).

На карбидном октаэдре зарождается аустенит и разрастается в пограничном жидком растворе, обедненном углеродом и вольфрамом (рис. 180, а). Грани октаэдра покрываются ветвистым аустенитным слоем. Карбид прорастает в междуветвях. Прежде всего его отростки, как видно на рис. 180, а, развиваются на ребрах октаэдра. В дальнейшем они вырастают в тонкие пластины, делящие колонию на восемь секторов (по числу граней октаэдра). На рис. 180, б видны поперечные сечения пластин, расположенные по диагоналям, и одно косое горизонтальное сечение. Отростки карбида регулярно отпочковываются от этих пластин, каждый раз образуя октаэдрическую карбидную оболочку растущей колонии. Эти концентрически повторяющиеся оболочки и создают скелет колонии (см. рис. 179, а). Каждая оболочка, представляющая новый слой эвтектического карбида, формируется в виде пачки

блоков — подобно тому, как это наблюдается при росте ледебурита (на рис. 180, б видны участки, где блоки попали в поперечный разрез). Блоки ориентированы, по-видимому, вдоль цепочек гомеоплярной связи. В промежутках между ними прорастает аустенит и, формируясь в виде нового слоя, способствует образованию очередной карбидной оболочки. Таким образом, происходит послойное нарастание эвтектических фаз,

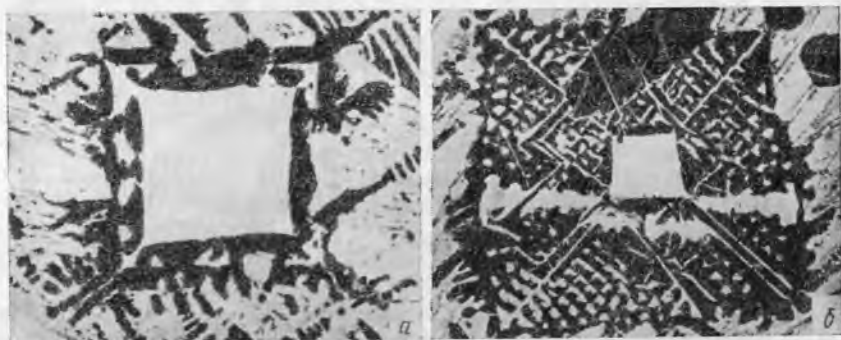


Рис. 180. Различные стадии формирования колонии $A + (W, Fe)_6C$. Травление HNO_3 :
а — $\times 500$; б — $\times 100$

детали которого рассмотрены при обсуждении механизма ледебуритного превращения.

По мере увеличения эвтектического октаэдра близлежащий жидкий раствор обедняется вольфрамом и обогащается другими примесями, с коэффициентом распределения меньше единицы. В наилучших условиях (наибольшее переохлаждение жидкости, минимальный экранирующий эффект примесей) оказываются вершины карбидного октаэдра. Они служат базой для разрастания новых октаэдрических ячеек. Жидкость, располагающаяся между выступами октаэдров, является резервуаром, поглощающим примеси.

При легировании чугуна молибденом также наблюдается переход от кристаллизации эвтектических фаз с прорастанием к образованию конгломератных структур.

С повышением содержания молибдена образуется скелето-видная эвтектика на базе двойного карбида $(Mo, Fe)_6C$. Однако микроанализ белых молибденовых чугунов с различной степенью легирования показывает, что этот карбид и соответствующая эвтектика $A + (Mo, Fe)_6C$ кристаллизуются лишь при содержании молибдена, превышающем 20%. Данные микроанализа и электронного зондирования чугунов с меньшим содержанием молибдена свидетельствуют о том, что в этих чугунах, помимо цементита и ледебурита, кристаллизуется молибдено-

вый карбид MoC и соответствующая двойная $A + \text{MoC}$ и тройная $A + \text{MoC} + (\text{Fe}, \text{Mo})_3\text{C}$ эвтектики. Их морфологические особенности мало изучены.

Ванадий характеризуется большим сродством к углероду и образует высокоустойчивый карбид VC , плавящийся при $\sim 2800^\circ\text{C}$. В цементите ванадий мало растворим [383, 340].

Каменски [142], обсуждая влияние различных примесей на структуру белого чугуна, объединяет V , Ti и Cr в одну группу, представители которой способствуют образованию нормального ледебурита и, в противоположность P , S и Te , подавляют склонность к раздельной кристаллизации фаз. Такое группирование примесей, будучи формально правильным, приводит к ошибкам при попытке отождествить механизм их влияния на процесс структурообразования, поскольку различное поведение элементов при кристаллизации может привести к одинаковым конечным результатам.

Ниже показано, что ванадий действительно не оказывает влияния на морфологию ледебуритных колоний. Таково же, как известно, и влияние хрома. Увеличение содержания хрома не сказывается на особенности роста цементита (а следовательно, и ледебурита) потому, что хром успешно замещает железо в решетке цементита в широком интервале концентраций. Ванадий же, напротив, не входит в решетку цементита в заметном количестве, образует собственный более тугоплавкий карбид и, следовательно, не участвует в формировании цементита и ледебурита.

Противоположный характер влияния этих примесей вскрывается при микроанализе чугунов, содержащих одинаковые количества хрома или ванадия. При введении в чугун до 10% Cr микроструктура практически остается неизменной (если пренебречь смещением эвтектической точки). При добавке такого же количества ванадия микроструктура изменяется коренным образом. На рис. 181 сопоставлены структуры чугунов с 3,55—3,9% C , 0,01% Si , 0,04% Mn и 0,02% Cr , легированных металлическим ванадием и затвердевавших при скорости охлаждения ~ 100 град/мин.

При 1—2% V наблюдаются мелкие равноосные включения карбида VC , окруженные аустенитом. Введение $\sim 3\%$ V приводит к появлению розеточных колоний эвтектики $A + \text{VC}$. В середине рис. 181, б виден разрез колонии по центру. Крестообразное сечение эвтектического карбида окружено аустенитной оболочкой. С повышением содержания ванадия число и размеры таких колоний увеличиваются, соответственно уменьшается площадь микрошлифа, занятая ледебуритом (темно-травящаяся составляющая). При 6% V обе эвтектики занимают равновеликие объемы, а при еще большем его содержании аустенитно-ванадиевокарбидная эвтектика становится преобладающей структурной составляющей (рис. 181, в). Здесь видны

сечения трех колоний эвтектики $A+VC$, разделенных ледебуритом. Площадь, занимаемая последним, относительно мала; дифференцировка его колоний и их строение не изменяются. При 10% V ледебурит не образуется (рис. 181, г).

Структурные особенности эвтектики $A+VC$ привлекают особое внимание. В чугунолитейном производстве применяются низколегированный ванадиевый чугун. Введение 0,3—0,6% V не сказывается на первичной структуре отливок. Однако в последнее время отмечена возможность существенного изменения

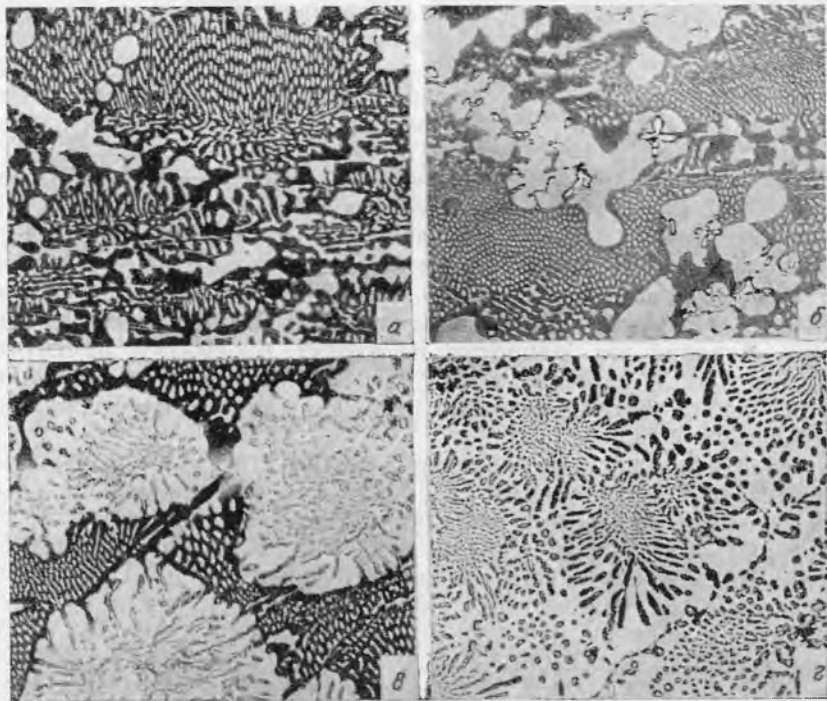


Рис. 181. Структура чугуна, содержащего ванадий, %:
а — 0,1; б — 2,85; в — 7,05; г — 9,95. Травление пикратом натрия, $\times 100$.

свойств белого чугуна высоким легированием его ванадием. Добавки до 7% V позволяют получить белый чугун с относительным удлинением $\sim 8\%$ *. Коренное изменение свойств белого чугуна, по-видимому, связано со структурными особенностями аустенито-ванадиевокарбидной эвтектики. Важнейшая из них видна при сопоставлении микроснимков, приведенных на рис. 181. В ледебуритной эвтектике пластичная фаза — аустенит — заключена в цементитной обойме (рис. 181, а), поэтому

* Японский патент № 7603, 9.07.62.

нелегированный белый чугун отличается высокой твердостью и хрупкостью. В эвтектике $A+VC$ пластичный аустенит составляет матрицу колоний, в которой заключена карбидная фаза (рис. 181, *г*). Следует иметь в виду и относительно меньшее количество карбидной фазы в аустенито-ванадиевокарбидной эвтектике.

В сечениях колоний $A+VC$ эвтектический карбид имеет вид многочисленных мелких включений в монокристалльном аустените. Стереометрический микроанализ показал, что карбид ванадия образует дендритный скелет колонии, а в его промежутках располагается аустенит [247]. На рис. 181, *г* в центре разреза колонии наблюдаются равноосные, на периферии —

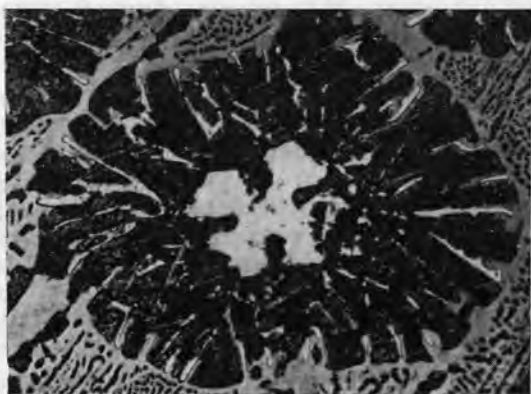


Рис. 182. Сечение колонии эвтектики $A+VC$, выросшей на первичном карбиде. Тепловое травление, $\times 600$

удлиненные сечения карбида. Следовательно, ветви карбидного скелета радиально расходятся от центров почти равноосных колоний.

Исследование ванадиевых чугунов заэвтектического состава показывает, что зарождение колонии происходит на кристалле первичного карбида VC . На рис. 182 показано сечение колонии в заэвтектическом чугуне с 4,35% C и 7% V . Базовый кристалл первичного карбида имеет форму октаэдра с октаэдрическими утолщениями на вершинах, т. е. типичную форму дендрита кубической сингонии в начальной стадии развития. Эвтектический аустенит зарождается на поверхности карбида и кристаллизация идет путем совместного роста двух фаз. Монокристалльность аустенита подтверждается однообразной ориентацией пластин вторичного цементита, сечения которых выявляются в перлите в виде тонких параллельных линий (рис. 182).

Карбидные ответвления ведут рост колонии — их кромки опережают фронт кристаллизации аустенита. В целом морфо-

логический тип колонии подобен наблюдаемому в аустенито-графитной эвтектике. Отсутствие правильных кристаллогеометрических форм разрастания эвтектического карбида (характерных для других рассмотренных выше карбидных эвтектик) обусловлено, по-видимому, недостаточно высоким содержанием углерода в расплаве. Согласно [419, 103], карбид ванадия имеет широкую область гомогенности (от V_4C_3 до VC) и содержит от 12,5 до 17,8% C. Удельный объем карбидной фазы в эвтектике невелик и равновесное ограничение ответвлений не происходит. Жидкий раствор, окружающий выступы карбидных ответвлений, в процессе их роста значительно обедняется углеродом. Это способствует кристаллизации эвтектического аустенита, фиксирующего неравновесную огранку ответвлений.

Описанием аустенитно-ванадиевокарбидной эвтектики завершается обзор морфологии тонкодифференцированных эвтектик в чугунах.

Целесообразно ввести взамен существующих определений эвтектических фаз — непрерывная и диспергированная — понятия матричной и разветвленной фаз. Эти понятия уместны при описании конечной структуры чугуна. Их не следует отождествлять с понятиями ведущей и ведомой фазы, характеризующими динамику роста эвтектической колонии. В качестве фазы, ведущей нормальную эвтектическую кристаллизацию, выступает обычно высокоуглеродистая фаза: графит — в сером чугуне, карбид — в белом чугуне. Место же этой фазы в конечной структуре колонии может быть различным. При кристаллизации, например, ледебурита ведущей фазой является цементит. Он же составляет матрицу эвтектики, в которой заключены разветвленные кристаллы аустенита. Аналогичную роль играет силикокарбид в высококремнистом белом чугуне. В хромистых и ванадиевых чугунах, напротив, эвтектический карбид представляет собой разветвленную фазу, а матрицу колоний образует ведомая фаза — аустенит.

Физико-механические свойства чугуна определяются прежде всего природой матричной фазы. Формирование эвтектик ледебуритного типа, когда карбид образует матрицу эвтектических колоний, обуславливает повышенную твердость и хрупкость отливок. Обычный белый чугун хрупок даже при малой степени эвтектичности. Легирование хромом приводит к повышению конструкционной прочности и пластичности чугуна, но лишь начиная с того момента, когда ледеburит заменяется аустенитно-хромистоккарбидной эвтектикой с аустенитной матрицей. Резкое изменение свойств, наблюдаемое при легировании белого чугуна ванадием, также обусловлено тем, что колонии аустенито-ванадиевокарбидной эвтектики состоят из пластичной основы, армированной высокотвердым карбидом.

С характером матричной фазы эвтектики следует связывать и эффективность модифицирования чугунов. В случае эвтектик

с высокотвердой матрицей изменение величины и формы колонии не оказывает существенного влияния на свойства отливок, например на свойства нелегированного белого чугуна. Модифицирование же серых чугунов кремнием [68], хромистых белых чугунов титаном или азотом [460] приводит к повышению прочности отливок. Измельчение колоний оказывает благотворное влияние на свойства и ванадиевого чугуна.

При металлографической оценке возможностей и результатов модифицирования следует исходить из морфологических характеристик эвтектик. Большое значение имеют две особенности роста колоний: развитие их ячеистого членения и непрерывный рост эвтектических фаз. Действуя как инокулирующие добавки, модификаторы могут способствовать увеличению числа центров кристаллизации и измельчению колоний эвтектики. В этом случае свойства чугуна заметно изменяются. Кроме того, увеличение концентрации модификатора перед фронтом кристаллизации может привести к развитию ячеистой субструктуры колоний, хотя их число может оставаться неизменным. Эффект такого модифицирования, по-видимому, незначителен.

Титан обладает наибольшим сродством к углероду, а также к газообразным элементам, содержащимся в жидком чугуне. Образуя с ними тугоплавкие соединения — карбид TiC ($3400^{\circ}C$), нитрид TiN ($3220^{\circ}C$), двуокись TiO_2 ($1800^{\circ}C$), титан почти нацело расходуется перед началом кристаллизации основных структурных составляющих чугуна и, таким образом, может принимать участие в процессе структурообразования лишь в качестве инокулирующего модификатора. В практике производства отливок небольшие добавки титана (до 0,25%) используются для раскисления расплавов и модифицирования.

Соединения титана имеют простую кубическую решетку и при микроанализе чугуна выявляются в виде мелких включений октаэдрической формы. Как правило, включения представляют твердые растворы карбидов и нитридов друг в друге и имеют розоватую окраску. Форма и топография карбонитридов титана в структуре отливок подчеркивает факт их высокотемпературного зарождения в расплаве. Оттесняемые растущими дендритами аустенита и другими структурными составляющими, они располагаются в объемах жидкой фазы, затвердевающих последними. В частности, в отливках белого чугуна со структурой грубого конгломерата фаз кристаллы карбонитридов иногда наблюдаются в междуветвиях аустенита и большей частью — в цементите. В связи с тем, что удельный вес карбонитридов невелик ($4,3-5,3 \text{ г/см}^3$), в верхних горизонтах отливок можно наблюдать их ликвационные скопления.

Микроскопическая картина инокулирующего влияния карбонитридов титана на кристаллизацию белого чугуна мало изучена.

Никель мало растворим в цементите и хорошо растворяется в аустените. Межфазовое распределение никеля, выявленное электронным зондированием белого чугуна и карбидным анализом, показано на рис. 183. Неравномерное распределение никеля благоприятствует прорастанию фаз при эвтектическом распаде: выделение эвтектического аустенита с повышенным содержанием никеля облегчает рост близрасположенного цементита. В связи с этим никель не оказывает заметного влияния на структурные характеристики ледебурита. Обычно при легировании белых чугунов никель вводят совместно с хромом, нейтрализующим его графитизирующее влияние. Противоположное распределение этих легирующих эле-

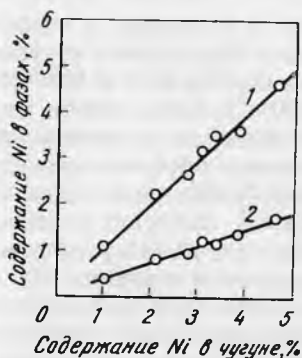


Рис. 183. Содержание никеля в фазах белого чугуна:

1 — в аустените; 2 — в цементите

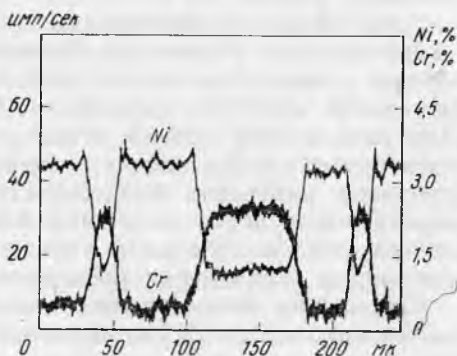


Рис. 184. Структура хромоникелевого белого чугуна (прокатный валок) и диаграмма распределения хрома и никеля

ментов в фазах хромоникелевого белого чугуна показано на рис. 184. Никель концентрируется в дендритах аустенита и определяет характер структурных изменений последнего при охлаждении в твердом состоянии [63].

Водород, азот, кислород не вызывают заметных изменений первичной структуры отливок из белого чугуна. Межфазовое распределение этих элементов мало изучено. С повышением их концентрации увеличивается склонность чугуна затвердевать белым. В связи с этим полагают, что водород, азот и кислород концентрируются в карбидной фазе. Изучение равновесий жидкого чугуна с $\text{CO} + \text{CO}_2$ и $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ -средами показало [475], что

кислород снижает термодинамическую активность углерода в жидкой фазе, увеличивая устойчивость цементита. Из этого, однако, не следует, что кислород концентрируется в цементите. Содержание азота в цементите, согласно [19], в 70 раз превышает его общее содержание в чугунах. Возможно, азот входит в решетку цементита, замещая частично атомы углерода.

15. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛОВИНЧАТОГО ЧУГУНА

До сих пор рассматривались такие условия затвердевания отливок, при которых обеспечивалась кристаллизация либо графита, либо карбида. Изменяя скорость охлаждения расплава и его химический состав, можно создать условия, при которых кристаллизуются обе высокоуглеродистые фазы. Образующиеся структуры половинчатого чугуна разнообразны: они могут включать в различных сочетаниях все описанные ранее структурные элементы серого и белого чугунов. В связи с этим анализ микроскопической картины затвердевания половинчатого чугуна упрощается и сводится к выявлению того порядка, по времени и температуре, в котором возникают структурные составляющие, содержащие графит или цементит.

Поскольку для образования графита необходимы большие передвижки атомов и С и Fe при охлаждении расплава графит начинает выделяться при более высоких температурах, чем цементит. В условиях изотермической кристаллизации при температуре ниже линии ликвидуса CD время перехода всей жидкости в графит и аустенит может оказаться большим, чем инкубационный период зарождения цементита при данной температуре. Тогда часть оставшейся жидкости превращается в цементито-аустенитную смесь.

При затвердевании чугуна указанный порядок чаще всего и реализуется, однако он не является единственно возможным.

Используя схематические термограммы затвердевания (рис. 185), рассмотрим кристаллизацию заэвтектического чугуна. В зависимости от времени τ , начиная с которого наряду с графитом кристаллизуется цементит, образуются три структурные разновидности половинчатого чугуна. Рассмотрим их на примере магниевых чугунов (рис. 186). Затвердевание его начинается с зарождения и роста сферокристаллов первичного графита. В первом случае (термограмма 1, рис. 185) при охлаждении в интервале ab кристаллизуется только графит. Начиная

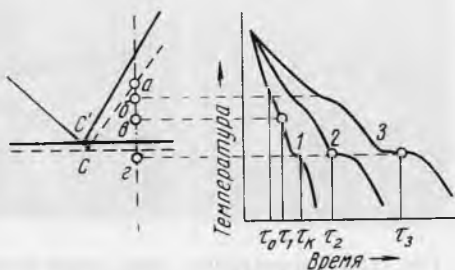


Рис. 185. Участок диаграммы Fe—C и термограммы затвердевания

с момента τ_1 в интервале $вг$ образуются и пластины первичного цементита (рис. 186, а). Рост графитных включений продолжается; в отливках со структурой описываемого типа можно встретить пластины цементита, огибающие графитные включения и ущербные сферокристаллы графита, охватывающие пластины. Линейная скорость кристаллизации цементита, однако, больше, чем графита, и в интервале $вг$ графитные включения укрупняются мало.

В связи с изменением состава чугуна и условий затвердевания момент времени τ_1 и соответствующая температура $в$ мо-

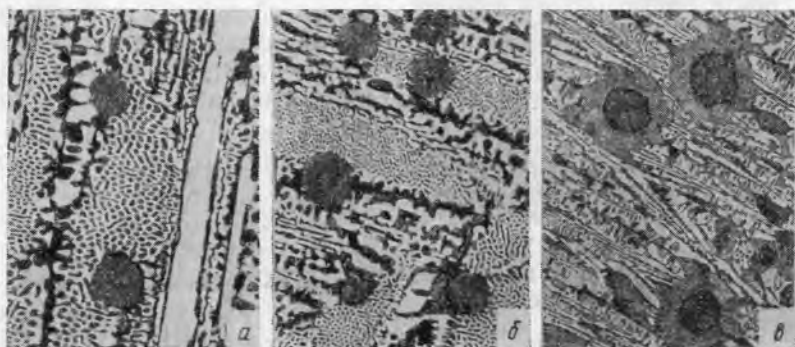


Рис. 186. Структурные типы половинчатого магниевого чугуна. Травление HNO_3 , $\times 100$

гут изменяться в интервалах $\tau_0\tau_k$ и $аг$. Если скорость охлаждения мала или содержание кремния велико (термограмма 2, рис. 185), то во всем интервале образуется первичный графит, а цементит начинает расти при эвтектическом распаде жидкости в момент времени τ_2 . Тогда возникает вторая структурная разновидность половинчатого заэвтектического чугуна — включения первичного графита в ледебуритной матрице (рис. 186, б). При еще меньшей скорости охлаждения или большем содержании кремния (термограмма 3, рис. 185) в интервале $аг$ образуется первичный графит. Эвтектическое превращение до момента времени τ_3 идет путем формирования графито-аустенитных колоний. В оставшейся же к моменту τ_3 жидкости кристаллизуется и аустенито-цементитная эвтектика. Образующаяся третья разновидность структуры половинчатого чугуна показана на рис. 186, в.

Образование при эвтектическом превращении обеих высокоуглеродистых фаз представляет наибольший интерес, поскольку таким образом формируется половинчатая структура доэвтектических чугунов, наиболее распространенных в практике. В этом случае на заключительной стадии эвтектического распада жидкой фазы колонии $A+\Gamma$ и $A+\Pi$ растут одновременно.

На рис. 187 показано такое затвердевание для случая немодифицированного чугуна. Резкое ускорение охлаждения образца после начала кристаллизации эвтектики $A+Ц$ позволяет выявить одновременный рост обеих эвтектик (рис. 187, *а*). К началу ледебуритного превращения колонии эвтектики $A+Г$ успевают вырасти до определенной величины и имеют в конечной структуре присущую им розеточную или сферолитную форму. Колонии же ледебурита, растущие с большей скоростью, охватывают встречающиеся на их пути графито-аустенитные

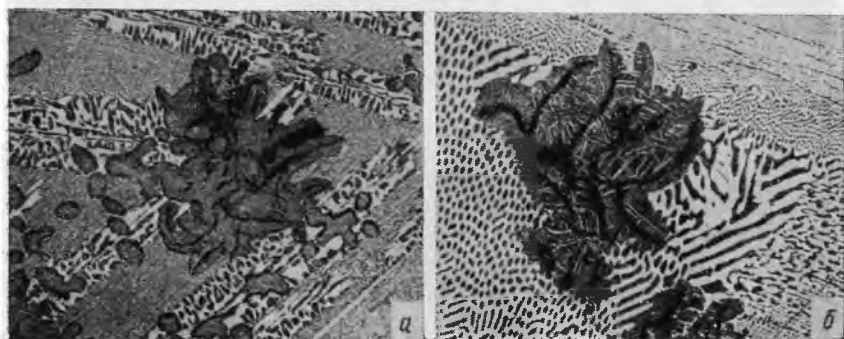


Рис. 187. Половинчатая структура в немодифицированном чугуне. Травление HNO_3 :

а — $\times 100$; *б* — $\times 200$

колонии (рис. 187, *б*). Несмотря на значительное различие линейных скоростей кристаллизация эвтектик на этой стадии эвтектического распада жидкости, немного укрупняются и колонии эвтектики $A+Г$. Об этом свидетельствует зависимость направления роста их концевых ответвлений от топографии роста ледебурита, что можно обнаружить на рис. 187, *а*.

Возможен и другой порядок образования графит- и цементитсодержащих структурных составляющих. Если переохлаждение жидкости перед началом эвтектического распада минимально необходимое для зарождения цементита, то формируются конгломератная структура или ледебуритные колонии с грубой дифференцировкой. Скорость их роста мала и прежде чем вся жидкость превратится в ледебурит, будет достигнут инкубационный период зарождения графита при данной температуре. Часть жидкости превращается в аустенито-графитную эвтектику. Области ее роста ограничены медленно растущими ледебуритными колониями, и форма участков эвтектики $A+Г$ предопределяется расположением ледебурита. Структура подобного типа часто встречается в крупных чугунных отливках, затвердевающих при малой скорости охлаждения — например, в прокатных валках.

Наряду с условиями охлаждения значительное влияние на кристаллизацию половинчатого чугуна оказывают примеси, прежде всего кремний. В малокремнистых чугунах выделение графита затруднено; эвтектическая жидкость сравнительно легко переохлаждается ниже ликвидуса CD и в ней первыми могут зарождаться и расти колонии ледебурита. Их рост приводит к уменьшению переохлаждения из-за выделения тепла и к обогащению кремнием прилегающей жидкости. В ней облег-

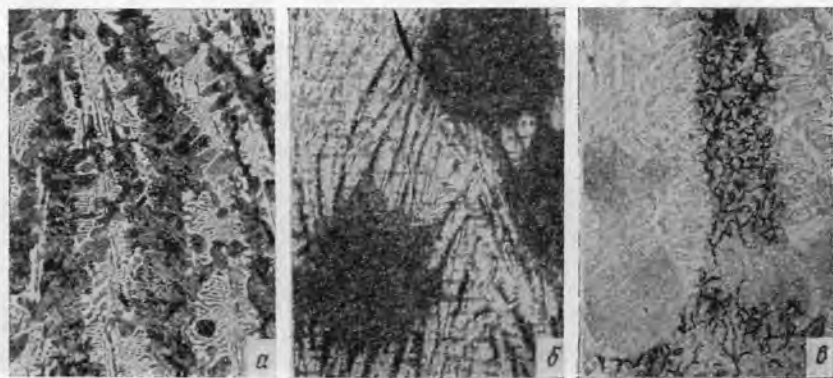


Рис. 188. Структура половинчатого чугуна:

a — малокремнистого медленно охлажденного; b, v — высококремнистого быстроохлажденного. Травление HNO_3 : a, b — $\times 50$; v — $\times 600$

чается зарождение и рост колоний графитной эвтектики, которые располагаются между пластинчатыми колониями ледебурита (рис. 188, a).

В чугунах с повышенным содержанием кремния графитная эвтектика образуется легко. В процессе роста сферолитных колоний этой эвтектики остающаяся жидкость обедняется кремнием. По достижении определенного переохлаждения ниже CD начинается кристаллизация и цементитной эвтектики. В результате совместного роста обеих эвтектик у сферолитных колоний эвтектики $A + \Gamma$ образуются пластинчатые отростки (рис. 188, b). На периферии сферолитов и в этих отростках разветвленность графита выше, чем в середине колонии (рис. 188, v). Это свидетельствует о формировании указанных участков при большом переохлаждении, когда уже растут и ледебуритные колонии. Если колонии графитной эвтектики образуются в начале кристаллизации малокремнистого чугуна (слабо переохлажденного), то повышение разветвленности графита на границе с белой составляющей структуры может и не наблюдаться, так как кристаллизация ледебурита подавляет образование эвтектики $A + \Gamma$ уже при небольшом увеличении переохлаждения.

В легированных чугунах порядок формирования половинчатых структур может быть различным и определяется межфа-

зовым распределением элементов, противоположно влияющих на термодинамическую активность углерода. На рис. 189, *а* представлена микроструктура эвтектического чугуна, содержащего 5,08% Cr и 2,14% Si . На первой стадии эвтектического распада высокое содержание хрома способствовало кристаллизации ледебурита. При этом хром в большем количестве входил в состав эвтектического цемента и концентрация его в остающейся жидкости снижалась. Жидкость постепенно обо-

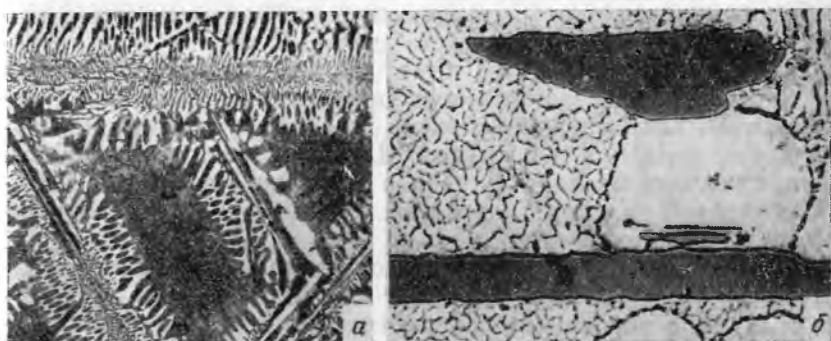


Рис. 189. Половинчатая структура в хромосилицистом (*а*— HNO_3 , $\times 100$) и цериевом (*б* — пикрат натрия, $\times 100$) чугуне

гащалась кремнием. На определенной стадии распада перераспределение примесей привело к кристаллизации эвтектики $A + \Gamma$, участки которой и наследовали форму объемов жидкости, ограниченных ледебуритом.

Регулируя содержание примесей, такой же порядок кристаллизации высокоуглеродистых фаз можно получить и для первичных кристаллов в заэвтектических чугунах. В этом отношении интересен цериевый чугун, содержащий $>0,60\%$ Ce . Локальный рентгеноспектральный анализ показывает, что церий практически не растворим в цементе [145]. С увеличением его концентрации в расплаве проявляется тенденция к образованию тонкодифференцированной эвтектики $A + \Gamma$ [248]. Это приводит к формированию специфических структур половинчатого цериевого чугуна (рис. 189, *б*). Здесь процесс кристаллизации начинался с выделения кристаллов первичного цемента (темные пластины). По мере их роста жидкий раствор обогащался церием и эвтектическое превращение происходило путем роста колоний тонкодифференцированной аустенито-графитной эвтектики.

Таким образом, формирование половинчатой структуры при кристаллизации чугуна определяется соотношением термодинамических стимулов образования графита и цемента и кинетикой их роста при соответствующих условиях охлаждения.

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧУГУНОВ

16. КИНЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧУГУНА

Одним из основных факторов, определяющих скорость фазовых переходов, является переохлаждение. В связи с этим структурные превращения исследуют в изотермических условиях и для характеристики кинетических закономерностей часто строят диаграммы, связывающие степень превращения с температурой переохлаждения и временем. Широко известны диаграммы изотермического распада аустенита в сталях. Разработка кинетических диаграмм кристаллизации чугуна находится в начальной стадии.

Первая попытка построения такой диаграммы сделана в работе [318]. По кривым охлаждения авторы построили диаграмму с двумя S-образными кривыми; первая из них характеризует время начала кристаллизации эвтектического расплава при разных температурах, вторая — время ее окончания. Диаграмма характеризует лишь время, необходимое для превращения и не содержит данных о характере фазовых изменений при разных переохлаждениях, которые, как известно, могут происходить несколькими путями: $Ж \rightarrow A + Г$, $Ж \rightarrow A + Ц$, $Ж \rightarrow A + Г + Ц$. Она не отражает и того, что формирование структуры при затвердевании чугуна может осложняться графитизацией — переходом метастабильной высокоуглеродистой фазы в стабильную $Ц \rightarrow Г + А$.

При описании кинетики кристаллизации необходимо учитывать возможность зарождения и роста в расплаве трех кристаллических фаз — аустенита, графита и цементита. В общем случае диаграмма кристаллизации должна иметь три линии начала выделения кристаллических фаз, линию конца затвердевания жидкости, а также линию начала и конца графитизации цементита. Предложенные в работе [18] гипотетические схемы диаграммы не отвечают этим требованиям.

Результаты микроскопических исследований позволили предложить вид кинетической диаграммы, отражающей все фазовые изменения, происходящие во время затвердевания эвтектического чугуна [35]. При переохлаждении эвтектического расплава до температур, лежащих между линиями стабильного (T_c) и метастабильного (T_m) эвтектических равновесий, термодинамически возможно выделение лишь графита и аустенита, которое и начинается после инкубационного периода, в общем случае разного для этих фаз. За инкубационный период прини-

мается время до появления первого кристаллика, обнаруживаемого с помощью светового микроскопа при увеличении 600—1000 раз. Выделение цементита становится возможным при переохлаждении расплава ниже температуры T_m . В этих условиях через некоторое время наряду с графитом и аустенитом выделяется и цементит.

Форма и относительное положение кривых начала кристаллизации аустенита, графита и цементита зависят от состава и предварительной обработки расплава. Имеет значение и под-

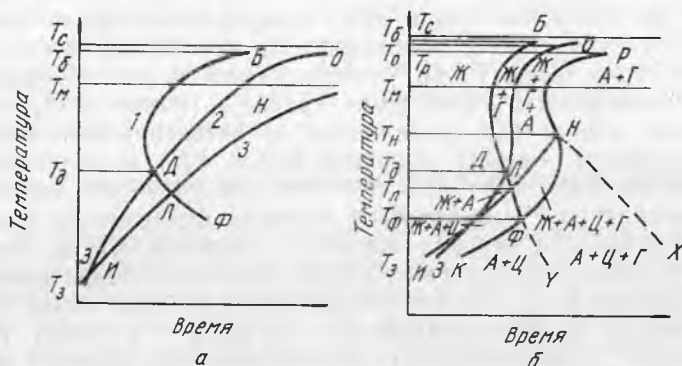


Рис. 190. Положение кривых начала кристаллизации фаз (а) (1 — графит; 2 — аустенит; 3 — цементит) и вид диаграммы кристаллизации эвтектического чугуна (б)

кладочное влияние фаз. Если этим влиянием пренебречь, то общий вид линий начала кристаллизации должен быть таким, как показано на рис. 190, а.

С учетом подкладочного влияния фаз и данных о времени завершения кристаллизации, полученных из термограмм затвердевания, можно построить схему полной кинетической диаграммы эвтектического превращения чугуна (рис. 190, б). Здесь, как и на рис. 190, а, кривые БДЛФ, ОДЗ и НЛИ характеризуют начало кристаллизации графита, аустенита и цементита соответственно. Верхняя часть аустенитной линии сдвинута влево, так как известно, что зарождение аустенита облегчается на поверхности ранее образовавшихся кристаллов графита. Линия РНФК соответствует концу затвердевания чугуна (форма этой линии подтверждается данными, полученными в работе [318]). Пунктирные линии характеризуют время графитизации эвтектического цементита. Цементит появляется в чугуне при затвердевании ниже температуры T_n . В интервале $T_n—T_d$ линия начала графитизации цементита совпадает с линией НЛ, так как с появлением в чугуне цементита его графитизация начинается безынкубационно, поскольку графит уже имеется. В интервале температур $T_d—T_f$ линия начала графитизации

может совпадать с линией $ЛФ$ начала появления графита в жидкой фазе. Не исключена возможность зарождения графита и раньше (левее линии $ЛФ$) в аустенито-цементитных колониях; этому могут способствовать усадочные микропоры. Ниже температуры T_f время начала графитизации характеризуется линией $ФУ$, а время окончания — линией $НХ$.

Линии диаграммы являются границами областей, характеризующих для разных переохлаждений фазовые состояния эвтектического чугуна и их изменения со временем. В зависимости от переохлаждения кристаллизация идет различным путем и эвтектический сплав при затвердевании может приобретать структуру серого, половинчатого или белого чугуна. При температурах выше T_n получается серый чугун. Распад жидкости начинается с зарождения графита (линия $БЛ$), при достижении линии $ОЛ$ появляется и эвтектический аустенит. В дальнейшем (между линиями $ОЛ$ и $РН$) выделяются обе фазы эвтектики.

Температура T_n может быть названа цементитной границей метастабильности переохлажденного жидкого чугуна; начиная с этой температуры становится возможным появление цементита.

В интервале $T_n—T_f$ кристаллизуются половинчатые чугуны, содержащие после затвердевания три фазы — аустенит, графит и цементит. В зависимости от переохлаждения порядок формирования высокоуглеродистых фаз может меняться. Между T_n и T_d кристаллизация начинается с образования аустенито-графитных колоний. После достижения линии $НЛ$ начала кристаллизации цементита эти колонии продолжают расти одновременно с ростом цементита. Таким образом, на заключительном этапе затвердевания (от линии $НЛ$ до линии $НФ$) кристаллизация эвтектической жидкости происходит путем одновременного выделения трех фаз: $A+Г+Ц$. В образующемся половинчатом чугуне ледебурит располагается в промежутках между аустенито-графитными колониями. В интервале $T_d—T_f$ структура половинчатого чугуна формируется по иному. Вначале в эвтектическом расплаве растут колонии ледебурита и лишь затем, когда достигается линия $ЛФ$, появляется графит и из эвтектической жидкости выделяются одновременно три фазы: $A+Ц+Г$. В этом случае структура половинчатого чугуна состоит из колоний ледебурита, между которыми располагаются аустенито-графитные агрегаты.

Дальнейшая выдержка при высокой температуре приводит к графитизации цементита. Теряя часть углерода, цементит превращается в аустенит. Этот процесс завершается по достижении линии $НХ$ и чугун приобретает стабильное аустенито-графитное состояние.

При температурах ниже T_f графит при затвердевании не образуется, эвтектический расплав распадается на аустенит и цементит. После инкубационного периода, характеризующегося

линией $\Phi\mathcal{U}$, начинается графитизация белого чугуна, приводящая его в стабильное аустенито-графитное состояние.

Диаграммы, описывающие кинетику кристаллизации чугуна неэвтектического состава, должны иметь свои особенности. Для доэвтектического чугуна диаграмма должна отражать фазовые изменения для случая, когда во время охлаждения до температуры изотермической выдержки первичный аустенит не выделялся [48]. Если выделение избыточной фазы (аустенита в доэвтектическом чугуне или графита в заэвтектическом) происходит при температурах выше T_c , линия начала изотермического выделения эвтектического аустенита (или эвтектического графита в заэвтектическом чугуне) совпадает с осью ординат — его образование возможно без инкубационного периода при наличии в жидкости дендритов первичного аустенита (или пластин первичного графита).

17. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЧУГУНА

В последние годы выполнен ряд экспериментальных исследований кинетики кристаллизации эвтектического немодифицированного [44] и модифицированного магнием [45] чугуна, хромистых [56] и фосфористых [50] чугунов. Построены кинетические диаграммы кристаллизации чугунов, содержащих марганец и никель [281], а также алюминий и разное количество кремния [282]. Во всех случаях применялась одна методика. Чугун отливали в виде тонких структурно белых пластин или прутков (диаметром 3—5 мм) и дробили. Полученным порошком наполняли кварцевые ампулы диаметром 0,8—1,2 мм с толщиной стенки 0,1—0,2 мм и запаивали их после эвакуации воздуха. Порошок расплавляли в печах сопротивления, затем ампулы с расплавом переносили в соляную ванну с различной температурой и после выдержки охлаждали в соленой воде. Температуру ванны регулировали с точностью до ± 2 град. Микроскопическое исследование закаленных образцов (диаметр 0,8—1,2 мм, длина 3—4 мм) позволяло установить время, требующееся для начала выделения аустенита, графита, цемента, время завершения кристаллизации и время графитизации цемента. Начало выделения фазы определяли по появлению кристалликов, видимых при увеличениях 600—1000 раз на фоне тонкого ледебурита, в который при закалке превращалась жидкость. Кинетические диаграммы строили на основании усредненных данных большого числа опытов.

На рис. 191 показана диаграмма изотермической кристаллизации эвтектического сплава, полученного из армо-железа и спектрально чистого графита¹. Отметим некоторые особен-

¹ Буквенные обозначения линий, как и, на всех приводимых ниже диаграммах, сохранены те же, что и на рис. 190.

ности этой диаграммы. Прежде всего характерен широкий интервал температур, в котором осуществляется прямой переход жидкости в стабильную аустенито-графитную смесь. Появление цементита при принятых условиях изотермической кристаллизации становилось возможным только при 1040 °С. Если эта цифра даже несколько занижена (из-за неучтенных погрешностей методики), полученные данные интересны потому, что нередко принимается, что кристаллизация графита происходит лишь в интервале температур $T_c - T_m$ (1152—1145 °С).

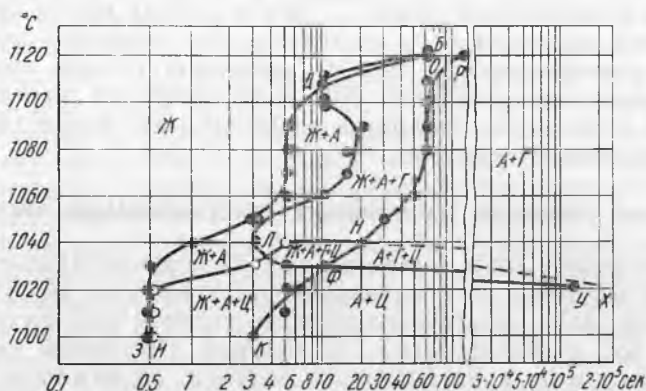
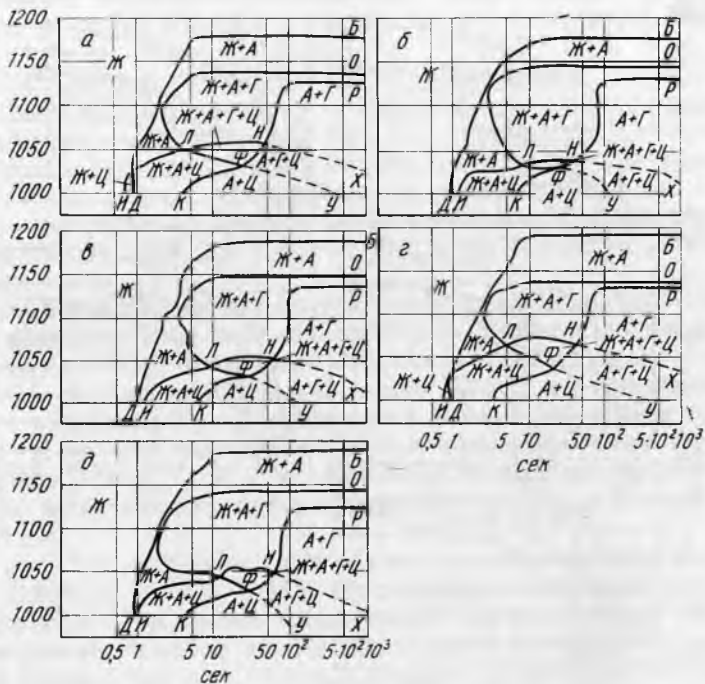


Рис. 191. Кинетическая диаграмма кристаллизации эвтектического Fe—C-сплава

Привлекает внимание линия начала кристаллизации графита, с появлением которого начинается эвтектический распад. Ее можно представить в виде двух С-образных кривых. Это отражает существование двух температур минимальной устойчивости жидкого раствора. Подобная форма линий выделения графита получена и при исследовании других чугунов (рис. 192, 193). В некоторых случаях вместо глубокой впадины наблюдался лишь легкий изгиб линии (рис. 192). Данные микроанализа указывают на связь формы линии с изменением дифференцировки колоний аустенито-графитной эвтектики. Появление второго минимума совпадает с температурным интервалом формирования тонкодифференцированной эвтектики. Благодаря тонкой дифференцировке фронта кристаллизации происходит быстрый кооперативный рост фаз и становится возможным обнаружение графита после меньших изотермических выдержек образцов. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что тонкодифференцированная аустенито-графитная эвтектика может конкурировать по скорости роста с аустенито-цементитной эвтектикой. Это установлено при исследовании влияния скорости охлаждения на микроструктуру серого чугуна с 2,5% Si [20]. Изменение скорости охлаждения от 1 до

Диаграммы кристаллизации доэвтектических чугунов технической чистоты (рис. 192), сходны с рассмотренной выше диа-



a — 3,75С, 1,15Si; *б* — 3,61С, 2,2Si; *в* — 3,75С, 1,13Si и 0,51Al; *г* — 3,75С, 1,15Si и 1,3Ni; *д* — 3,70С, 1,15Si и 1,2Mn

граммой кристаллизации Fe—C-сплава. Эти диаграммы отражают кристаллизацию первичного аустенита и наличие интервала температур, при которых чугуны находятся в стабильном двухфазном состоянии $J+A$. Приведенные на рис. 192 диаграммы не дают, однако, возможности оценить влияние кремния, марганца, никеля и алюминия на кинетику распада жидкости, так как для такой оценки необходимо в каждом случае строить диаграммы для разных содержаний примеси в расплаве. В качестве примера рассмотрим диаграммы кристаллизации пяти бескремнистых чугунов (4,18—4,26% C; 0,046% Mn; 0,001% Ni; 0,028% Cu; 0,01% Si; 0,005% P) с различным со-

Из сопоставления диаграмм видно, что, во-первых, хром уменьшает температурный интервал выделения графита: при 0,028% Cr он составляет 130 град, а при 0,94% Cr — лишь 60 град. При содержании $>1,92\%$ Cr графит не выделяется из

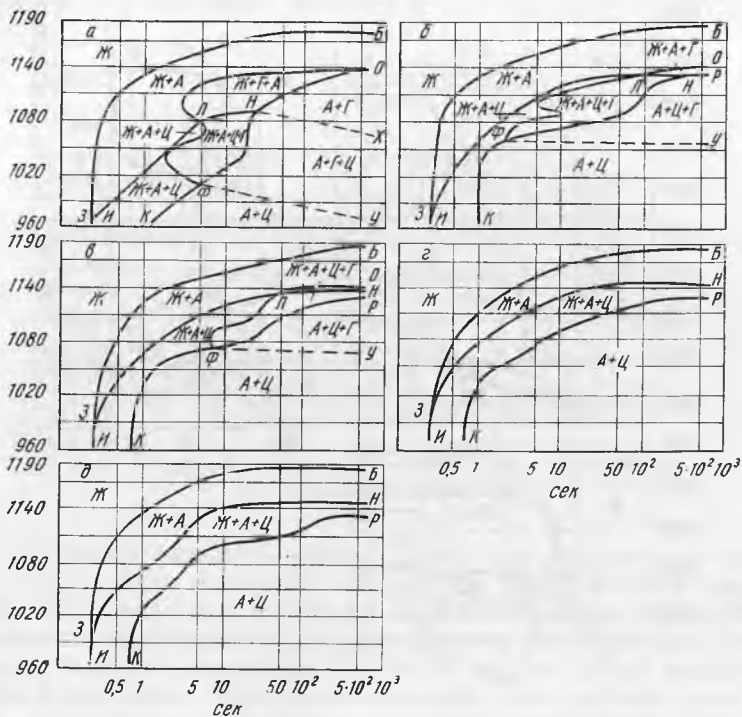


Рис. 193. Влияние различного содержания хрома, %, на кинетику кристаллизации доэвтектического чугуна:
а — 0,028; б — 0,48; в — 0,94; г — 1,92; д — 2,86

расплава ни при каких температурах; во-вторых, с повышением содержания хрома выделение графита затрудняется: инкубационный период появления графита в жидкости при 1140 °С увеличивается от 10 сек для чугуна с 0,028% Cr до 10 мин для чугуна с 0,94% Cr. Оба указанных направления влияния хрома на кристаллизацию графита выражаются в сдвиге на диаграммах линии начала выделения графита вверх и вправо.

Оценивая влияние хрома на форму линии начала кристаллизации графита, следует отметить непропорциональное изменение экстремальных значений инкубационного периода: как

видно на рис. 193, б, в, с повышением содержания хрома верхний выступ графитной кривой сдвигается вправо больше, чем нижний. В соответствии с предложенной выше трактовкой формы графитной кривой это можно объяснить разным влиянием хрома на кинетику кристаллизации аустенито-графитных колоний с грубым и тонким графитом. В первом случае диффузионные расстояния на фронте кристаллизации велики и снижение скорости диффузии углерода под влиянием добавки хрома сильно сказывается на кинетике эвтектического распада. На скорости роста колоний с тонкой дифференцировкой замедление диффузии углерода отражается слабее.

Влияние хрома на кристаллизацию цементита противоположно влиянию на образование графита. С повышением содержания хрома инкубационный период появления цементита уменьшается, а температурный интервал его выделения расширяется. Линия начала кристаллизации цементита заметно смещается — цементитная граница метастабильности жидкости T_n повышается от 1090 до 1150 °C для 0,028 и 2,86% Cr соответственно.

По относительному положению этой границы и минимального переохлаждения, необходимого для полного затвердевания жидкости (T_p), диаграммы делятся на два вида. В низкохромистых чугунах (0,028 и 0,48% Cr) $T_p \geq T_n$ и эвтектический распад в интервале $T_p - T_n$ происходит лишь в результате реакции $J \rightarrow A + G$ (см. рис. 193, а, б). При повышенных концентрациях хрома, когда $T_n > T_p$, это невозможно, при затвердевании идут оба эвтектических превращения $J \rightarrow A + G$ и $J \rightarrow A + C$ (рис. 193, в).

На рис. 194 показаны диаграммы кристаллизации чугуна с 3,85—3,89% С и 1,33—1,44% Р, содержащего разное количество фосфора. При малом содержании фосфора (рис. 194, а) вид диаграммы подобен приведенным ранее диаграммам кремнистого чугуна (см. рис. 191). В сплавах с высоким содержанием фосфора (рис. 194, б) — выше 1075° при затвердевании выделяется аустенит и графит, а в интервале 1075—950 °C — аустенит, цементит и графит. 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 и линия начала кристаллизации фосфидов (MH на рис. 194, 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% Р (рис. 194, в) при температурах <955 °C также приводит к образованию фосфидов, входящих в состав фосфидной эвтектики. Однако при таком содержании фосфора в чугуне фосфид не является стабильной

фазой [192]; длительная выдержка приводит не только к графитизации цементита, но и к растворению фосфида. При температурах $>955^{\circ}\text{C}$ из-за ликвации фосфора длительно сохраняется неравновесная жидкость, исчезающая лишь после больших выдержек. Поэтому линия полного затвердевания $E\Gamma$ сдвинута вправо. Уменьшение периода полного затвердевания

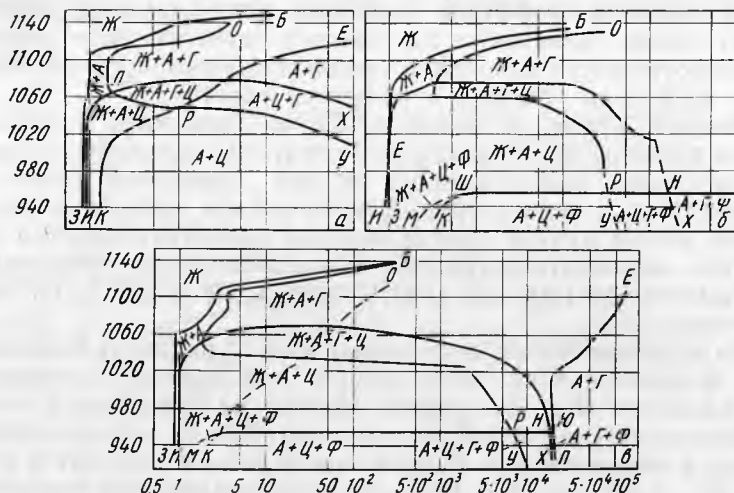


Рис. 194. Влияние фосфора, %, на кинетику кристаллизации чугуна с 3,85% С и 1,35% Si:
а — 0,01; б — 0,49; в — 0,1

с понижением температуры выдержки объясняется, по-видимому, большим измельчением участков высокофосфористой жидкости, что облегчает их рассасывание. Возможно также, что с понижением температуры уменьшается и степень ликвации фосфора.

Анализ имеющихся кинетических диаграмм показывает, что они могут помочь пониманию процессов формирования структуры чугуна при разных переохлаждениях. К сожалению, таких диаграмм пока построено мало. Совсем нет термокинетических диаграмм, характеризующих ход кристаллизации чугунов при непрерывном охлаждении.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЧУГУННЫХ ОТЛИВОК ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ

18. ДИАГРАММЫ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Формирование структуры отливок определяется теплотехническими и кристаллизационными параметрами. Поскольку затвердевание связано с отводом тепла, оно зависит от температуры жидкости при заливке, теплоты кристаллизации, скорости отвода тепла, теплоемкости и теплопроводности металла в жидком и твердом состояниях и других теплотехнических факторов. С другой стороны, затвердевание определяется скоростью образования центров кристаллизации n и скоростью их роста v . Эти величины зависят от степени переохлаждения жидкости, от наличия примесей, влияющих на зарождение и рост кристаллов, от предварительного перегрева (степени дезактивации примесей), скорости диффузии основных компонентов и растворенных примесей, их адсорбции и других факторов.

Исследования последних лет показали, что при охлаждении жидкий металл или сплав переохлаждается, но после начала кристаллизации в результате выделения тепла его температура повышается и, достигнув определенного уровня, некоторое время остается постоянной, даже в случае сплавов [58, с. 5, 134, 222, 402]. Эта температурная остановка на кривой охлаждения указывает лишь на скомпенсированность (в участке расположения спая термпары) теплоотвода, с одной стороны, теплоподвода и тепловыделения, с другой. В случае очень быстрого или очень медленного охлаждения температурная остановка может отсутствовать при кристаллизации даже чистого металла, на кривой охлаждения наблюдается только замедление охлаждения (рис. 195, а): на кривых охлаждения поверхностного слоя (1 и 2) температурная остановка отсутствует.

Повышение температуры вследствие выделения тепла кристаллизации (рекалесценция) происходит, естественно, в первую очередь у поверхности растущего кристалла. Известно, что чистые металлы можно переохлаждать на десятки и сотни градусов ниже температуры T_0 равновесия жидкости с кристаллами, но переохлаждение у фронта кристаллизации мало [25, 26].

Если после начала кристаллизации отливки прекратить отвод тепла, температура повышается, переохлаждение жидкости уменьшается и соответственно уменьшается скорость роста кристаллов. Когда переохлаждение устраняется, затвердевание прекращается и устанавливается двухфазное равновесие жидкости с кристаллами. С ускорением отвода тепла переохлаждение жидкости (по крайней мере вдали от фронта роста кристаллов)

растет, соответственно увеличиваются n и v , а следовательно, и скорость затвердевания. С этой точки зрения ход затвердевания отливки определяется теплоотводом [58, с. 62]. Однако затвердевание зависит не только от отвода тепла. Величины n и v можно изменять предварительной обработкой расплава (перегревом, очисткой, модифицированием, действием ультразву-

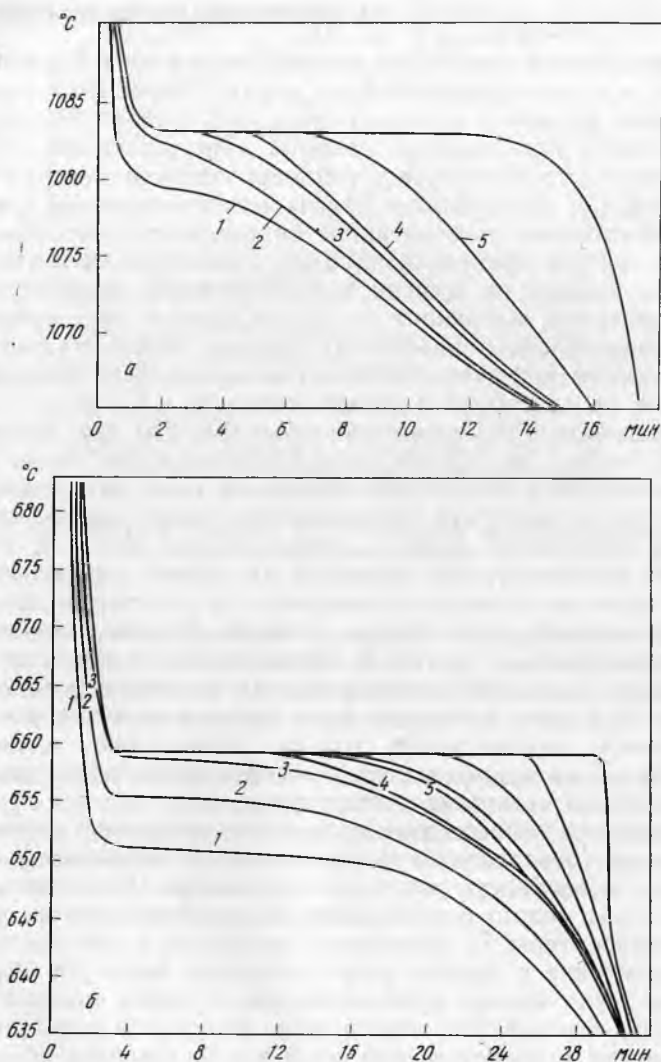


Рис. 195. Кривые охлаждения осевой зоны медного (а) и алюминиевого (б) цилиндров диаметром 13 и длиной 250 см на различном расстоянии от дна (1 — у поверхности, 5 — на высоте 13 см) [222]

ка и др.) и тем самым при том же теплоотводе изменить ход кристаллизации и образующуюся первичную структуру отливки. Кроме того, если n или v при некотором переохлаждении достигают максимума, зависимость скорости кристаллизации от теплоотвода изменяется.

При очень медленном охлаждении температура по сечению отливки все время почти выравнивается и одинаково малое переохлаждение достигается практически одновременно во всем объеме; почти одновременно идет и кристаллизация. Обычно же залитый в форму (особенно металлическую) расплав охлаждается быстро. В первую очередь значительное переохлаждение достигается в поверхностном слое. Возникающие здесь кристаллы растут вдоль поверхности быстрее, чем в глубину. В чистых металлах и сплавах типа твердых растворов вскоре образуется поверхностная кристаллическая корка.

При аналитическом решении задачи затвердевания принимается, что оно происходит путем утолщения корки, т. е. перемещением непрерывного фронта затвердевания в глубь отливки (последовательная кристаллизация).

В настоящее время имеется много приближенных решений этой задачи [117, 72, 58, с. 35, 271, 236, 90]; все они, в конечном счете, сводятся к «закону квадратного корня», к выражению вида

$$y = k\sqrt{\tau} - C,$$

где y — толщина затвердевшего слоя;

τ — время от начала затвердевания;

k — коэффициент затвердевания;

C — постоянная, характеризующая время от заливки до начала образования корки.

Согласно этой формуле, скорость утолщения корки $dy/d\tau$ по мере удаления от поверхности уменьшается пропорционально $\tau^{-\frac{1}{2}}$.

Представление о последовательной кристаллизации слитка длительное время было господствующим. Экспериментальное подтверждение оно получило в опытах по выливанию жидкого остатка [222, 117, 271, 118, 417, 483]. Во многих случаях толщина образовавшейся корки, по крайней мере на начальных этапах затвердевания, действительно соответствует приведенной выше формуле $y = k\sqrt{\tau} - C$. В некоторых работах [118] сообщается, что такие результаты получены и для сплавов эвтектического типа. Однако во многих опытах установлено, что для сплавов с большим интервалом кристаллизации и для легкоплавких металлов с высокой теплопроводностью метод выливания либо неприменим, либо дает результаты, сильно отклоняющиеся от закона квадратного корня [222].

По многим расчетным и экспериментальным данным и в случае чистых металлов при приближении фронта кристаллизации к центру сферического или цилиндрического слитка скорость затвердевания увеличивается [222, 72, 236, 417, 483, 118, 58, с. 49, 298]. Для плиты к концу затвердевания закон квадратного корня становится недействительным [58, с. 35].

За последние 15—20 лет получен обширный материал, указывающий на то, что отливки из металлов и особенно из сплавов

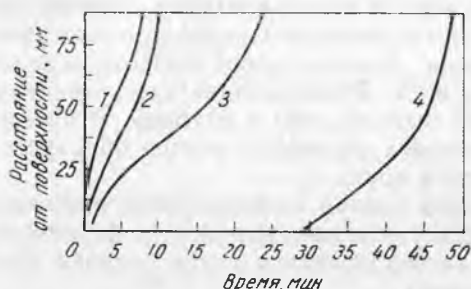


Рис. 196. Кривые начала (1, 3) и конца (2, 4) затвердевания стальных отливок сечением 18×18 см, залитых в металлическую (1, 2) и песчаную (3, 4) формы [222]

затвердевают путем объемной или объемно-последовательной кристаллизации. Надежные данные получены все более широко используемым методом замера температур на различных расстояниях от поверхности отливки [402, 222, 483, 118, 298, 58, с. 49]. По термограммам и диаграммам состояния строят кривые изменения во времени положения в отливке точки ликвидуса (линия изоликвидуса, или волна начала затвердевания) и точки солидуса (линия изосолидуса, или волна конца затвердевания).

На рис. 196 [222] представлено положение волн начала и конца затвердевания стальной отливки с 0,6% С в металлической и песчаной формах. В случае металлической формы расстояние между волнами начала и конца затвердевания невелико (20—25 мм), поэтому можно считать, что происходит последовательное утолщение корки. В случае же песчаной формы волна начала кристаллизации доходит до центра раньше, чем у поверхности образуется слой полностью затвердевшей стали. В этом случае наблюдается объемная или объемно-последовательная кристаллизация.

Продвижение волны начала затвердевания в отливке из сплава связывается [222, 139, 224, с. 307] с возникновением концентрационного переохлаждения перед растущими кристаллами, благодаря чему появление новых зародышей быстро распространяется до центра. Для этого утверждения, по-видимому, нет достаточных оснований. Концентрационное переохлаждение вызвано значительным изменением состава жидкости и определенным градиентом температуры перед фронтом затвердевания. Такие условия могут создаваться, когда температура на фронте значительно ниже температуры ликвидуса, например,

равна температуре солидуса, как в случае сплошного фронта при направленной кристаллизации. В промышленных отливках, особенно при замедленном охлаждении, сплошной фронт кристаллизации отсутствует, волна начала затвердевания (возникновения отдельных центров кристаллизации) сильно опережает волну конца затвердевания. Возникающие вначале при малом переохлаждении кристаллы растут медленно, их температура и температура на фронте кристаллизации близки к точке ликвидуса, а следовательно, состав жидкости около них изменяется незначительно и концентрационное переохлаждение не создается. Кроме того, в сплавах кристаллы растут обычно в виде дендритов. Вершины их ветвей все время вырастают в жидкость почти исходного состава. Значительное обогащение жидкости растворенным компонентом наблюдается только между ветвями, т. е. уже внутри дендрита. Из этих соображений следует, что в случае медленного охлаждения продвижение волны начала затвердевания сплава связано в основном не с концентрационным, а с термическим переохлаждением.

На кривых охлаждения внутренних зон отливки из чистого металла (см. рис. 195) и сплава (рис. 197) наблюдается температурная остановка. Принимается, что для чистого металла момент начала опускания кривой ниже остановки соответствует прохождению фронта кристаллизации через слой расположения термпары, а в случае сплава — началу кристаллизации; иначе, принимается, что при температурной остановке сплав находится в жидком состоянии. Такое представление ошибочно. При температуре остановки в сплавах выделяется значительное количество твердого раствора [134, 91, 92, 144]. Следовательно, остановка на кривой охлаждения соответствует некоторому переохлаждению ниже равновесного ликвидуса [58, с. 5]. В случае медленного охлаждения при температурной остановке могут расти кристаллы по всему сечению отливки. Вдали от поверхности они растут, конечно, медленнее.

При кристаллизации сплава и в металлической и в песчаной формах скорость перемещения волны конца (и начала) затвердевания увеличивается вблизи центра. Объясняется это уменьшением площади фронта затвердевания [222], но при этом делается ошибочное утверждение, что «последняя капля жидкости в отливке должна затвердевать со скоростью приближающейся к «бесконечной». Вертикальное или близкое к нему положение кривой конца (начала) затвердевания для центральной зоны говорит о том, что фронт конца (начала) затвердевания проходит ее с большой скоростью. Это означает, что во всей этой зоне кристаллизация заканчивается (начинается) практически одновременно.

В случае очень медленного охлаждения волны начала и конца затвердевания имеют вид вертикальных прямых. Это свидетельствует только об одновременном начале и конце за-

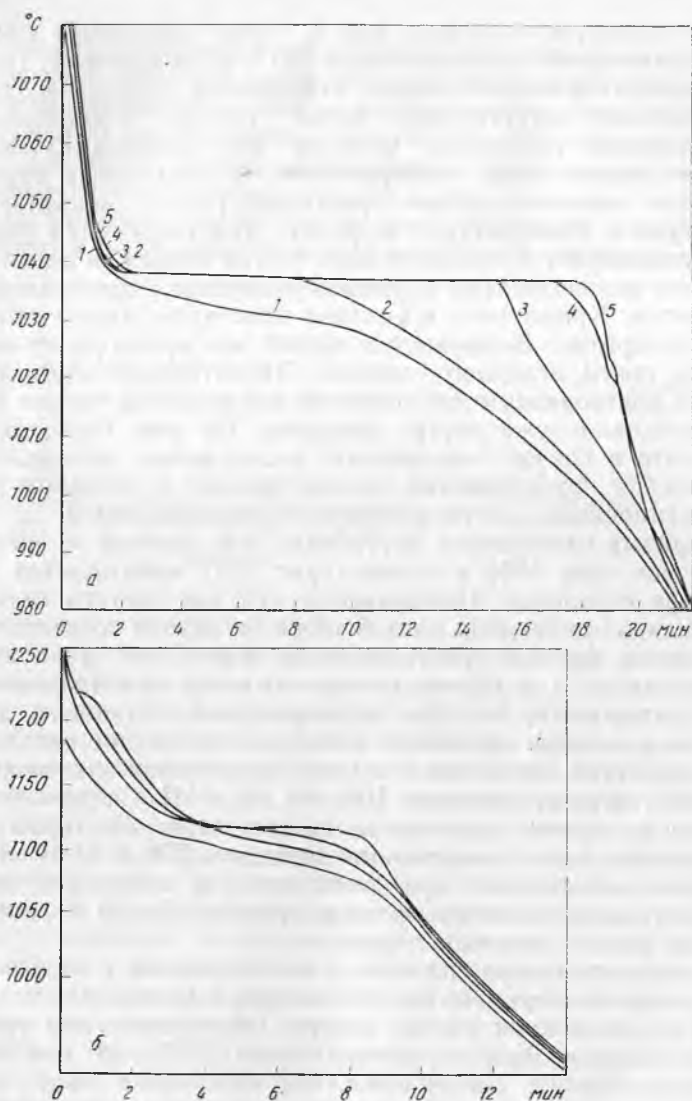


Рис. 197. Кривые охлаждения различных зон отливки из сплавов:

а — Cu+10% Al [222]; б — белый чугун [367]

твердевания по всему сечению отливки. Скорость же затвердевания последних капель жидкости и около поверхности и в центре может быть очень мала, она определяется линейной скоростью роста кристаллов при данном переохлаждении. Вытекающее из расчетов ускорение затвердевания в центре относит-

ся к случаю перемещения твердой корки или, по крайней мере, узкой зоны твердо-жидкого состояния. Для случая большого отставания волны конца затвердевания от волны начала скорость затвердевания в данной зоне можно бы характеризовать объемной скоростью кристаллизации, но таких данных, по-видимому, нет.

Существенный недостаток метода термического исследования процесса затвердевания состоит в том, что при этом не учитывается дендритная ликвация, из-за которой последние порции жидкости могут кристаллизироваться при температуре значительно ниже равновесного солидуса или, иначе, значительно позже прохождения волны конца затвердевания.

В зависимости от механизма затвердевания структура отливки получается разной. При последовательной кристаллизации чистого металла и сплава обычно образуется столбчатая структура по всему сечению. Образованию столбчатой структуры способствуют высокая температура заливки и ускоренное охлаждение. В этом случае перед почти сплошным (ровным) фронтом кристаллизации вплоть до центра сохраняется большой градиент температуры. Уже на малом удалении от фронта жидкость не переохлаждена и новые центры кристаллизации не образуются.

В условиях медленного охлаждения переохлаждение достигается почти одновременно во всем объеме [58, с. 5; 402], кристаллизация имеет объемный характер и в отливке повсеместно создаются равноосные кристаллы. Поэтому нельзя согласиться с утверждением [222], что отливки из чистых металлов во всех случаях приобретают насквозь столбчатую структуру, а также с утверждением, что отливки из сплавов приобретают такую структуру и при очень медленном охлаждении. По мнению автора [222], в последнем случае столбчатые кристаллы растут потому, что перед их фронтом не создается концентрационное переохлаждение и поэтому не возникают новые центры кристаллизации. Отсутствия концентрационного переохлаждения, однако, недостаточно для образования столбчатых кристаллов. Для этого нужно еще, чтобы стенки формы играли роль подкладки для зарождения кристаллов, а внутри отливки при малом термическом переохлаждении (всегда необходимом для роста кристаллов) не возникали бы центры кристаллизации.

Следовательно, при очень медленном охлаждении в отливках из чистых металлов и сплавов образуются равноосные кристаллы. Столбчатая структура в чистых металлах получается уже при небольших скоростях охлаждения, а в сплавах — только при сравнительно быстром охлаждении. Отливки из сплавов часто приобретают смешанную структуру: столбчатую в быстро охлаждавшемся поверхностном слое и равноосную в медленно охлаждавшейся середине.

Диаграммы затвердевания чугунных отливок получены в немногих работах. Особенности механизма затвердевания этих отливок связаны с тем, что чугун является сплавом эвтектического типа, а также с тем, что один и тот же расплав в за-

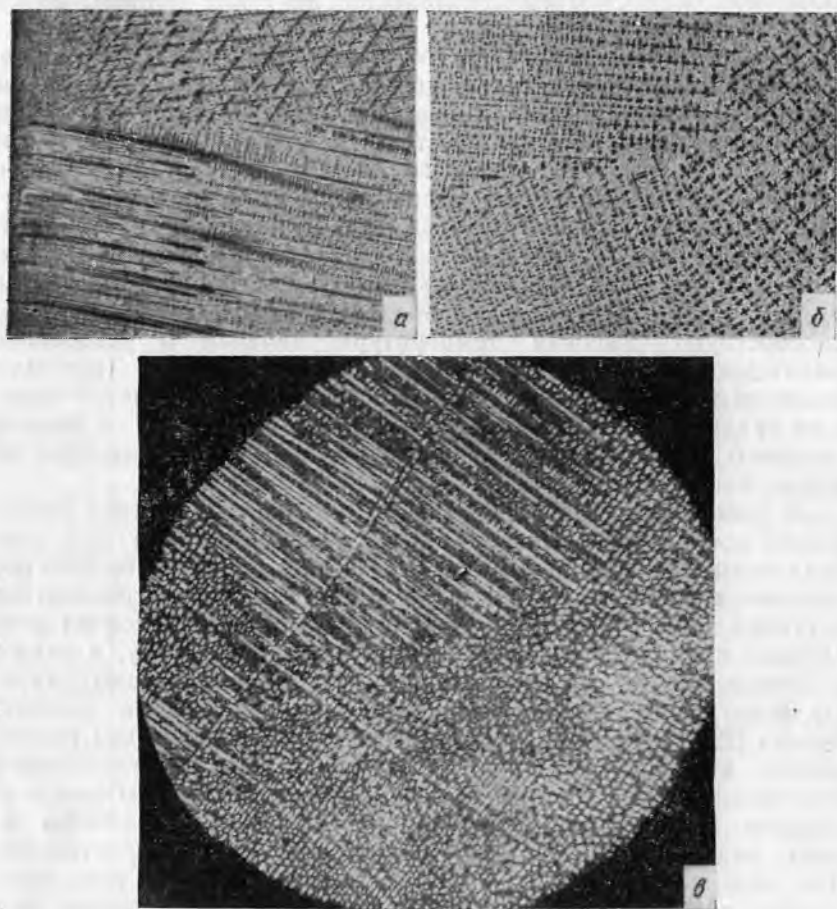


Рис. 198. Дендриты первичного аустенита:

а — в поперечной плоскости разреза; *б* — со стороны поверхности отливки, $\times 100$;
в — в поперечном сечении отливки, $\times 10$

висимости от состава и скорости охлаждения может кристаллизоваться в виде серого, белого и половинчатого чугуна.

Затвердевание отливки из доэвтектического чугуна начинается с выделения дендритов первичного аустенита. Они могут расти столбчатыми или равноосными. При ускоренном охлаждении они столбчатые в поверхностном слое и равноосные вдали от поверхности. Вначале расплав переохлаждается только в

тонком поверхностном слое. Зарождающиеся здесь кристаллы первичного аустенита быстро растут вдоль поверхности в виде более или менее сильно разветвленных «плоских» дендритов, происходит «захват» фронта кристаллизации. Затем от ветвей каждого такого дендрита в глубь отливки растут одинаково направленные ветви, которые обычно и принимаются за ветви первого порядка. Наклон этих ветвей к поверхности обычно небольшой и определяется ориентацией подкладочного плоского дендрита. Ориентация дендрита в плоскости, перпендикулярной ветвям первого порядка, может быть самой различной. При высоком перегреве расплава перед заливкой захватываемая подкладочным дендритом площадь иногда достигает нескольких квадратных сантиметров, тогда вглубь растут очень крупные столчатые дендриты. В поперечном разрезе отливки они имеют различный вид (рис. 198, а) в зависимости от ориентации по отношению к плоскости разреза. Со стороны поверхности все они имеют примерно одинаковый вид (рис. 198, б). В условиях изотермической кристаллизации небольших отливок наблюдалось, что один дендрит аустенита прорастает все поперечное сечение (рис. 198, в).

По мере выделения аустенита и понижения температуры состав остающейся жидкости приближается к эвтектическому. Ниже температуры верхней границы интервала стабильного эвтектического равновесия T_c становится возможной кристаллизация аустенитографитной эвтектики. Как показано выше, вид графитных образований и структура эвтектических колоний зависят от состава чугуна, предварительной обработки и условий охлаждения. Обычно аустенито-графитные колонии растут в виде сфероидов; срастаясь, они образуют равноосные эвтектические зерна по всему сечению отливки. Иногда в поверхностном слое крупных отливок наблюдаются слегка вытянутые колонии.

Исследование механизма затвердевания чугуновых отливок методом замера температур и построение диаграмм затвердевания выполнено в работах [331, 368, 344, 284]; в работах [344, 284] оно дополнено опытами по закалке во время эвтектической кристаллизации. При отливке бруска сечением 178×178 мм в песчаной форме эвтектическая кристаллизация (рис. 199) у поверхности начинается примерно через 20 мин после начала выделения дендритов в центре и, согласно диаграмме затвердевания, довольно медленно распространяется вглубь: за 30—35 мин продвигается на глубину ~ 20 мм. Глубже, считают авторы [331], длительно сохраняется равновесие выделившихся дендритов аустенита и эвтектической жидкости (в области между кривыми 2 и 3 рис. 199, б). С этим трудно согласиться. Нет оснований проводить линию 2 конца кристаллизации первичного аустенита и говорить о существовании области равновесия эвтектической жидкости и первичного аустенита.

Выше уже отмечалась ошибочность представления, согласно которому при температурной остановке не идет кристаллизация. Это же относится и к остановке при температуре верхней границы эвтектического интервала (рис. 199, а). Поскольку эта остановка соответствует некоторому переохлаждению ниже

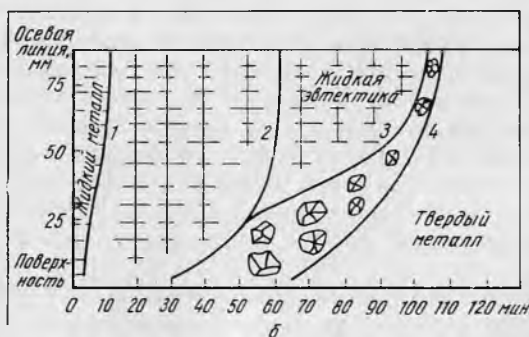
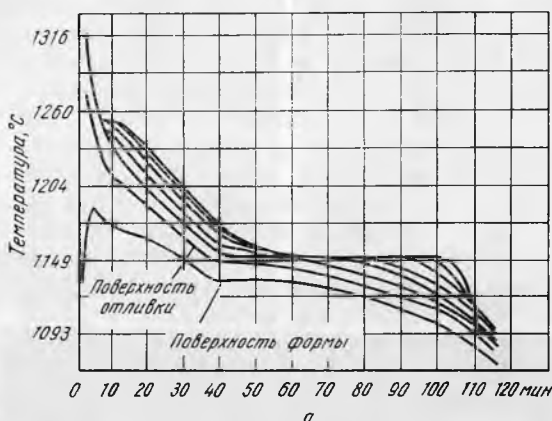


Рис. 199. Кривые охлаждения различных зон отливки из серого чугуна (а) и диаграмма ее за-
твердевания (б) [331]

равновесной T_c , эвтектическая кристаллизация возможна и в середине отливки.

С помощью термического метода нельзя установить, на какую глубину распространяется зона эвтектической кристаллизации при температурной остановке. Надежные данные об этом можно получить методом закалки в различные моменты температурной остановки. При медленном охлаждении (с печью или в песчаной форме) зона эвтектической кристаллизации серого чугуна быстро расширяется вплоть до центра отливки. В заэвтектическом чугуне эвтектическая кристаллизация начи-

нается практически одновременно по всему сечению (рис. 200). На рис. 201, а (верхний) схематически представлена диаграмма затвердевания медленно охлаждающейся отливки из доэвтектического серого чугуна, а на рис. 201, б (верхний) — ее структура в момент τ_1 , когда и около поверхности еще не закончилась кристаллизация. В этот момент эвтектическая кристал-

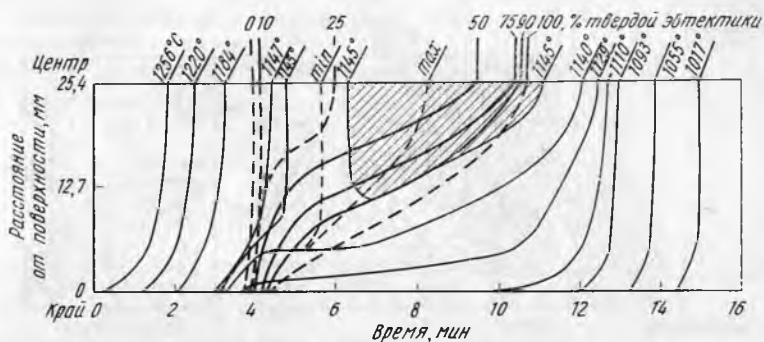


Рис. 200. Изотермические линии; отливка из заэвтектического чугуна [344]

лизация уже началась и в центре. По данным [382], почти одновременно по всему сечению идет эвтектическая кристаллизация в чугунах с шаровидным графитом. В чугунах с фосфором жидкая фаза между эвтектическими сферолитами сохраняется по всему сечению до низких температур ($\sim 950^\circ\text{C}$). К этому моменту температура в отливке почти выравнивается и последние участки богатой фосфором жидкости кристаллизуются почти одновременно по всему сечению [382, 365].

Таким образом, при замедленном охлаждении отливка из серого чугуна затвердевает в результате объемной кристаллизации. Этим и объясняется то, что попытки исследовать кинетику ее затвердевания выливанием жидкого остатка не дали удовлетворительных результатов [222].

Чугуны с повышенным содержанием кремния кристаллизуются серыми и при большой скорости охлаждения. Механизм затвердевания отливки в этом случае несколько отличается от рассмотренного выше. Схематически он представлен на рис. 201, нижний. В быстро охлаждающемся поверхностном слое вскоре после начала роста столбчатых дендритов зарождаются и растут многочисленные колонии аустенито-графитной эвтектики. Зона эвтектической кристаллизации вначале очень узкая, по мере перемещения вглубь постепенно расширяется. Столбчатые дендриты аустенита дорастают до центра или прекращают свой рост на некоторой глубине, если перед их фронтом возникают случайно ориентированные дендриты. Слой полностью затвердевшего чугуна около поверхности может образоваться раньше, чем в центре начнется выделение дендритов аустенита.

На рис. 201, б, нижний, схематически представлена структура в момент τ_1 , когда около поверхности уже образовался слой полностью затвердевшего чугуна, а в середине эвтектическая кристаллизация не началась. Скорость продвижения волны конца затвердевания (как и начала) увеличивается с приближением к центру (рис. 201, а, нижний), где она может

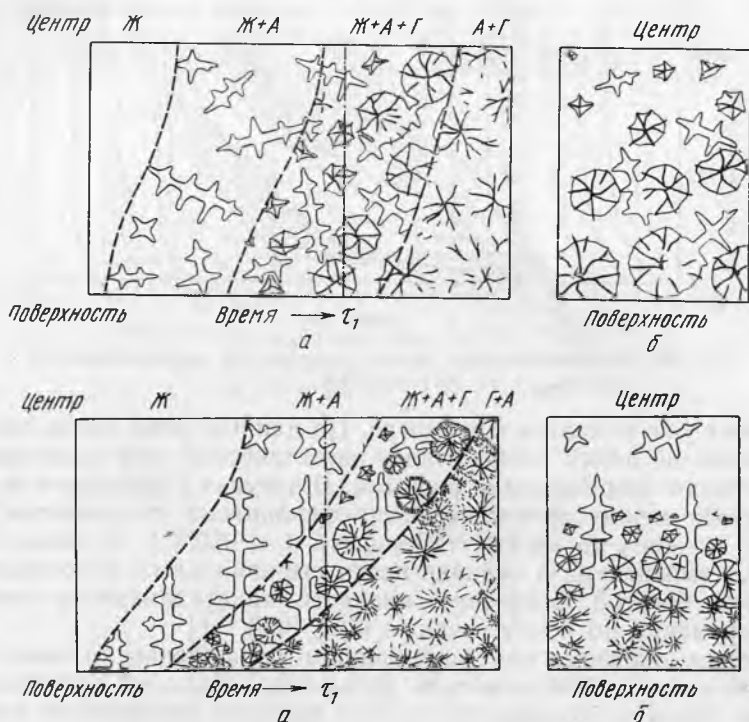


Рис. 201. Диаграмма затвердевания (а) и структура по сечению отливки в момент τ_1 (б) (верхний — медленно охлаждающейся; нижний — быстро охлаждающейся отливки)

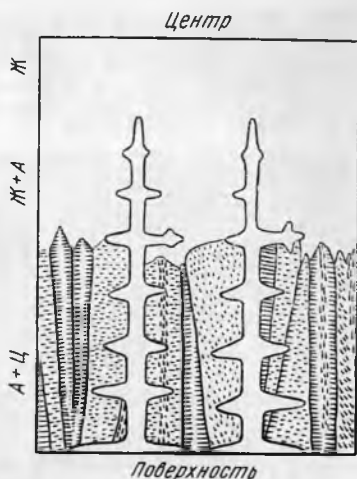
быть очень большой. Однако это говорит только о том, что в центральной зоне кристаллизация заканчивается одновременно, но не об увеличении линейной скорости роста кристаллов.

При достаточно большой скорости охлаждения (очень разной в зависимости от состава чугуна) вслед за фронтом начала кристаллизации столбчатых дендритов аустенита от поверхности начинают расти столбчатые колонии карбидной эвтектики. Фронт начала кристаллизации колоний ледебурита может только немного отставать от фронта начала кристаллизации аустенита (рис. 202). В отливках белого чугуна часто наблюдается насквозь столбчатая структура дендритов первичного аустенита и ледебуритных колоний. Чем больше скорость

охлаждения, тем уже зона кристаллизации карбидной эвтектики (ровнее ее фронт) и тем меньше она отстает от фронта начала роста дендритов аустенита.

В фосфористых чугунах между пластинчатыми колониями ледебурита сохраняются (до $\sim 950^\circ\text{C}$) прослойки обогащенной фосфором жидкости.

Рис. 202. Схема структуры сечения кристаллизующейся отливки белого чугуна



19. ОСОБЕННОСТИ ПЕРВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ОТЛИВОК

Структура медленно охлажденных отливок из доэвтектического серого чугуна может быть различной. Если затвердевание происходит при медленном охлаждении, градиент температуры по сечению отливки мал и структура по всему объему получается одинаковой: наблюдаются крупные случайно ориентированные слабо разветвленные дендриты аустенита и крупные аустенито-графитные колонии с одинаково слабо разветвленным графитом по всему сечению колонии. Такая или близкая к ней структура наблюдается в середине крупных отливок и в отливках, охлаждение которых замедлялось специально.

При ускоренном охлаждении в поверхностной зоне образуются столбчатые дендриты. В мелких отливках, особенно кокильных, они могут прорасти до центра. Их разветвленность уменьшается с удалением от поверхности. Около поверхности образуются мелкие эвтектические зерна с сильно разветвленным графитом; глубже зерна укрупняются, а разветвленность графита уменьшается (см. рис. 201, б, нижний). В работе [339] показано, что в шарах диаметром 40—100 мм и в пластинах толщиной 3—25 мм с удалением от поверхности эвтектическое зерно непрерывно укрупняется, или, иначе, число их на 1 см уменьшается (рис. 203). В середине толстых пластин нередко наблюдалось anomальное явление: образование слоя с мелкими зернами (рис. 204). Исследования [170, 173] показали, однако, что это не anomальное, а закономерное явление для всех не очень медленно и не очень быстро охлаждающихся отливок. Было обращено внимание не только на изменение размеров эвтектического зерна, но и на изменение разветвленности дендритов аустенита и дифференцировки эвтектических

колоний по сечению отливки. Отливки затвердевали в большом диапазоне скоростей охлаждения: от 0,5 (цилиндры диаметром 60 и высотой 160 мм в песчаной форме, помещенной в тигельную печь и нагретой до 950 °С) до 10⁶ град/мин (в тонком сече-

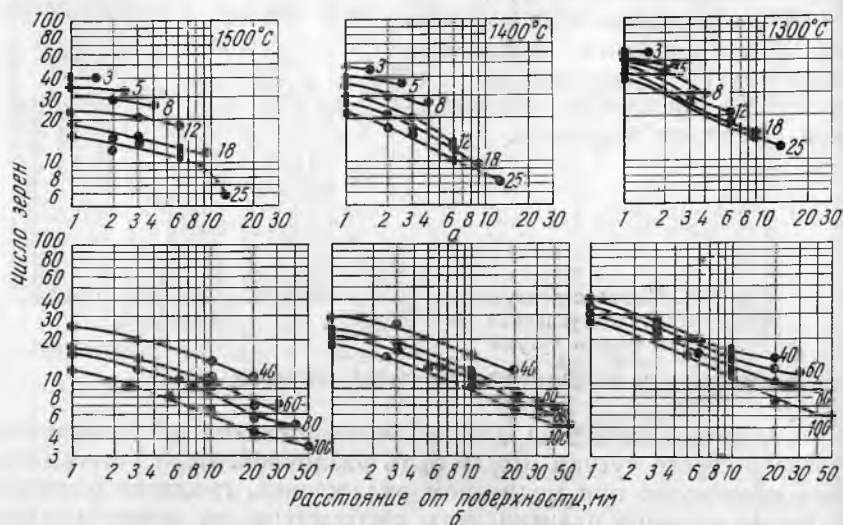


Рис. 203. Изменение числа зерен на 1 см в пластинах (а) и в шарах (б) с удалением от поверхности при различных температурах заливки [339]

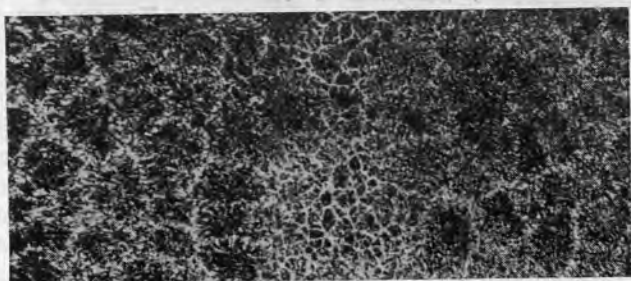


Рис. 204. Слой мелких зерен в центре пластины [339]

нии клиньев и в пленках, полученных в медной форме). Отливки охлаждались с формой до 300—400 °С.

В поверхностном слое медленно охлажденного цилиндра (на половине высоты) образовались крупные (диаметром 3—4 мм) эвтектические зерна со слабо разветвленным графитом (рис. 205, а). С удалением от поверхности зерна вначале укрупнялись. На глубине 10—12 мм на стыках зерен появились участки с более тонким графитом (рис. 205, б). Глубже количество и размеры участков со все более тонким графитом увеличива-

лись и вскоре тонкий графит распространился по всей периферии крупных зерен с грубым графитом в середине. На стыках таких зерен образовались мелкие зерна с сильно разветвленным графитом (рис. 206, а). В осевой зоне цилиндра встреча-

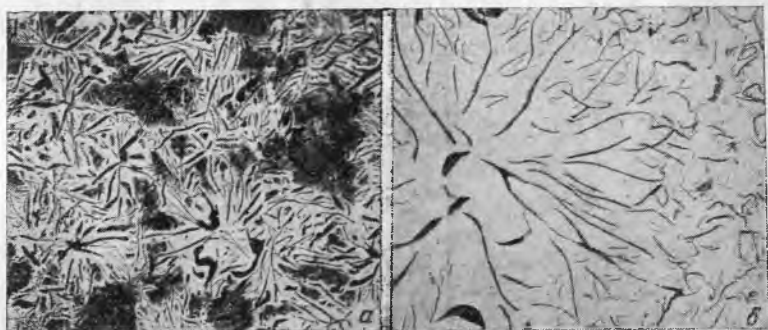


Рис. 205. Эвтектические колонии в медленно охлаждавшемся цилиндре около поверхности и на глубине ~ 15 мм:

а — $\times 8$; б — $\times 50$

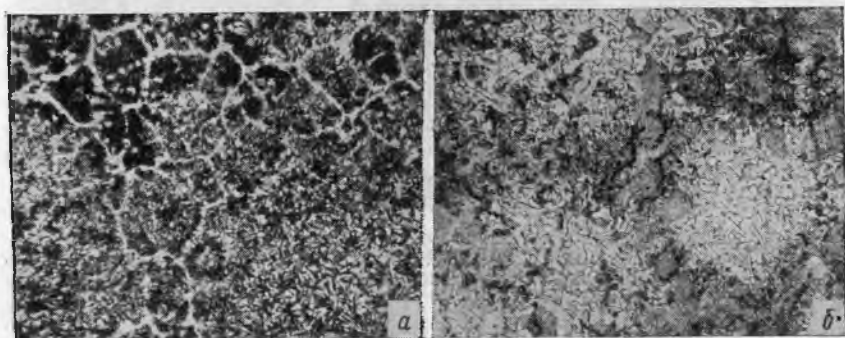


Рис. 206. Мелкие колонии с тонким графитом между крупными колониями с грубым графитом в центре:

а — $\times 10$, травление реактивом Стэда; б — $\times 100$, HNO_3

лись уже большие участки с мелким зерном и тонким графитом (рис. 206, б).

Подобные изменения структуры наблюдались и в цилиндрах, отлитых в холодной песчаной форме. В этом случае у поверхности цилиндра (на половине его высоты) образовались мелкие зерна (диаметром $\sim 1,5$ мм). С удалением от поверхности зерна укрупнялись, тонкий графит на периферии крупных колоний с грубым графитом в центре обнаруживался на глубине 18—20 мм. Затем образуются и мелкие колонии с тонким графитом. В осевой зоне на долю участков с сильно разветвленным графитом приходится 70—80% всей эвтектики. Грубый

графит наблюдался только в центральных участках крупных зерен.

На основе этих данных изменение структуры графитной эвтектики в поперечном сечении (на половине высоты) цилиндрической отливки схематически показано на рис. 207.

Исследования макро- и микроструктуры отливок из серого чугуна разного состава показали, что измельчение структуры



Рис. 207. Схема изменения структуры графитной эвтектики по сечению цилиндрической отливки

графитной эвтектики в зоне теплового центра отливки, где затвердевают последние участки жидкости, наблюдается во всех не очень медленно охлаждающихся отливках независимо от их формы (шар, цилиндр, пластина, клин).

Поскольку разветвленность графита в эвтектических колониях определяется главным образом скоростью охлаждения или степенью переохлаждения жидкости при их росте, из рассмотренных экспериментальных данных следует, что последние участки жидкости в отливке кристаллизуются при повышенной скорости охлаждения, или при большом переохлаждении, часто большем, чем начальное переохлаждение у поверхности отливки. Таким образом, в осевой зоне чугунной отливки увеличивается не только скорость перемещения волны конца затвердевания, но и скорость роста ранее возникших эвтектических колоний, а также наблюдается быстрый рост большого числа вновь возникающих колоний.

Кроме того, в осевой зоне отливок из чугуна, близкого к эвтектическому, увеличивается скорость роста не только колоний графитной эвтектики, но и дендритов аустенита. В результате в участках с тонкой эвтектикой наблюдается увеличение разветвленности дендритов аустенита (рис. 208), подобное происходящему при увеличении скорости охлаждения после начала выде-



Рис. 208. Увеличение разветвленности дендритов аустенита в зоне теплового центра. Травление пикратом натрия:
а — $\times 50$; б — $\times 600$

ления дендритов (см. рис. 39). Этот факт также свидетельствует о том, что в конце затвердевания отливки скорость роста кристаллов увеличивается.

В замедленно охлаждающихся отливках из чугуна с малой степенью эвтектичности дендриты аустенита образуются и в центре раньше, чем закончится (или даже, чем начнется) эвтектическая кристаллизация у поверхности. В этом случае в конце затвердевания в центре отливки ускоренно растут только эвтектические колонии (ускорение большее, чем в эвтектическом чугуне из-за меньшего количества тепла кристаллизации), увеличение же разветвленности дендритов аустенита не наблюдается.

Структура ускоренно охлажденных отливок из серого чугуна рассматривается на примере цилиндров диаметром 20—50 мм, шаров диаметром 40—100 мм и пластин толщиной 15—40 мм, а также более крупных кокильных отливок. В таких отливках от поверхности на некоторую глубину или вплоть до середины простираются столбчатые дендриты. Разветвленность их сначала велика, а по мере удаления от поверхности уменьшается. Эвтектические колонии в поверхностном слое мелкие (диаметром

0,2—0,5 мм), с тонким графитом в центре и относительно грубым на периферии (рис. 209). Следовательно, вначале они росли быстро, при большом переохлаждении, а затем значительно медленнее, очевидно в результате повышения температуры из-за выделения тепла кристаллизации. С удалением от поверхности разветвленность графита в центрах колоний уменьшается и на некоторой глубине становится одинаковой по всему сечению.



Рис. 209. Строение колоний графитной эвтектики около поверхности отливки. Не травлено, $\times 50$

Иногда вдали от поверхности тонкий графит не наблюдается и в центре и на периферии колонии. В промежуточной области обнаруживается относительно грубый графит.

С увеличением скорости охлаждения зона, в которой последние участки жидкости кристаллизуются ускоренно, с образованием тонкой графитной эвтектики сужается, приближаясь к оси отливки. Она практически совсем исчезает при высокой температуре заливки и большой скорости охлаждения, когда от поверхности и вплоть до оси перемещается узкая зона эвтектической кристаллизации (расстояние между волнами начала и конца эвтектической кристаллизации мало).

Таким образом, увеличение переохлаждения и ускорение роста эвтектических колоний при затвердевании последних участков жидкости наблюдается во всех не очень медленно и не очень быстро охлаждающихся отливках любой формы.

Определение изменения величины эвтектического зерна по сечению отливки с учетом мелких зерен с тонким графитом, образующихся вдали от поверхности, показало [173], что с удалением от поверхности средний диаметр зерна вначале увеличивается, а затем, начиная с некоторого расстояния, — уменьшается, и в центральной зоне может быть меньше, чем у поверхности. В качестве примера рассмотрим данные для чугуновых цилиндров диаметром 60 мм (3,92% С, 1,83% Si,

0,01% Р), кристаллизовавшихся в нагретой до 950 °С и в холодной песчаных формах.

На отполированном диске, вырезанном на половине высоты цилиндра, зерно выявлялось травлением реактивом Стэда (рис. 210) или пикратом натрия. В связи с тем что на некотором



Рис. 210. Эвтектическое зерно на половине высоты цилиндрической отливки, $\times 125$

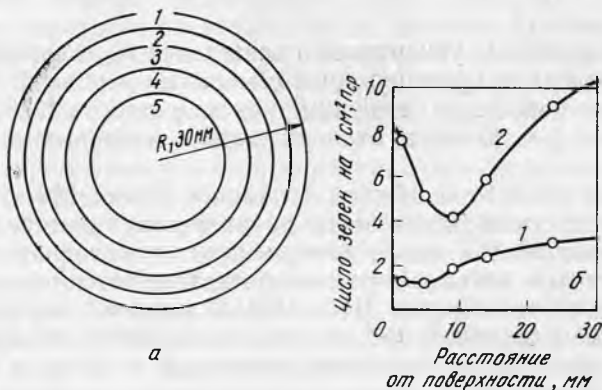


Рис. 211. Кольцевые зоны (а) и число зерен на 1 см^2 (б) в каждой зоне

расстоянии от поверхности цилиндра ($\sim 12 \text{ мм}$ в отливке 1 и $\sim 20 \text{ мм}$ в отливке 2, см. рис. 211, б) между крупными зернами диаметром 4—5 мм имеются группы зерен диаметром 0,7—0,8 мм, определение среднего числа зерен на 1 см^2 затруднено. Поэтому подсчитывали среднее число зерен на 1 см^2 на данном расстоянии от поверхности, т. е. в кольцевых зонах одинаковой площади (рис. 211, а). Результаты подсчета приведены в табл. 9 и на рис. 211, б. Здесь N_K и N_M — число крупных и мелких зерен в данной зоне, а $n_{\text{ср}} = \frac{N_K + N_M}{S}$ — среднее число всех зерен на 1 см^2 .

С удалением от поверхности $n_{\text{ср}}$ вначале уменьшается, на некотором расстоянии X_m достигает минимума, а затем увеличивается и в центральной зоне может быть значительно больше, чем

Результаты подсчета среднего числа зерен

Зона	Число зерен в зоне				
	N_K	N_M	$N_{\text{общ}}$	$n_{\text{ср}} = \frac{N_{\text{общ}}}{S}$	$\frac{N_K}{S}$
1	72	—	72	1,4	1,4
	$\overline{371}$		$\overline{371}$	$\overline{7,6}$	$\overline{7,6}$
2	59	—	59	1,2	1,2
	$\overline{242}$		$\overline{242}$	$\overline{5,1}$	$\overline{5,1}$
3	35	62	97	1,9	0,7
	$\overline{183}$	$\overline{18}$	$\overline{201}$	$\overline{4,2}$	$\overline{3,8}$
4	30	84	114	2,3	0,6
	$\overline{106}$	$\overline{187}$	$\overline{293}$	$\overline{5,9}$	$\overline{2,2}$
5	26	125	151	3,0	0,5
	$\overline{53}$	$\overline{386}$	$\overline{439}$	$\overline{9,1}$	$\overline{1,1}$

Примечание. В числителе отливка 1, в знаменателе отливка 2.

около поверхности. С ускорением охлаждения X_m приближается к центру благодаря сужению зоны с мелкими зернами. Если не учитывать мелких зерен, получим, как и в работе [339], что с удалением от поверхности отливки зерно непрерывно укрупняется.

В стенках 10—12-т изложниц (толщина стенки 180—200 мм) с удалением от поверхности зерно вначале укрупняется, а начиная с глубины 20—40 мм (в зависимости от условий заливки, толщины стенки и места вырезки темплета) остается постоянным или несколько уменьшается [173, 175]. В верхней части стенки под усадочной раковинной, т. е. в зоне, где заканчивалось затвердевание отливки, между зернами диаметром 4—5 мм с грубым графитом наблюдаются группы мелких зерен, диаметром 1—1,5 мм, с более тонким графитом.

Механизм затвердевания отливок из серого чугуна может быть описан следующим образом. Из микроструктурных данных следует, что температура конца эвтектической кристаллизации обычно сильно отличается от температуры начала. Это различие неодинаково по сечению отливки не только по величине, но и по знаку, и сильно зависит от скорости охлаждения.

В случае медленного охлаждения в отливке создается малый градиент температуры. Кристаллизация начинается при малом переохлаждении почти одновременно по всему сечению отливки. В жидкости возникают и независимо растут случайно ориентированные дендриты. Эвтектическая кристаллизация начинается также при малом переохлаждении и быстро распространяется до центра отливки. Однако в середине отливки количество зародившихся эвтектических колоний меньше и растут они мед-

ленное, чем у поверхности. В какой-то момент, когда в поверхностном слое колонии срастаются, а в середине между выросшими колониями грубого строения еще сохраняется жидкость, общий фронт затвердевания начинает уменьшаться, быстро уменьшается объемная скорость затвердевания и количество выделяющегося тепла кристаллизации. При той же или даже уменьшающейся скорости внешнего теплоотвода температура середины отливки быстро понижается. Более быстрое снижение температуры (после окончания температурной остановки) в центре, чем даже у поверхности, зафиксировано многими исследователями и для сплавов и для чистых металлов (см. рис. 195, 197).

На кривых охлаждения центра отливки, приведенных во многих работах [402, 466, 367], после начала ускоренного охлаждения наблюдается хорошо выраженная задержка или даже кратковременная остановка. О ее происхождении ничего не говорится. Эта остановка, очевидно, соответствует ускоренной кристаллизации последних участков жидкости при большом переохлаждении. На кривых охлаждения зон, удаленных от центра, подобная задержка не наблюдается. Нередко принимается, что ускоренное охлаждение центра происходит по окончании затвердевания. В действительности, к началу ускоренного охлаждения в центре на долю жидкости приходится еще значительный объем. В этой жидкости ускоряется рост ранее возникших колоний, а также зарождаются и быстро растут новые колонии. В результате здесь образуется тонкая графитная эвтектика. Чем медленнее охлаждение, тем позже создается поверхностный слой полностью затвердевшего чугуна и тем ближе к поверхности сохраняются участки жидкости к началу ускоренной кристаллизации.

В случае быстрого охлаждения отливки в поверхностном слое создается большой градиент температуры и достигается большое начальное переохлаждение, а в осевой зоне жидкость сравнительно долго не переохлаждается. В результате затвердевание отливки отличается от затвердевания при медленном охлаждении. Вначале в сильно переохлажденном поверхностном слое зарождаются и быстро растут сильно разветвленные дендриты аустенита. По мере продвижения фронта переохлаждения вглубь перемещается и фронт начала кристаллизации, т. е. вершины дендритных ветвей; разветвленность растущих столбчатых дендритов постепенно уменьшается. В поверхностном слое температура быстро падает значительно ниже верхней границы интервала эвтектического стабильного равновесия и начинается эвтектическая кристаллизация. Возникает много центров, растут они с большой скоростью. Вследствие выделения тепла кристаллизации температура в этом слое повышается, рост колоний замедляется. Эвтектическая кристаллизация здесь заканчивается при более высокой температуре, чем началась. В итоге образуются колонии с тонкой структурой в центре и более грубой

на периферии. Эти условия кристаллизации схематически представлены на рис. 212.

С удалением от поверхности градиент температуры перед фронтом начала кристаллизации уменьшается, эвтектическая кристаллизация начинается при меньшем переохлаждении, зона ее расширяется; структура и центра и периферии графитной колонии становится грубее. В какой-то момент, когда жидкости

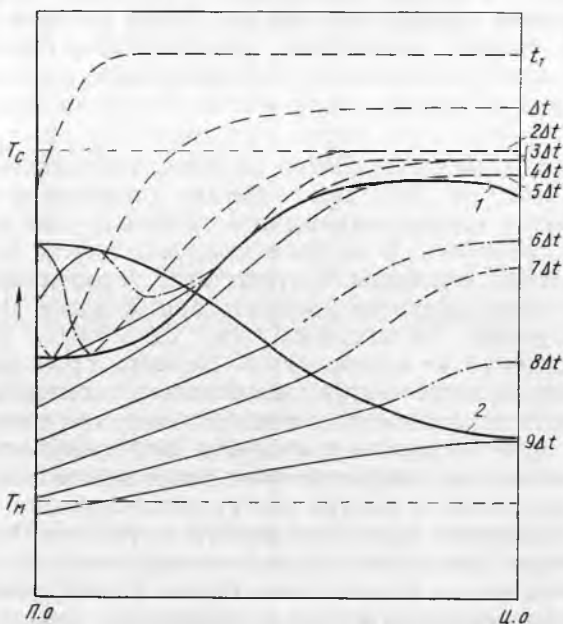


Рис. 212. Схематическое распределение температур через одинаковые промежутки времени Δt после заливки и кривые температур начала (1) и конца (2) эвтектической кристаллизации в отливке из серого чугуна: пунктирные линии — до начала эвтектического превращения; штрих-пунктир — в зоне эвтектического превращения; сплошные — в зоне твердого состояния (П. о. — поверхность отливки; Ц. о. — центр отливки)

остается немного, объемная скорость кристаллизации начинает уменьшаться, а отвод тепла уже заметно остывшей твердой коркой может даже увеличиться. Температура сердцевины отливки быстро понижается, оставшаяся жидкость кристаллизуется при большом переохлаждении в виде тонкой графитной эвтектики.

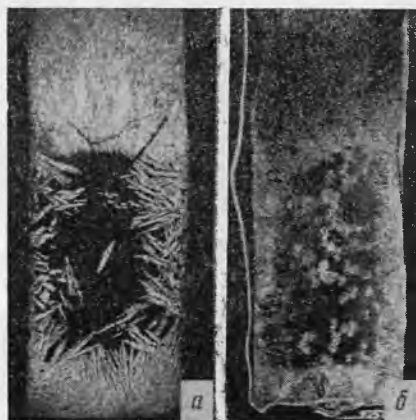
Если скорость охлаждения так велика, что узкая зона эвтектической кристаллизации сохраняется вплоть до центра отливки, тонкая графитная эвтектика в осевой зоне может совсем не образоваться.

Отливки из чугунов с низким содержанием углерода и кремния, охлаждающиеся даже сравнительно медленно кристаллизуются в виде белого чугуна, т. е. при эвтектической кристаллизации из жидкости выделяется цементит (карбид) и аустенит. Расположение аустенито-цементитных колоний в отливке, как и дендритов первичного аустенита, может быть неупорядоченное, столбчатое и смешанное: столбчатое около поверхности и неупорядоченное в середине отливки.

Отливка из белого чугуна получается в результате увеличения скорости охлаждения при кристаллизации или изменения

Рис. 213. Макроструктура частично закристаллизовавшейся отливки из белого чугуна:

а — нелегированный белый чугун; *б* — чугун с 14% Сг. Травление HNO_3 , натуральная величина



состава чугуна. В отливках из чугунов, легированных элементами, затрудняющими кристаллизацию графита (Mn, Cr, Mo, W, V и др.), а также в малокремнистых и малоуглеродистых чугунах структуру белого чугуна можно получить и при медленном охлаждении. Этому способствует и повышение перегрева чугуна,

В отливках из доэвтектического чугуна форма и расположение дендритов аустенита зависят, как и в отливках из серого чугуна, от температуры заливки и скорости охлаждения. При медленном охлаждении образуются крупные слабо разветвленные случайно ориентированные дендриты. При быстром охлаждении столбчатые сильно разветвленные дендриты могут прорасти до середины отливки.

В медленно кристаллизующейся отливке образуются крупные ледебуритные колонии грубого строения. Они растут от стенок формы в виде пластин и веерных пачек, образующихся в результате расщепления цементита (рис. 213, *а*). Фронт кристаллизации неровен (рис. 213, *а*), первые колонии могут дорасти до середины отливки, когда у поверхности еще сохраняется жидкость. В нелегированном чугуне первичный аустенит не оказывает заметного влияния на зарождение и рост колоний. В пределах одного дендрита можно видеть большое число случайно

ориентированных колоний или их пачек и, наоборот, — одна колония может прорасти в междуветвиях нескольких дендритов. В отливках из высокохромистого чугуна у поверхности дендритов аустенита создаются условия, благоприятствующие зарождению кристаллов хромистого карбида, так как жидкость здесь сильно обогащена хромом. В связи с этим значительное разви-

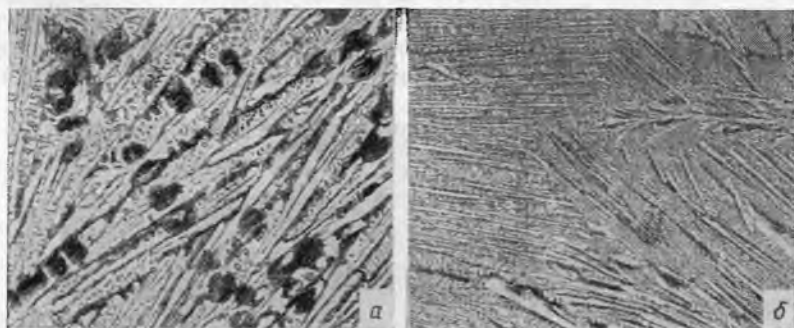


Рис. 214. Структура белого чугуна на половине радиуса (а) и в центре (б) отливки. Травление HNO_3 , $\times 300$

тие получает объемная кристаллизация. На рис. 213 видно образование поверхностной зоны эвтектики и эвтектических сфероидов по всему сечению. Микроанализ показал, что они часто формируются у дендритов первичного аустенита и имеют строение, показанное на рис. 174.

В ускоренно охлажденных отливках от поверхности и, нередко, до центра растут многочисленные столбчатые колонии. Фронт кристаллизации ровный, колонии растут плотными пачками (пакетами), что видно на рис. 213 (верхние части отливок охлаждались ускоренно). В поверхностном слое эвтектика может иметь пластиночное строение, а на некоторой глубине появляется и сотовый ледебурит. По мере роста одни колонии сужаются и утоньшаются до полного выклинивания, а другие расширяются и утолщаются, структура их грубеет. В осевой зоне отливок структура колоний обычно тоньше, чем на половине радиуса (рис. 214). Следовательно, и в отливках из белого чугуна к концу затвердевания скорость роста колоний увеличивается.

В столбчатых колониях ячейки сильно вытянуты в направлении продольного роста и настолько перекрывают друг друга, что колония становится многоярусной (см. рис. 144, а). Нередко от границ ячеек начинают расти новые колонии, т. е. происходит расщепление. Возможно, что такое расщепление уже на начальных этапах роста около поверхности отливки является одной из причин того, что колонии часто растут одинаково ориентированными пакетами (рис. 215, а). Со стороны поверхности

отливки они имеют вид групп параллельно расположенных колоний (рис. 215, б). В таком разрезе видна случайная ориентация пакетов и одиночных колоний: их базисные плоскости могут быть повернуты на любой угол вокруг оси, перпендикулярной поверхности отливки. Есть, по-видимому, и другие причины, так

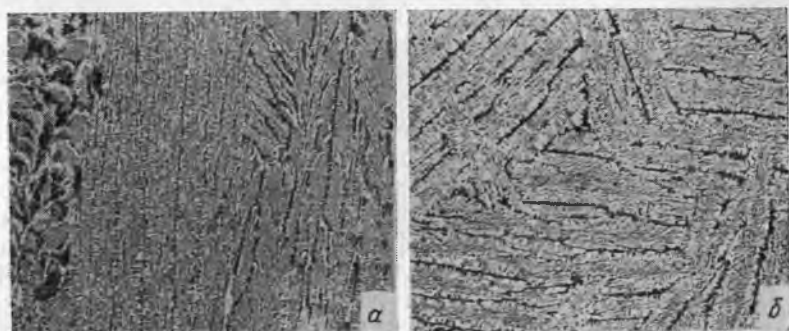


Рис. 215. Пачки одинаково ориентированных колоний эвтектического чугуна в поперечном разрезе (а) и со стороны поверхности (б) пластины. Травление HNO_3 , $\times 100$

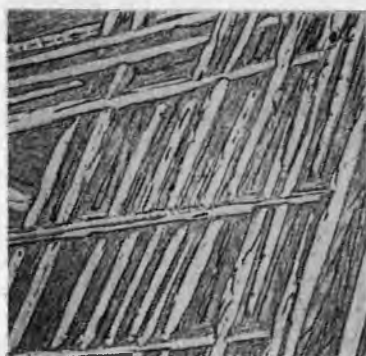


Рис. 216. Пересекающиеся пакеты дендритов первичного цементита. Травление HNO_3 , $\times 100$

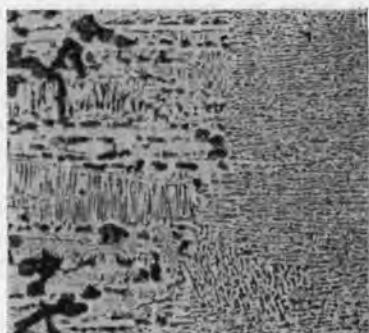


Рис. 217. Структура ледебурита в отливке, закаленной во время кристаллизации, $\times 200$

как пакеты колоний видны даже при незначительной шлифовке наружного слоя отливки.

В отливках из заэвтектических чугунов в этой плоскости нередко встречаются пересечения различно ориентированных пластин первичного цементита и их пакетов (рис. 217). В местах пересечения пластины могут срастаться, или на одной из них может наблюдаться местный разрыв. Пересечение пластин без изменения направления роста трудно было объяснить, пока неизвестен был дендритный механизм их роста.

Если во время сравнительно медленного продвижения фронта колоний сотового ледебурита отливку резко охладить (закалить), начнется рост колоний пластинчатого ледебурита (рис. 216). При этом в незакристаллизовавшейся к моменту закалки жидкости вместо структуры доэвтектического чугуна может получиться эвтектическая структура, т. е. образуется квазиэвтектика.

Образование квазиэвтектики можно наблюдать и в быстро охлажденных кокильных отливках, а также в пленках толщиной 0,1—0,3 мм, полученных между полированными медными плитами. В пленках и в тонком сечении клиновидных отливок квазиэвтектика образуется в Fe—C -чугунах, содержащих от 3,2 до 4,4% C. Структура их состоит из мелких колоний очень тонкого ледебурита. В утолщенных участках клиньев около поверхности образуется тонкий слой квазиэвтектики, а глубже появляются кристаллы избыточных фаз — сильно разветвленные дендриты аустенита или тонкие длинные пластины цементита. Чем меньше содержание углерода в чугуне, тем быстрее нужно охладить отливку, чтобы получить квазиэвтектическую структуру.

20. СТРУКТУРА ОТБЕЛЕННЫХ ОТЛИВОК

Изменяя условия охлаждения при кристаллизации, из одного и того же расплава можно получить отливку со структурой серого или белого чугуна. Во многих случаях при затвердевании отливок из-за различия условий кристаллизации, в поверхностном слое образуется цементитная эвтектика, а в середине — графитная. Такие отливки называют отбеленными (рис. 218, а).

Поверхностное отбеливание чугуна широко используется при отливке деталей дробильных и размалывающих установок в горнорудной промышленности, в цехах огнеупоров, в пескоструйных установках, для прокатных, мукомольных и бумагоделательных валков и других деталей, от которых требуется большая поверхностная твердость и износостойкость.

Поскольку температура эвтектического стабильного равновесия T_c выше температуры эвтектического метастабильного равновесия T_m , при малом переохлаждении $\Delta T = T_c - T$ (малой скорости охлаждения) кристаллизуется графитная эвтектика. Если эвтектическая жидкость переохлаждается ниже T_m , становится возможной кристаллизация и цементитной эвтектики. Скорость зарождения и роста колоний цементитной эвтектики может быть значительно больше, чем графитной, тогда кристаллизация графитной эвтектики подавляется. Из сказанного следует, что поверхностный отбел возникает вследствие более быстрого охлаждения наружных зон, чем более глубоких слоев отливки. Такое объяснение причины образования поверхностного отбела общепринято. Тем не менее не во всех случаях поверхность чугунной отливки охлаждается быстрее, чем более глубокие слои. Выше отмечалось, что нередко скорость снижения температуры в осе-

вой зоне к концу затвердевания оказывается больше, чем у поверхности отливки в начале затвердевания.

В отбеленных отливках между поверхностным слоем полного отбела и серой сердцевиной расположена переходная зона со структурой половинчатого чугуна. При затвердевании в этой зоне кристаллизовались колонии и графитной и цементитной зв-

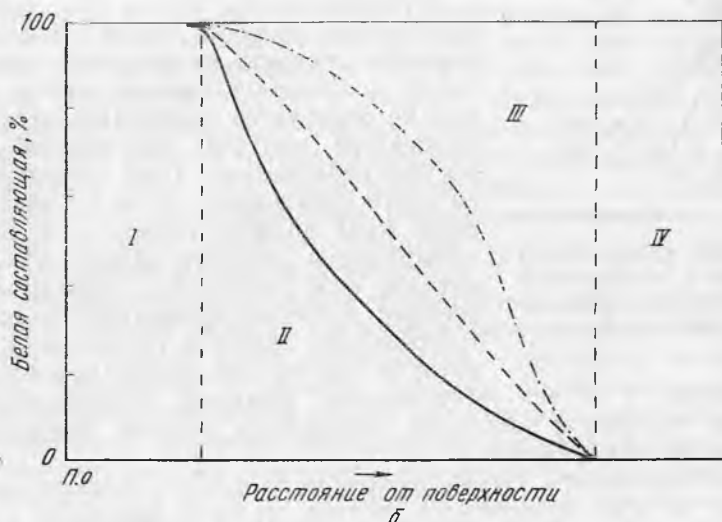
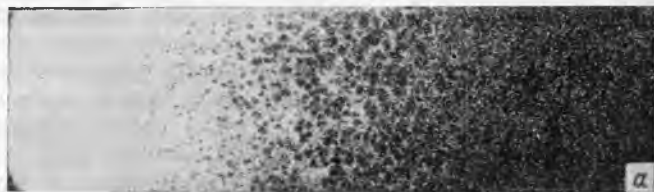


Рис. 218. Макроструктура темплета (а — HNO_3 , $\times 0,5$) из отбеленной отливки и кривые отбеливания (б):

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

тектик. С удалением от поверхности количество серой составляющей увеличивается, а белой — уменьшается. Нередко и поверхностный слой полностью не отбеливается, а образуется структура половинчатого чугуна. Твердость и износостойкость такого частично отбеленного слоя, естественно, ниже, чем при полном отбеливании.

Отбеливаемость чугуна характеризуют шириной зоны полного отбела и переходной зоны. Однако такое определение не отражает темпа изменения количества белой и серой составляющих в переходной зоне, что очень важно для эксплуатационной

стойкости отливки. Более точно отбеливаемость можно охарактеризовать, построив кривую изменения относительного количества белой и серой составляющих с удалением от поверхности [32]. Долю белой (или серой) составляющей можно определить методами количественной металлографии или химическим анализом по содержанию связанного углерода. Для случая одинаковой ширины зоны полного отбела и переходной зоны три кривых отбеливания показаны на рис. 218, б. Если отбеливаемость характеризовать шириной зон полного и частичного отбела, то для всех трех случаев она одинакова, хотя в переходной зоне изменение количества белой составляющей разное. Поэтому предложено [32] отбеливаемость оценивать площадью под кривой отбеливания.

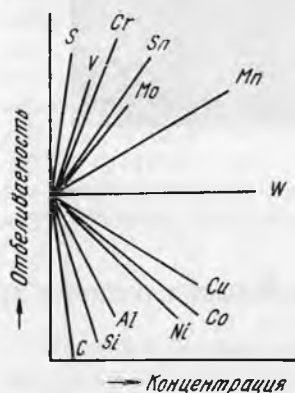


Рис. 219. Относительное влияние легирующих элементов на отбеливаемость чугуна

Отбеливаемость чугуна тем больше, чем больше скорость охлаждения. Наименьшая скорость охлаждения, при которой достигается полный отбел, т. е. еще не образуется графитная эвтектика, называется верхней критической скоростью отбеливания. Она соответствует скорости охлаждения на внутренней границе зоны полного отбела или, иначе, минимальной скорости охлаждения, при которой еще тормозится формирование колоний аустенито-графитной эвтектики. Наибольшая скорость охлаждения, при которой еще не образуется цементитная эвтектика, т. е. вся эвтектическая жидкость кристаллизуется в виде графитной эвтектики, называется нижней критической скоростью отбеливания.

Отбеливаемость чугуна зависит не только от скорости охлаждения, но и от химического состава, условий выплавки и разливки. Повышение температуры перегрева и температуры заливки до определенного предела увеличивают отбел. Относительное влияние различных элементов на отбеливаемость чугуна показано на рис. 219. Карбидообразующие элементы (Mn, Cr, Mo, V), а также олово и сера увеличивают отбел, а элементы, способствующие графитизации (C, Si, Al, Ni, Cu, Co), его уменьшают.

Недавно опубликованы [321] результаты обширных исследований влияния различных факторов на отбеливаемость чугуна (глубину полного отбела и переходной зоны). Полученные данные в основном подтверждают результаты, приведенные на рис. 219. Однако в чугунах с 0,75—1,5% Si увеличение содержания серы от 0,02 до 0,25% не изменяет глубины отбела. Это противоречит широко распространенным данным, что сера сильно увеличивает отбеливаемость. Показано также, что медь, оло-

во и титан почти не влияют на глубину отбела. Фосфор в доэвтектических чугунах не изменяет глубины полного отбела, но несколько расширяет переходную зону. В заэвтектических чугунах фосфор уменьшает полный отбел при резком переходе к серой зоне. Это можно объяснить тем, что фосфор повышает активность углерода [смещает эвтектическую линию $C'L'$, (см. рис. 20, а) влево] и поэтому в заэвтектическом чугуне облегчает выделение графита. Подтверждены также данные о том, что магний и висмут уже при малых содержаниях ($\sim 0,01\%$) увеличивают отбел. Показано, что еще сильнее действует теллур. Это объясняется низкой температурой кипения этих металлов, благодаря чему расплав освобождается от инокуляторов графита.

Первичная структура полностью отбеленного слоя может отличаться разветвленностью дендритов аустенита и структурой, образующейся при эвтектическом превращении. В малоуглеродистых чугунах эвтектический аустенит часто наслаивается на дендритные ветви аустенита, а цементит заполняет промежутки между ветвями. В чугунах с большой степенью эвтектичности образуются пластинчатые колонии сотового ледебурита. Нередко всю зону полного отбела пронизывают столбчатые дендриты аустенита и столбчатые колонии ледебурита.

Структура переходной зоны формируется обычно путем зарождения и роста аустенито-графитных колоний перед фронтом кристаллизации цементитной эвтектики. В этом случае серая составляющая состоит из аустенито-графитных сферолитов. Количество и средний диаметр сферолитов увеличиваются, а разветвленность графита в них уменьшается с удалением от поверхности. Количество и размеры участков белой составляющей, заполняющей промежутки между сферолитами, соответственно, уменьшаются; структура ледебуритных колоний грубеет.

Нередко, как уже отмечалось, структура половинчатого чугуна формируется иначе. Пластинчатые колонии ледебурита первыми вырастают в жидкость, а между ними кристаллизуется графитная эвтектика. В чугунах с повышенным содержанием кремния структура половинчатой зоны отливки формируется обоими этими путями.

Затвердевание серой сердцевины ничем не отличается от затвердевания отливки серого чугуна при соответствующих условиях охлаждения.

Внутренний, или обратный отбел чугунных отливок исследован еще недостаточно. Внутренне отбеленной называется отливка, поверхностный слой которой имеет структуру серого чугуна, а середина — структуру белого или половинчатого чугуна. Явление это известно давно [394], но общепринятого объяснения его до сих пор нет [301]. По Еремину [127], внутренний отбел получается в результате того, что цементит не успевает распасться из-за ускоренного охлаждения сердцевины отливки после за-

твердевания. Автор исходил из представления, что графит в сером чугуна образуется вследствие распада цементита. Подобные объяснения явления высказывались и сравнительно недавно [433, 434].

Исходя из изложенных в предыдущем параграфе данных об условиях кристаллизации эвтектической жидкости в разных зонах отливки, можно утверждать, что основной причиной обычного внутреннего отбела является увеличение переохлаждения

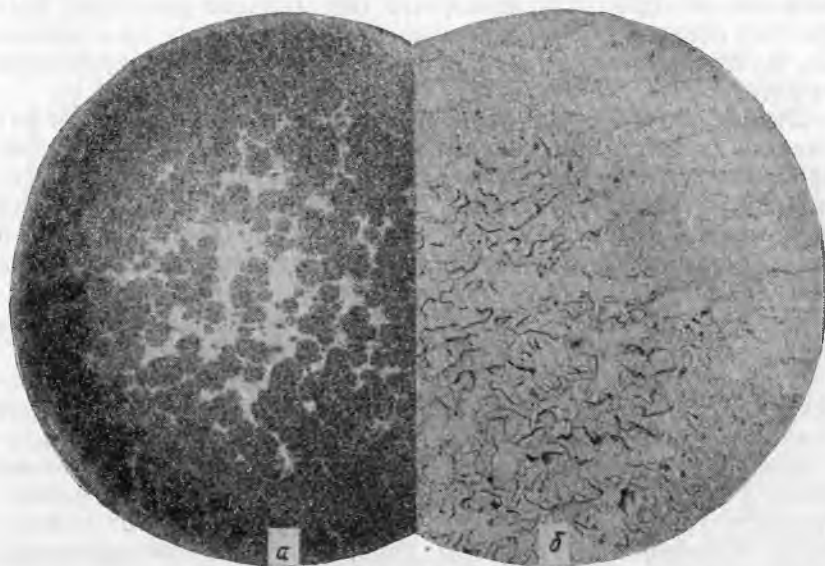


Рис. 220. Макроструктура отливки с внутренним отбелом (а — травлено HNO_3 , $\times 1,25$) и микроструктура на периферии графитной колонии в зоне отбела (б — не травлено, $\times 100$)

(скорости охлаждения) последних участков жидкости в середине отливки. Образуется он тогда, когда жидкость в ускоренно охлаждающейся сердцевине переохлаждается ниже T_m и частично или полностью кристаллизуется в виде цементитной эвтектики.

Такое объяснение внутреннего отбела подтверждается следующими опытными данными. Внутренний отбел можно получить в чугунах различного химического состава, прежде всего с разным содержанием углерода и кремния. Для каждого состава существует своя «критическая» [352] скорость охлаждения, превышение которой приводит к внутреннему отбелу. При повышенном содержании кремния и углерода отбеливаются вначале отдельные участки на границах крупных аустенито-графитных сфероидов (рис. 220, а). В середине сфероидита графит сравнительно грубый, а на периферии, около белой оставляющей, значительно тоньше (рис. 220, б), как и в переходной зоне поверх-

носно отбеленной отливки (см. рис. 188, в). В крупных участках белой составляющей встречаются мелкие колонии с тонким графитом.

С увеличением скорости охлаждения количество белой составляющей увеличивается, утоньшается или совсем исчезает слой тонкой графитной эвтектики на периферии колоний с грубым графитом. Полный внутренний отбел в таких чугунах обычно не образуется.

Образованию цементитной эвтектики на границах аустенито-графитных сфероидитов в некоторой степени способствует обед-

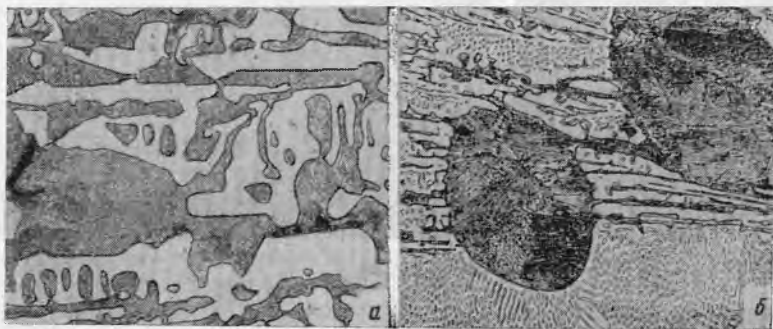


Рис. 221. Структура ледобурита у поверхности отливки (а) и в зоне внутреннего отбела (б). Травление HNO_3 , $\times 300$

нение оставшейся жидкости кремнием в результате его микро-ликвации. Поэтому отбел образуется на границах сфероидитов и около поверхности отливки.

Если скорость охлаждения меньше критической, то внутренний отбел не создается. Ускорение охлаждения середины отливки к концу затвердевания приводит только к образованию тонкой графитной эвтектики. При заданной не очень малой скорости охлаждения можно подобрать такой «критический» состав чугуна, что отливка получится с внутренним отбелом. В мало-кремнистых чугунах внутренний отбел создается уже при небольшой скорости охлаждения. При этом измельчение структуры графитной эвтектики на границе серой и белой составляющих не наблюдается. Объясняется это, как и в случае частичного поверхностного отбела, тем, что уже при малом увеличении переохлаждения жидкость оказывается переохлажденной ниже T_m и быстро кристаллизуется в виде цементитной эвтектики. При ускоренном охлаждении может создаваться частичный поверхностный и частичный или полный внутренний отбел. Между ними образуется зона со структурой серого чугуна. Нередко в таких случаях ледобурит в середине отливки имеет структуру, более тонкую, чем у поверхности (рис. 221). Это еще раз указывает

на то, что последние участки жидкости в середине отливки кристаллизуются при большем переохлаждении, чем у поверхности.

В чугунах с повышенным содержанием кремния (2—4%) внутренний отбел образуется только при таких скоростях охлаждения, при которых создается и поверхностный отбел, полный или частичный. За зоной поверхностного отбела расположен слой серого чугуна с мелкими аустенитно-графитными сфероли-

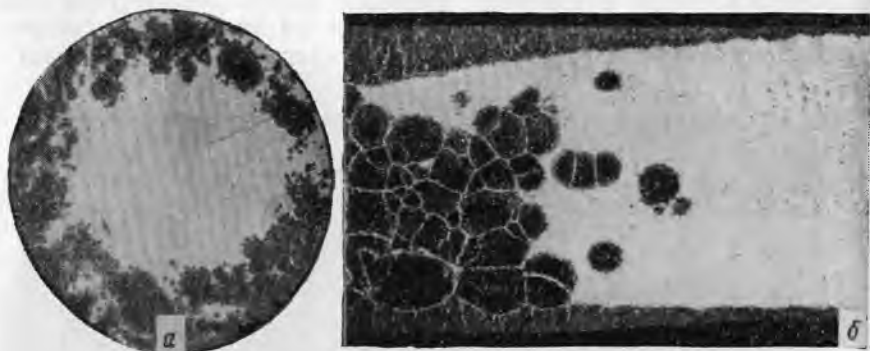


Рис. 222. Полный внутренний отбел:
а — $\times 1,25$ [192]; б — $\times 2$ [321]

тами тонкого строения. По мере приближения к середине отливки сфероиды укрупняются, графит грубеет. Около зоны внутреннего отбела на периферии крупных сфероидов с грубым графитом в центре появляется тонкая графитная эвтектика (см. рис. 70). Еще более тонкая графитная эвтектика образуется около белой составляющей в зоне внутреннего отбела. И здесь в середине крупных сфероидов графит относительно грубый. Белая составляющая представляет собой очень тонкий ледебурит, кристаллизовавшийся при большом переохлаждении.

Образованию полного внутреннего отбела (рис. 222, а) способствует пониженное содержание кремния, высокий перегрев [370], высокая температура заливки в сочетании с большой скоростью охлаждения, а также, по данным [301], повышенное содержание серы и водорода. К явлению внутреннего отбела нельзя, конечно, отнести случай образования серой корки и белой сердцевинки на определенном уровне отливки при наличии в донной части холодильника [368, 321]. Вертикально направленная столбчатость в зоне белой составляющей (рис. 222, б) говорит о том, что она образовалась под действием донного холодильника.

На основании рассмотренных в этом и предыдущем параграфах экспериментальных данных условия эвтектической кристаллизации в разных зонах отливки схематически можно представить в виде кривых (рис. 223) температуры начала и конца эвтектической кристаллизации, или, иначе, в виде кривых соответствующей степени переохлаждения. Тот или иной случай

реализуется в зависимости от состава чугуна, условий выплавки и разливки и, главное, скорости охлаждения при затвердевании.

Случай *а* рассмотрен в п. 19. Отливка по всему сечению приобретает структуру серого чугуна. Так как температура и наиболее сильно переохлажденной жидкости в середине отливки не ниже температуры T_m , цементитная эвтектика не образуется.

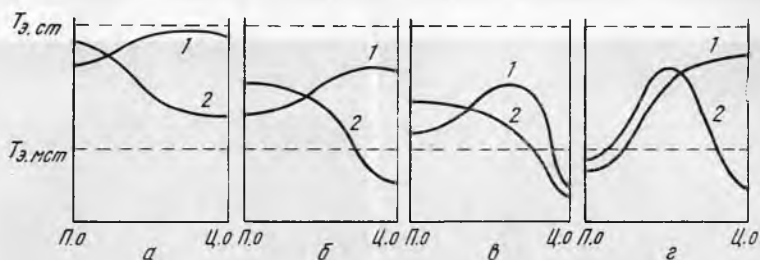


Рис. 223. Возможные переохлаждения жидкости в начале (1) и в конце (2) эвтектической кристаллизации в разных зонах отливки

Случай *б* отличается от предыдущего тем, что последние участки жидкости в середине отливки переохлаждаются ниже T_m , а следовательно, могут закристаллизоваться в виде цементитной эвтектики. Так как колонии графитной эвтектики, образовавшиеся в центре вначале, продолжают расти и во время увеличения переохлаждения, на их периферии образуется тонкая графитная эвтектика, а затем — белая составляющая. В крупных ее участках могут обнаруживаться мелкие сферолиты графитной эвтектики тонкого строения. В малокремнистых чугунах интервал $T_c—T_m$ мал и поэтому переход от графитной к цементитной эвтектике в зоне внутреннего отбела резкий, слой тонкой графитной эвтектики между ними может совсем отсутствовать.

Нетрудно видеть, что в случае *в* создается полный внутренний отбел, а в случае *г* полный поверхностный и частичный внутренний отбел.

Таким образом, внутренний отбел образуется в результате особых условий охлаждения средней зоны (зоны теплового центра) отливки, а именно, благодаря ускоренному понижению температуры этой зоны в конце затвердевания при не очень медленном охлаждении. Другие факторы (химический состав, условия выплавки, разливки и т. п.) могут способствовать или затруднять образование внутреннего отбела.

Поверхностная серая корка [433, 434] нередко наблюдается в отливках белого чугуна: наружный слой толщиной до 1—2 мм закристаллизовывается в виде серого чугуна (рис. 224).

Отливки для ковкого чугуна с серой корочкой бракуют. В таких отливках в белой зоне часто встречаются включения

графита. Из этого следует, что наружная серая корка создается, когда соотношение состава сплава и скорости охлаждения близко к критическому: при немного меньшей скорости охлаждения (или при немного большем содержании основных графитизаторов — углерода и кремния) чугун затвердевает серым.

Длительное время образование серой корки объясняли зародышевым влиянием частиц земляной формы. Однако серая

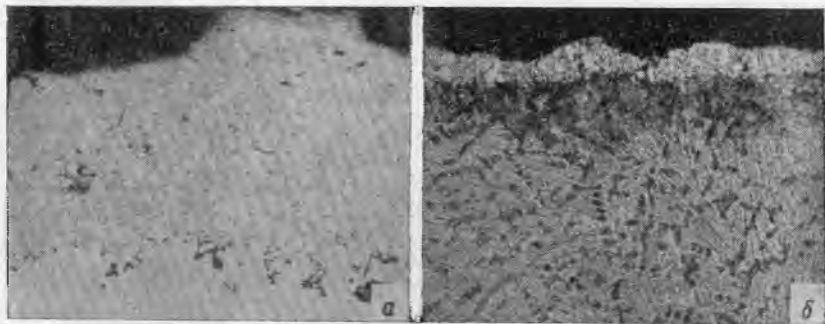


Рис. 224. Серая корка в отливке из белого чугуна:

а — не травлено; б — травлено HNO_3 $\times 50$

корка получается и в отливках, кристаллизовавшихся в стальных и медных формах [170].

Измерения температур в разных слоях цилиндрических отливок, кристаллизовавшихся в песчаных формах [444], показали, что в интервале эвтектических температур поверхностный слой охлаждается медленнее, чем более глубокие слои. Это, по-видимому, и является основной причиной образования серой корки, которую можно рассматривать как предельный случай внутреннего отбела [355, 170].

III

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЧУГУНАХ ПОСЛЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ

Глава 7

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ

21. ВЫДЕЛЕНИЕ ГРАФИТА И ЦЕМЕНТИТА ИЗ АУСТЕНИТА

После завершения затвердевания чугуна состоит из аустенита и высокоуглеродистых фаз (рис. 225). В медленно кристаллизовавшемся чугуне аустенит химически однороден; содержание углерода в нем близко к X_E (в равновесии с графитом) и к X_E (в равновесии с цементитом). В чугунах, кристаллизовавшихся быстро, из-за внутрикристаллической ликвации аустенит не однороден: в наружных зонах дендритных ветвей концентрация углерода больше, чем в середине.

Согласно диаграммам состояния Fe—C- и Fe—C—Si-сплавов растворимость углерода в аустените уменьшается с понижением температуры, что характеризуется наклоном линий $E'S'$ и ES и поверхностей $E'\gamma'S'$ и $E\gamma_1\gamma S_1S$. В связи с этим при охлаждении затвердевшего чугуна из аустенита выделяются высокоуглеродистые фазы. В отличие от кристаллизующихся из расплава их называют вторичными. При медленном охлаждении образуется вторичный графит, при ускоренном — вторичный цементит. Рассмотрим их выделение при охлаждении серого чугуна состава X с однородным аустенитом. Непрерывное охлаждение для удобства заменим ступенчатым, что можно сделать с любой степенью приближения.

При переохлаждении до температуры T_1 (рис. 225) аустенит пересыщается углеродом, избыток углерода $\Delta X_1 = X_E - X_a$. При малых переохлаждениях фигуративная точка E'_1 , характеризующая состояние аустенита, лежит выше линии ES и выделение цементита термодинамически невозможно. В этих условиях из пересыщенного углеродом твердого раствора выделяется графит; обычно он наслаивается на имеющихся кристаллах эвтектического графита. Пересыщение аустенита уменьшается, состав его приближается к равновесному X_a . Раньше всего это

происходит вблизи графита, но по мере диффузии углерода из удаленных от графита участков аустенита равновесный состав достигается повсеместно. Устанавливается равновесие аустенита состава X_a с графитом. Выделившийся из аустенита графит с помощью микроскопа трудно отличить от эвтектического.

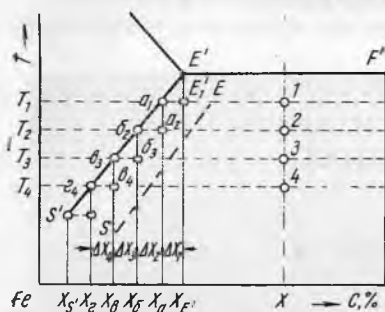


Рис. 225. Участок диаграммы состояния Fe—C-сплавов

Иногда, однако, вновь образованные слои (по-видимому, из-за меньшей графитированности) микроскопически различимы.

Иногда вторичный графит растет в виде пластин вдоль определенных плоскостей кристаллов аустенита (рис. 226, а). Это редкое явление — образование видманштеттовой структуры вторичного графита — наблюдалось в чугунах, содержащих висмут и олово. Механизм влияния этих элементов не выяснен [431].

При выделении вторичного графита, помимо притока атомов углерода, необходима и эвакуация атомов матрицы (Fe, Si, Mn и др.), высвобождающая в аустените пространство для растущего графита. Механизм эвакуации может быть различным.

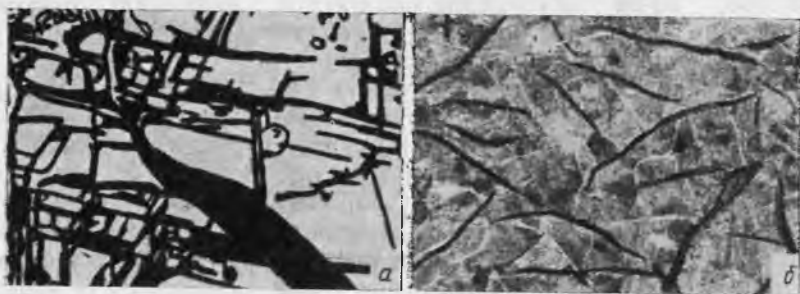


Рис. 226. Вторичный графит (а) и вторичный цементит (б) в сером чугуне:

а — не травлено, $\times 500$; б — травлено HNO_3 , $\times 100$

Важную роль, по-видимому, играет приток вакансий к фронту выделения, в результате чего атомы матрицы отступают от поверхности растущих графитных включений. Равновесная концентрация вакансий в аустените поддерживается их генерацией в таких источниках, как дислокационные ступеньки, границы и субграницы. В наружной зоне отливок вакансии создаются и в результате выхода атомов матрицы на поверхность. Переполнение дислокаций, наблюдающееся при генерации вакансий на

ступеньках, может привести и к скольжению, если уровень имеющихся напряжений превышает критическую величину.

При охлаждении до температур T_2 , T_3 и T_4 (см. рис. 225) выделение вторичного графита продолжается, а концентрация углерода в аустените, уменьшаясь от X_a до X_b , X_b и X_c соответственно, приближается к эвтектоидной X_s . При рассматриваемом медленном охлаждении создающиеся при T_2 , T_3 и T_4 пересыщения твердого раствора $\Delta X_2 = X_a - X_b$, $\Delta X_3 = X_b - X_c$ и $\Delta X_4 = X_c - X_s$ так малы, что выделение вторичного цементита невозможно при всех температурах вплоть до эвтектоидной.

Если же затвердевший серый чугун охлаждать так быстро, что аустенит переохлаждается ниже линии ES , то создается возможность выделения и цементита. Согласно рис. 227, аустенит быстро охлажденного до температуры T_1 чугуна имеет состав X_a . Фигуративная точка a_1 аустенита расположена правее линии ES и поэтому термодинамически возможно выделение не только графита, но и цементита.

Понижение свободной энергии пересыщенного углеродом аустенита при выделении цементита определяется отрезком ΔF_1 , а при выделении графита ΔF_2 . Хотя образование графита термодинамически более выгодно, значительная часть углерода при достигнутом переохлаждении будет выделяться в виде цементита, так как эта фаза формируется быстрее. При ее образовании передвигка атомов матрицы незначительна и скорость роста связана в основном со скоростью диффузионного притока подвижных атомов углерода. Формирование же графита, требующее эвакуации малоподвижных атомов железа, при ускоренном охлаждении идет медленно, в основном в местах контакта аустенита с эвтектическим графитом. Большая же часть избыточного углерода выделяется в виде цементитных пластин и пограничной сетки (см. рис. 226, б).

С появлением цементита аустенит серого чугуна становится химически неоднородным: концентрация углерода в нем в контакте с графитом близка к X_b , а в контакте с цементитом — к X_c . Если и при дальнейшем охлаждении (до T_2 и ниже) до-

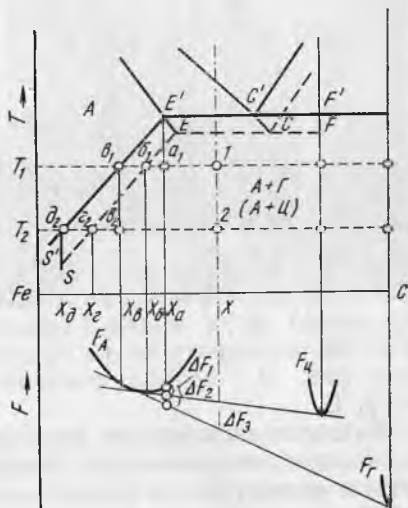


Рис. 227. Участок диаграммы состояния Fe—C-сплавов и свободная энергия фаз при T_1

стигаются пересыщения, характеризующиеся точками типа θ_2 правее линии ES , высокоуглеродистая фаза продолжает выделяться не только в виде графита, но и в виде цементита, на долю которого с понижением температуры приходится большее количество выделяющегося углерода.

При еще большей скорости охлаждения ограничивается выделение и вторичного цементита. В условиях закалки, напри-

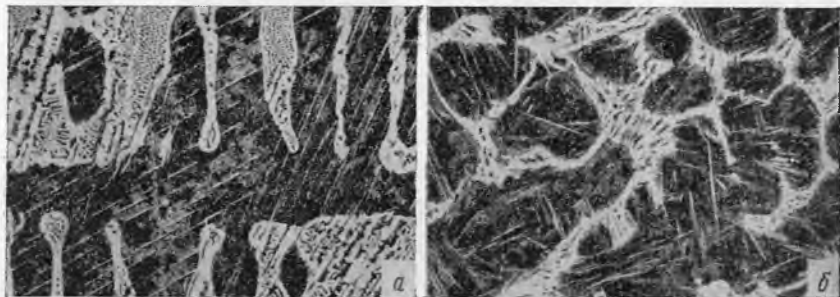


Рис. 228. Вторичный цементит в белом чугуна. Травление HNO_3 , $\times 200$

мер, серый чугун можно охладить от эвтектической до субкритической температуры ($< A_1$) без выделения высокоуглеродистых фаз. В твердом растворе в этом случае сохраняется $\sim 2\%$ С.

Во время охлаждения белого чугуна из аустенита выделяется обычно лишь цементит. Часть его наслаивается на ледебуритном цементите, а часть, особенно в толстых дендритных ветвях, выделяется в виде пластин (рис. 228). Относительное их количество зависит от скорости охлаждения. При медленном охлаждении почти весь вторичный цементит наслаивается на эвтектическом (рис. 229, а). С ускорением охлаждения появляются и пластины вторичного цементита, вначале — в середине дендритных ветвей, а затем и в их периферийных участках, около эвтектического цементита, играющего роль подкладки (рис. 229, б). С понижением степени эвтектичности чугуна, когда избыточного аустенита становится больше, доля вторичного карбида в общем объеме карбидной фазы увеличивается и видманштеттова структура становится особенно отчетливой (см. рис. 228). При охлаждении в воде вторичный карбид почти не выделяется (рис. 229, в), получается аустенит, сильно пересыщенный углеродом.

В белых чугунах — особенно малоуглеродистых, ускоренно охлаждавшихся при кристаллизации, создается неоднородность первичного аустенита по углероду. Сердцевины ветвей могут оказаться настолько обедненными углеродом, что в них не образуются пластины вторичного цементита; они возникают только в периферийных участках ветвей. Иногда при быстром охлаж-

дении и в твердом состоянии пластины вторичного цементита отсутствуют по всему сечению ветвей. Это может быть связано отчасти с выделением вторичного цементита из аустенита периферийных участков ветвей на эвтектическом цементите, а отчасти с диффузией углерода из периферийных участков в малоуглеродистые сердцевины ветвей.

В эвтектическом аустените ледебуритных колоний пластины вторичного цементита, как правило, отсутствуют. Из-за малых

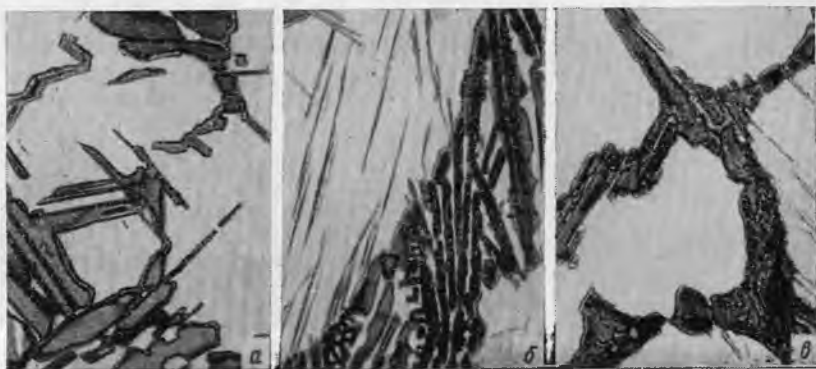


Рис. 229. Влияние скорости охлаждения (*град/сек*) на вид вторичного цементита белого чугуна. Травление пикратом натрия, $\times 400$:
а — 0,2; б — 4,0; в — 300

путей диффузии углерода вторичный цементит наслаивается на ледебуритном. Только в быстро охлажденных, после медленного затвердевания, белых чугунах в ледебуритном аустените наблюдаются пластины вторичного цементита (см. рис. 138).

Выделение вторичного графита во время охлаждения малокремнистого белого чугуна встречается в том случае, если имеются микронесплошности; на их поверхности зарождение графита возможно без эвакуации атомов железа и не вызывает заметных напряжений. По этой же причине графит легко выделяется и на внешней поверхности белого чугуна, если его охлаждать в вакууме или в инертных газах [232].

При охлаждении половинчатых чугунов из аустенита выделяются обе высокоуглеродистые фазы. В контакте с графитными включениями из аустенита выделяется графит, а вдали от них и в контакте с ледебуритом — цементит.

В белых чугунах с повышенным содержанием кремния во время охлаждения после затвердевания из аустенита легко выделяется графит. При этом легко графитизируется и эвтектический цементит (и силикокарбид). Выделение графита можно предотвратить увеличением скорости охлаждения. При этом наряду с вторичным цементитом из аустенита выделяется силикокарбид. В чугунах, содержащих $< 1\%$ Si, он появляется в участках с повышенной, в результате микроликвации, кон-

центрацией кремния, а именно, на периферии дендритных ветвей около эвтектического цементита. Обычно вторичный цементит и силикокарбид выделяются совместно, образуя колонии карбидного эвтектоида [186, 193, 388, 441]. Внутри дендритных ветвей они имеют вид пластин (рис. 230, *а*), двухфазное строение которых хорошо выявляется при тепловом травлении (рис. 230, *в*). Пластинчатую форму колонии карбидного эвтек-

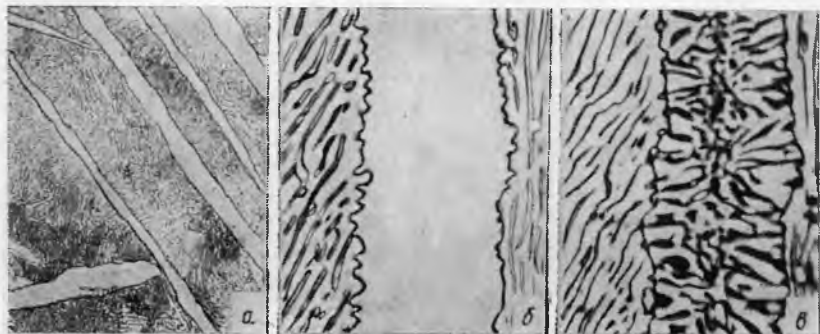


Рис. 230. Пластины вторичного карбида в чугунах с 4,9% Si:

а — травление HNO_3 , $\times 500$; *б* — HNO_3 , $\times 2000$; *в* — участок *б* после теплового травления

тоида сохраняют до содержания кремния $\sim 5\%$. При их образовании ведущую роль играет цементит.

Карбидный эвтектоид выделяется и в периферийных участках дендритных ветвей, наслаиваясь на эвтектическом цементите в виде двухфазного ободка (рис. 231, *а*). В случае медленного охлаждения происходит разделение фаз эвтектоида: вторичный цементит наслаивается на эвтектическом, а силикокарбид выделяется на нем в виде светлой каемки (рис. 231, *б*, *в*). Из-за наличия силикокарбида карбидный эвтектоид окрашивается при тепловом травлении медленнее, чем цементит. Когда цементит приобретает коричневую окраску, эвтектоид имеет желтоватый вид (рис. 232, см. стр. 128); японские исследователи [388] назвали эту особую структурную составляющую «желтым комплексом».

В чугунах, содержащих $>5\%$ Si (по-видимому, в сплавах, расположенных выше линии $S_1\gamma_1$ тройной диаграммы метастабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов), появляется и другая разновидность карбидного эвтектоида. Его колонии внутри дендритных ветвей аустенита имеют вид гексагональных призм (рис. 233), что связано, очевидно, с тем, что при их образовании ведущую роль играет силикокарбид. И в этих сплавах карбидный эвтектоид выделяется и на периферии дендритных ветвей в виде каемки около двойной цементитной или тройной карбидной эвтектики $A + CK + Ц$ (см. рис. 156).

Рассмотрим образование карбидного эвтектоида, пользуясь тройной диаграммой Fe—C—Si (см. рис. 162). В малокремнистых белых чугунах после затвердевания состав аустенита характеризуется точками линии $E\gamma_1$ (или близкими к ней). При дальнейшем охлаждении из аустенита выделяется вторич-

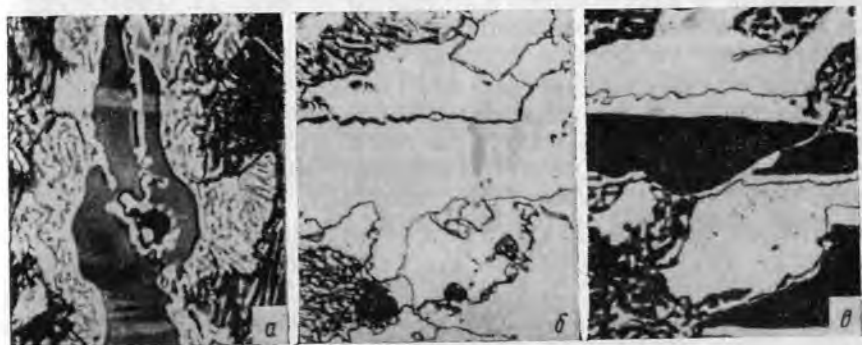


Рис. 231. Каемки карбидного эвтектоида (а) и силикокарбида (б, в) около эвтектического цемента:

а, в — тепловое травление; б — участок в после травления HNO_3



Рис. 233. Колонии карбидного эвтектоида в чугуне с 5,8% Si:

а — травление HNO_3 , $\times 600$; б — тепловое травление, $\times 1000$

ный цементит. Остающийся аустенит обогащается кремнием и обедняется углеродом. Фигуративная точка аустенита может попасть на эвтектоидную линию SS_1 (при малой концентрации кремния) или на линию $S_1\gamma_1$ (при повышенном содержании кремния). В последнем случае становится возможным одновременное выделение из аустенита цементита и силикокарбида, т. е. образование карбидного эвтектоида. Его колонии формируются на базе кристаллов вторичного цементита и поэтому приобретают форму пластин.

В белых чугунах области $\gamma_1\gamma_K$ после затвердевания состав аустенита характеризуется точками линии $\gamma_1\gamma$. Из этого аусте-

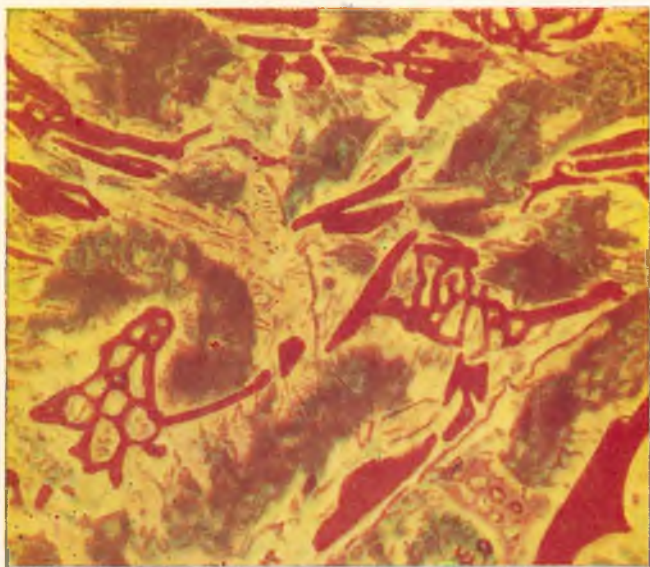


Рис. 232. Цветная микрофотография белого чугуна с 3,8% Si. Тепловое травление. $\times 2000$.

нита при переохлаждении выделяются кристаллы вторичного силикокарбида. Остающийся аустенит обедняется и кремнием и углеродом. Его фигуративная точка может попасть на эвтектоидную линию γS_1 или на линию $S_1\gamma_1$. В последнем случае из аустенита одновременно и совместно выделяются силикокарбид и цементит в виде колоний карбидного эвтектоида. Формируются они на базе кристаллов вторичного силикокарбида, он играет ведущую роль и колонии приобретают форму шестигранных призм (см. рис. 233, а). При образовании карбидного эвтектоида в мало- и высококремнистом чугуна состав остающегося аустенита изменяется по линии $\gamma_1 S_1$ и приобретает состав S_1 . Распад этого аустенита должен бы протекать, как это указывается и в работе [95], по схеме: $A_{S_1} + CK \rightarrow \Phi_{P_1} + \text{Ц}$. В сплавах треугольника P_1KU превращение должно бы заканчиваться при израсходовании аустенита и образовании трехфазного состояния $\Phi + CK + \text{Ц}$; в сплавах ниже коноды P_1U — при израсходовании силикокарбида. Оставшийся аустенит при дальнейшем охлаждении распадается на феррит и цементит.

Исследования структур многочисленных отливок из Fe—C—Si-сплавов, полученных в различных условиях охлаждения, не подтверждают, однако, наличие реакции $A + CK \rightarrow \Phi + \text{Ц}$. Кроме того, установлено, что выделение колоний карбидного эвтектоида не изменяет содержания кремния в остающемся аустените. При образовании карбидного эвтектоида происходит значительное перераспределение кремния только между его составляющими. Средняя же концентрация кремния в эвтектоиде, как показали определения с помощью электронного микроскопа [188], равна его концентрации в исходном аустените. Следует также отметить, что в сплавах с 5—6% Si из аустенита выделяются колонии карбидного эвтектоида, имеющие вид пластин и вид шестигранных призм.

Эти факты говорят о том, что образование колоний двухфазного карбида связано в основном с локальным перераспределением кремния в процессе выделения цементита или силикокарбида из заэвтектоидного кремнистого аустенита. Вид аустенитной области диаграммы метастабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов требует дальнейшего исследования.

22. ГРАФИТИЗАЦИЯ КАРБИДОВ

Если при атмосферном давлении чугуны содержат цементит, они характеризуются повышенной свободной энергией. При замене цементита графитом свободная энергия снижается, чугуны переходят в стабильное состояние. Например, превращение аустенито-карбидной структуры белого чугуна при температуре T_1 в аустенито-графитную приводит к снижению свободной энергии на величину ΔF_3 (см. рис. 227). Этот процесс

называется графитизацией и им широко пользуются при термической обработке чугунных отливок. При производстве изделий из ковкого чугуна он является основной технологической операцией. Высокотемпературный отжиг ($930-1050^{\circ}\text{C}$), при котором графитизируется эвтектический и частично вторичный цементит, называется первой стадией графитизации белого чугуна.

При графитизации вторичного цементита серых чугунов выделение графита происходит обычно на поверхности имеющих графитных включений по мере притока к ним атомов углерода и отвода атомов матрицы. Перенос углерода от цементита к графиту, происходящий диффузионным путем, обусловлен химической неоднородностью аустенита. При температуре T_2 содержание углерода в твердом растворе около графита близко к X_{δ} , а около цементита — к X_2 (см. рис. 227). Так как $X_2 > X_{\delta}$, углерод диффундирует к графиту, пересыщает прилегающий к нему аустенит и здесь выделяется графит. Вблизи цементита аустенит становится ненасыщенным углеродом и цементит растворяется; теряя углерод, он трансформируется в аустенит.

При описании движения атомов углерода к фронту выделения графита обычно принимают во внимание лишь их диффузию по междоузлиям. Реален, однако, и механизм перемещения комплексов «атом C + вакансия» (и «атом C + бивакансия»). Применительно к росту графита их роль не оценивалась. Однако при анализе процессов распада нежелезных твердых растворов учет подобных комплексов приводит к лучшему отражению действительности [334]. Рост графита в результате присоединения таких комплексов не требует дополнительного притока вакансий. При формировании же графита из межузлиевых атомов углерода атомы матрицы отводятся при помощи дислокационных актов и вакансий, генерирующихся на близких к графиту дислокационных ступеньках, границах и субграницах. Вакансии образуются и при переходе цементита в более плотный аустенит.

В зависимости от условий графитизации относительная роль вакансионного и дислокационного механизмов эвакуации атомов матрицы может сильно меняться.

Образование центров графитизации в белых чугунах проходит гетерогенно. Расчеты показывают, что гомогенное зарождение графита на базе термических флуктуаций маловероятно [8]. Это обусловлено высоким значением деформационной составляющей прироста свободной энергии при образовании зародышей критического размера в плотной матрице. В начале первой стадии графитизации белых чугунов (при выдержке в интервале температур между эвтектической и эвтектоидной) большую роль играют микронесплошности [37].

Установлено, что графит легко выделяется в закалочных и деформационных микротрещинах (рис. 234), в усадочных и

диффузионных микропорах, в колониях избыточных вакансий, в радиационных и других повреждениях матрицы. Благоприятные для выделения графита условия создаются часто у неметаллических включений и на границах зерен матрицы. Подкладочный эффект поверхности включений играет второстепенную роль, так как аустенит и карбид являются более эффективными

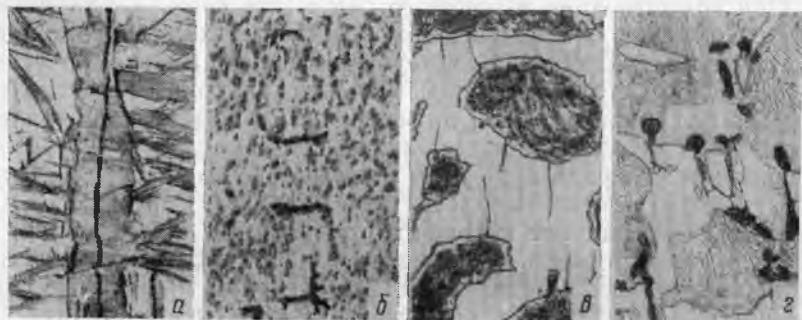


Рис. 234. Бид графитных включений образующихся в закалочных (а, б) и деформационных (в, г) микротрещинах, Травление HNO_3 , $\times 300$

подкладками [38]. И в этих случаях решающее значение имеют, по-видимому, нарушения сплошности. Они могут образоваться в результате частичного растворения включений и из-за различия термических коэффициентов объемных изменений матрицы и включения. Если образующиеся зазоры не заполняются примесями, мешающими выделению здесь графита, то графитизация катализируется и без подкладочного эффекта включений. В этих условиях роль подкладки играет сама матрица белого чугуна, из которой выделяется углерод.

Большое влияние на начальные этапы первой стадии графитизации оказывает предварительная низкотемпературная обработка белых чугунов. При этой обработке, по-видимому, происходит формирование 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. Меняя его содержание и условия удаления, можно широко варьировать число и распределение по сечению отливок графитных частиц.

На рис. 235 показаны поперечные сечения 20-мм цилиндрических отливок, графитизированных при 950°C после различных предварительных обработок.

Формирование графита на поверхности полостей на начальной стадии не вызывает заметных напряжений, не требует эвакуации малоподвижных атомов матрицы и происходит легко по мере притока атомов углерода [8].

В начале графитизации белого чугуна некоторое значение имеют, по-видимому, и те скопления атомов углерода, которые создаются в жидком растворе в результате присущих эвтектическим расплавам отступлений от полной молекулярной смешиваемости компонентов. Наиболее крупные из них, превышающие критическую величину графитного зародыша, могут играть роль центров графитизации. Если, однако, скопления мельче

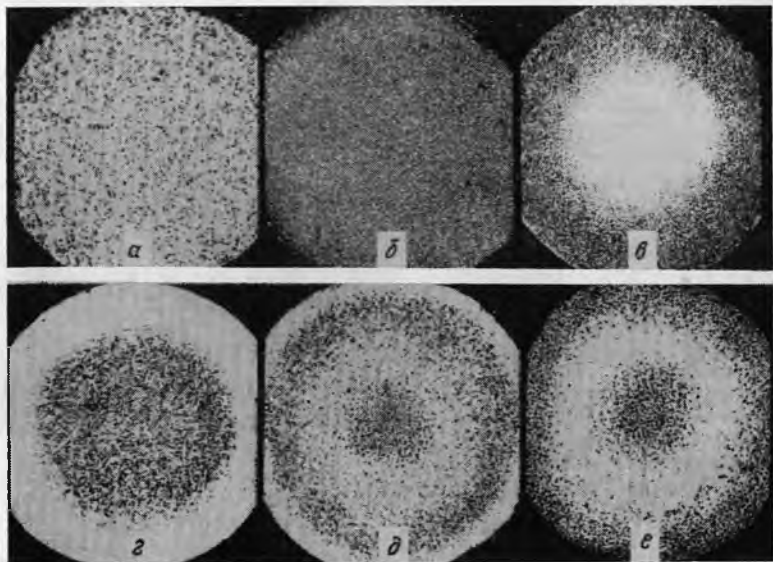


Рис. 235. Изменение числа и распределения включений графита в образцах одного и того же чугуна, отожденных после различных предварительных обработок:

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

ближайших к ним частиц графита, образовавшихся в микронесплошностях, они будут рассеиваться.

Влияние кремния на скорость графитизации белого чугуна известно давно. Если в бескремнистом чугуне графитизация начинается с большим трудом [41, 167, 59], то при добавке кремния она протекает тем быстрее, чем больше его содержание; возникает больше центров графитизации и они быстрее растут. Ускорение процесса графитизации видно из рис. 236, иллюстрирующего увеличение объема ΔV доэвтектического белого чугуна с разным содержанием кремния во время графитизации при 1000 °С.

Длительное время влияние кремния объясняли тем, что он, растворяясь в цементите, понижает его устойчивость, а также увеличением скорости диффузии углерода вследствие увеличения

ния градиента его концентрации (увеличения расстояния между линиями ES и $E'S'$). Когда было установлено, что в цементе кремний практически не растворяется, возникли трудности в объяснении механизма его влияния на графитизацию. Эти трудности усугубляются полученными данными о том, что кремний замедляет диффузию углерода в аустените.

Существенную роль при зарождении графита играют, по-видимому, диффузионные микропоры, образующиеся при перераспределении кремния в матрице [34].

До последнего времени не учитывалось, что в белых чугунах наряду с цементом образуется высокремнистая карбидная

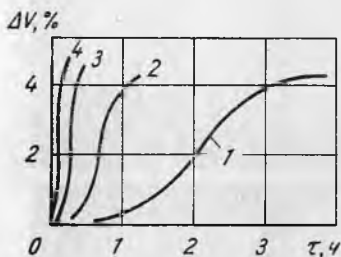


Рис. 236. Кинетические кривые графитизации белого чугуна, содержащего различное количество кремния, %:

1 — 0,8; 2 — 1,14; 3 — 1,4;
4 — 2,04

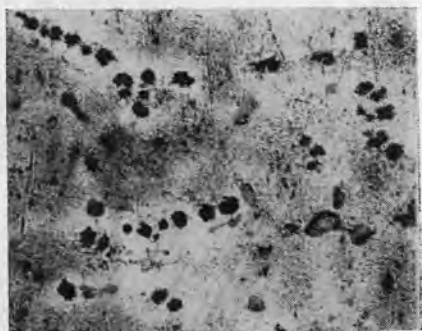


Рис. 237. Структура графитизированной заэвтектоидной стали. Травление HNO_3 , $\times 300$

фаза. Из-за сильной микроликвации кремния в белых чугунах силикокарбид, обычно в составе карбидного эвтектоида, может образоваться уже при малом ($< 1\%$) общем содержании кремния [193, 194]. Для случая заэвтектоидных кремнистых сталей показано [193], что именно в колониях карбидного эвтектоида $СК+Ц$ легко возникают центры графитизации. В результате в графитизированной стали в поперечных разрезах бывших пластинчатых колоний карбидного эвтектоида наблюдаются прямолинейные цепочки графитных включений (рис. 237).

В малокремнистых белых чугунах карбидный эвтектоид или силикокарбид образуются в первую очередь на периферии дендритных ветвей в виде каемки около эвтектического цемента (см. рис. 231). С ним, очевидно, и связано зарождение здесь включений графита. Обычно же зарождение графита на периферии дендритных ветвей связывают не с силикокарбидом, а с поверхностью раздела аустенита с цементом. Однако влияние кремния не ограничивается увеличением числа центров графитизации. Он увеличивает и скорость их роста.

Что касается графитизации силикокарбида, то, по данным Марлеза [415], он графитизируется быстрее, чем цементит.

В работе же [186] показано, что в Fe—C—Si-сплаве с 1,5% C и 5,82% Si цементит карбидного эвтектоида графитизируется быстрее, чем силикокарбид (рис. 238, а, б).

Из изложенного видно, что вопрос о механизме влияния кремния на процесс графитизации белого чугуна требует дальнейших всесторонних исследований.

Форма образующихся включений графита определяется соотношением скоростей их роста в разных направлениях матрицы,

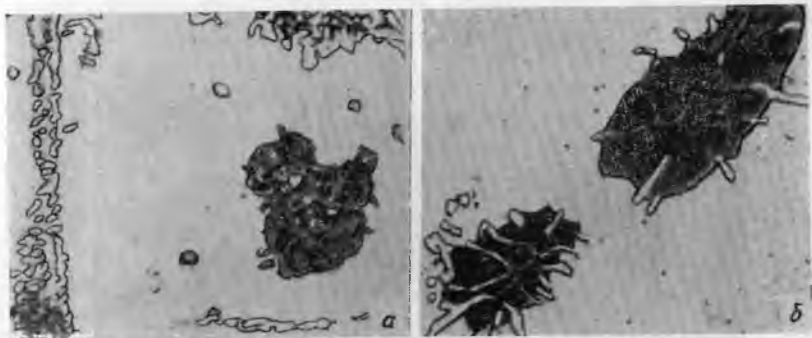


Рис. 238. Строение частично графитизированного карбидного эвтектоида в чугуне с 5,8% Si. Тепловое травление, $\times 1500$

что связано со степенью равномерности притока вакансий и атомов углерода.

При графитизации низкокремнистых белых чугунов (0,9% Si), содержащих 3,25% C, $\leq 0,003\%$ Al, 0,005% S, 0,003% P, 0,008% Mn, 0,005% Cu, 0,002% Ni, 0,003% W, 0,001% Ti, графит растет в виде шаровидных включений (рис. 239, а, г). Как и в магниевом сером чугуне, они представляют собой равноосные тела, составленные из пирамидальных кристаллитов, вершины которых сходятся в центре, а основания, являющиеся плоскостями базиса, образуют внешнюю поверхность. Исследование образцов на разных этапах графитизации показывает, что графит, зародившись на периферии дендритных ветвей, где сосредоточены микронесплошности и повышенное содержание кремния, растет в аустените и цементите приблизительно с одинаковой скоростью. При температурах ниже 1000 °C ускоренного роста графита по границам и субграницам зерен матрицы не наблюдается и включения сохраняют шаровидную форму (рис. 240, а).

При более высоких температурах начинается разветвление графита (рис. 240, б, в). Температура начала формирования разветвленного графита в чистых Fe—C—Si-сплавах понижается с увеличением содержания кремния. Скорости роста графита в цементите и аустените близки в чистых Fe—C—Si-сплавах лишь при $< 0,9\%$ Si. При повышенном содержании крем-



Рис. 239. Последовательные этапы роста шаровидного графитного включения. Травление HNO_3 , $\times 1200$

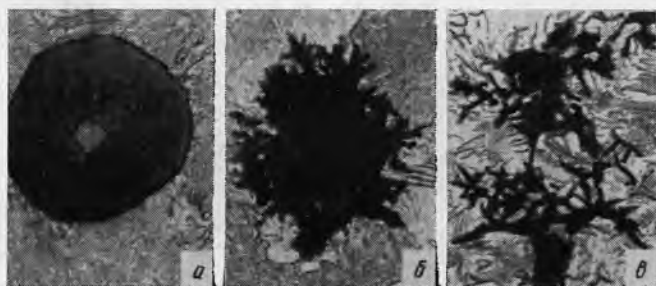


Рис. 240. Влияние температуры, $^{\circ}\text{C}$, графитизации на форму графитных включений:

$a - 1000$; $б - 1050$; $в - 1100$. Травление HNO_3 , $\times 1200$

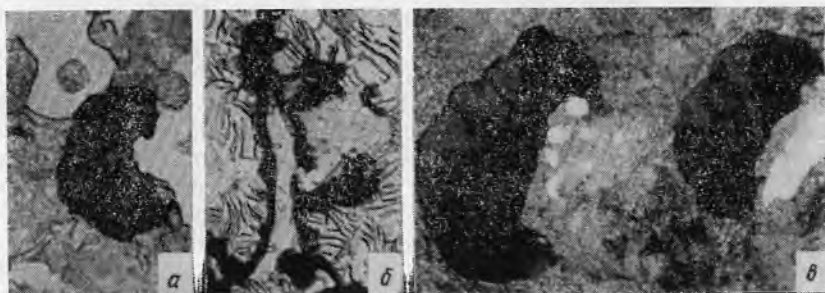


Рис. 241. Влияние кремния на вид графитных включений. Травление HNO_3 , $\times 1200$

ния графит растет в аустените быстрее, чем в цементите, и приобретает форму либо ущербных шаров (при пониженных температурах, когда не происходит заметного разветвления — рис. 241, a), либо разветвленных в аустените образований (рис. 241, $б$).

Рентгеноспектральный микроанализ показывает, что в белых малокремнистых чугунах кремний сосредоточен в аустените; в цементите же его $< 0,1\%$. Когда цементит частично трансформируется в малокремнистый аустенит, то и в этом

«вторичном» твердом растворе графит растет медленнее, чем в исходном высококремнистом аустените (рис. 241, в). Гомогенизация твердого раствора отстает от процесса графитизации и после его завершения матрица еще неоднородна. При травлении реактивами, выявляющими ликвацию кремния, в матрице полностью графитизированного чугуна можно выявить структуру бывшего ледебурита («призраки» ледебурита)

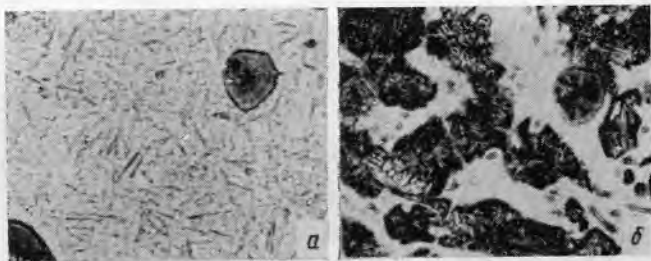


Рис. 242. Участок графитизированного чугуна после травления HNO_3 (а) и пикратом натрия (б), $\times 300$

(рис. 242). Здесь малокремнистые участки твердого раствора, полученного во время первой стадии графитизации из цементита, сохраняют его очертания. Для выравнивания состава аустенита необходима дополнительная выдержка после графитизации [70, 46].

Влияние примесей на форму графитных включений, образующихся в белых чугунах так же велико, как и при затвердевании. Исследованию этого влияния посвящено много работ. Полученные результаты часто противоречивы, трудно сопоставимы из-за различия исходных материалов и условий графитизации. Для получения сопоставимых данных было исследовано влияние важнейших примесей (S, Mn, P, Ni, Cr, Cu, Al, W, Ti и Mg) на кинетику и морфологические особенности графитообразования в Fe—C—Si-сплавах одной и той же, указанной выше чистоты [53]. Графитизацию осуществляли в вакууме при 900, 1000 и 1100 °С. О кинетике судили по изменению удельного объема ΔV чугуна в ходе графитизации. Морфологию графитных включений и распределение добавок между фазами изучали микроскопическим и рентгеноспектральным методами.

Влияние серы исследовали в интервале 0,005—0,59% при содержании марганца 0,008%. Поскольку во всех сплавах отношение $\% \text{Mn} / \% \text{S} < 2$, в сульфидах марганца связана лишь небольшая часть серы. Сульфиды железа легко обнаруживались в исходной структуре белого чугуна, начиная с 0,16% S. Они располагались в основном в ледебурите.

Графит зарождался между дендритными ветвями и ледебуритом (рис. 243, а). На поверхности сульфидных включений

не наблюдалось зарождение графита. С увеличением содержания серы сульфидных частиц становилось все больше, а число центров графитизации уменьшалось.

При всех исследованных концентрациях серы графитные включения росли в виде компактных тел (рис. 243, б). Признаков разветвления графита нет даже в чугунах с 0,005% S, в котором избыток серы сверх соотношения $2S=Mn$ минимален. Скорости роста графита в аустените и карбиде близки лишь в чугунах

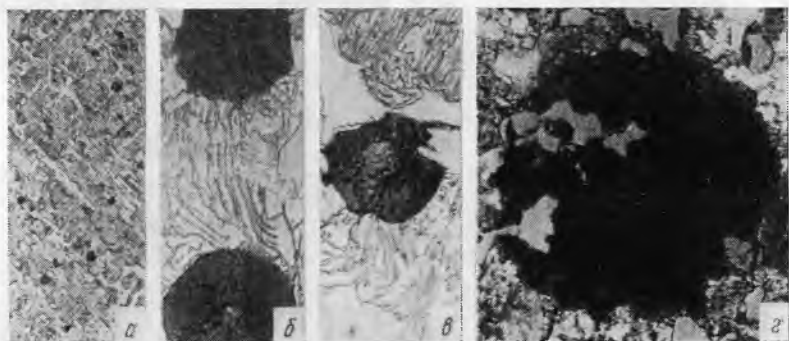


Рис. 243. Вид графитных включений в сернистых чугунах. Травление HNO_3 :

а — $\times 130$; б — г — $\times 1200$

не с 0,005% S. При большем содержании графитные включения росли преимущественно в аустените и приобретали форму ущербных шаров (рис. 243, в). При графитизации сернистых чугунов нередко в образующемся графите оказывается много сульфидных включений (рис. 243, г). Следовательно, при росте графита эвакуация атомов железа, связанных в сульфидах, не происходит, тогда как в аустените она идет успешно. Возможно, что наличие серы на границах и субграницах зерен матрицы затрудняет здесь отвод атомов железа и графит не разветвляется. Скорость графитизации белых чугунов с увеличением содержания серы уменьшается (рис. 244).

Влияние марганца исследовали в интервале 0,008—1,02% при 0,005% S. Графит начинал выделяться также на периферии дендритных ветвей аустенита. С повышением концентрации марганца до 0,3% число центров графитизации увеличивалось, а при больших концентрациях — уменьшалось. Компактные включения, подобные показанным на рис. 243, б, формировались при 1000 °C лишь в чугуне с 0,008% Mn, в котором не вся сера связывалась в сульфиды марганца ($2S > Mn$). В чугуне с 0,015% Mn, в котором $Mn > 2S$, графит разветвлялся по границам и субграницам зерен матрицы (рис. 245, а). Наибольшее разветвление происходило в чугунах с 0,11 и 0,30% Mn (рис. 245, б). При большей

концентрации марганца разветвленность уменьшается. Скорости роста графита в аустените и цементите при 1000 °С близки лишь в чугунах с 0,008% Мп. В остальных чугунах графит растет быстрее в аустените, чем в цементите. В интервале 0,008—0,11% марганец ускоряет графитизацию, а при больших добавках — замедляет (рис. 246). Наиболее быстро она происходит в чугуне с 0,11% Мп, когда формируется сильно разветвленный графит.

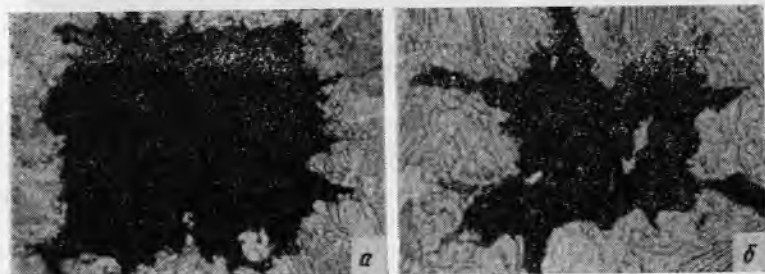
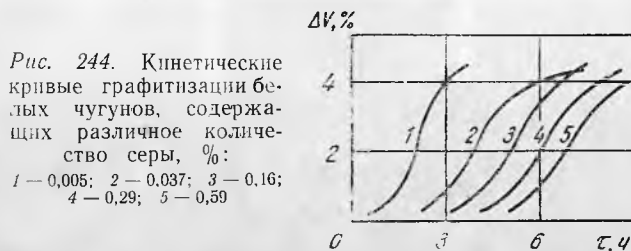


Рис. 245. Влияние марганца на вид графитных включений. Травление HNO_3 , $\times 1200$

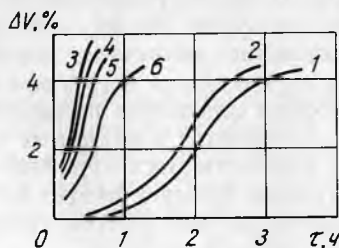


Рис. 246. Кинетические кривые графитизации белых чугунов, содержащих различное количество марганца, %:

1 — 0,008; 2 — 0,015; 3 — 0,11;
4 — 0,30; 5 — 0,51; 6 — 1,02

Влияние фосфора исследовали в интервале 0,003—0,77%. При 1000 °С в чугуне с 0,003% Р формировался лишь шаровидный графит. В чугуне с 0,01% Р наряду с шаровидными возникали и слегка разветвленные включения (рис. 247, а, б). Число их увеличивалось с ростом концентрации фосфора до 0,25%. В чугунах, содержащих заметные количества фосфидной эвтектики (при 0,25% Р и выше), графитизация при 1000 °С происходила в присутствии прослоек жидкости, где преимущественно и растет

графит пластинчатой формы (рис. 247, в, г). При температуре 900 °С, лежащей ниже точки плавления фосфидной эвтектики, графитные включения росли шаровидными при всех исследованных концентрациях фосфора.

По-разному при 1000 и 900 °С влиял фосфор и на скорость графитизации. При 1000 °С она увеличивалась с ростом содержания фосфора, особенно в высокофосфористых чугунах, в которых появлялась жидкость. При 900 °С число центров и скорость графитизации уменьшались с повышением содержания фосфора.

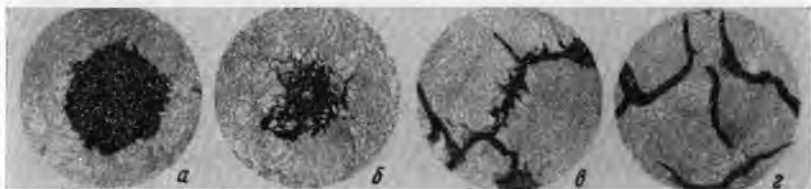


Рис. 247. Влияние фосфора на форму включений графита, образующихся в белых чугунах, содержащих различное количество фосфора, %. Травление HNO_3 , $\times 500$:

а — 0,01; б — 0,10; в — 0,46; г — 0,77

Алюминий, никель и медь принадлежат к элементам, способствующим, подобно кремнию, графитизации белых чугунов. Наиболее близок к кремнию алюминий. В исследованных Fe—C—Si-сплавах при содержании 0,003% Al включения графита, формирующиеся при 1000 °С, имеют шаровидную форму. Первые признаки разветвления встречаются при 0,006% Al (рис. 248, а). При 0,05 и 0,13% Al графитные включения наименее компактные (рис. 248, б); при 0,40 и 0,96% Al число графитных ветвей так увеличивается, что включения кажутся более компактными (рис. 248, в). При 900 °С это влияние алюминия ослабляется, большого разветвления графита по границам и субграницам зерен матрицы не происходит. Добавки алюминия приводят к увеличению различия скоростей роста графита в аустените и карбиде. Если при 0,003 и 0,006% Al скорости роста графита в этих фазах близки, то при 0,05% Al графит быстрее растет в аустените, чем в цементите; при дальнейшем увеличении содержания алюминия это различие усиливается.

Возможно, что ускорение роста графита по границам и субграницам зерен аустенита обусловлено связыванием алюминием таких примесей, как азот, водород и сера, атомы которых, оккупируя дефекты, отравляют их как источники вакансий, что ведет к задержке эвакуации атомов железа. Алюминий, подобно кремнию, сильно увеличивает число центров и скорость графитизации (рис. 249).

Влияние никеля исследовали в интервале 0,002—3,12%. Добавки до 1,05% Ni не изменяли числа графитных включений.

Оно заметно увеличивалось лишь в чугунах с 3,12% Ni. Никель в белых чугунах концентрируется в аустените. При медленном за- твердевании в цементите никеля в полтора раза меньше, чем в твердом растворе. В связи с этим при охлаждении отливок пер- литный распад аустенита подавляется, происходит мартенситное превращение и образуются многочисленные микротрещинки, ко-

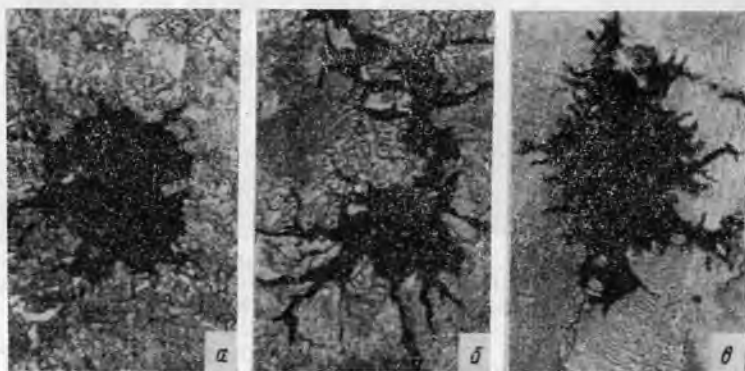
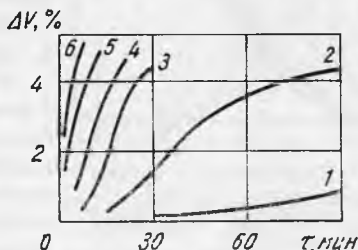


Рис. 248. Влияние алюминия на форму графитных включений. Травление HNO_3 , $\times 1200$

Рис. 249. Кинетические кривые графитизации белых чугунов, содержащих различное количество алюминия, %:

1 — 0,003; 2 — 0,006; 3 — 0,05; 4 — 0,13; 5 — 0,40; 6 — 0,96



торые при последующей графитизации служат местами предпочтительного зарождения графита.

Добавки никеля не приводили к разветвлению графита и не создавали различия скоростей роста в аустените и цементите. Эвакуация атомов железа, кремния и никеля в этих фазах, в объеме и по границам их, происходила при 900 и 1000 °С с одной скоростью и включения графита росли как равноосные многогранники, близкие к сферам (рис. 250).

На кинетику графитизации никель действует слабее, чем кремний и алюминий (рис. 251). Лишь в чугунах с 3,12% Ni графитизация резко ускоряется.

Влияние меди исследовали в интервале 0,005—0,41%. Как и никель, медь слабо влияет на число центров графитизации. При 900 °С во всех медистых чугунах формировались равноосные включения графита без признаков разветвления (рис. 252, а).

При 1000°C медистые чугуны отличались от никелевых тем, что шаровидными были не все включения. Часть их, тем большая, чем выше содержание меди, имела небольшие ответвления (рис. 252, б, в, г). Скорости роста графита в аустените и цемен-

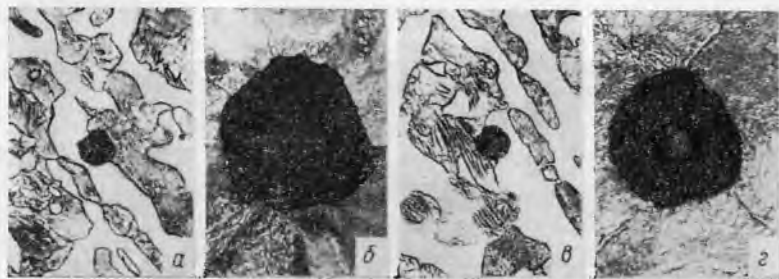


Рис. 250. Начальная (а, в) и конечная формы графитных включений в чугунах с малым (а, б—0,002%) и большим (в, г—3,12%) содержанием никеля. Травление HNO_3 , $\times 1200$

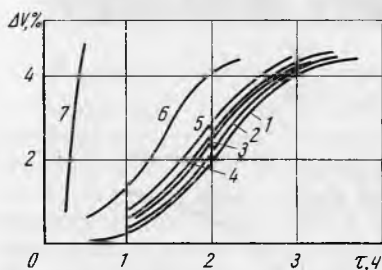


Рис. 251. Кинетические кривые графитизации белых чугунов, содержащих различное количество никеля, %:

1—0,002; 2—0,035; 3—0,14; 4—0,31;
5—0,56; 6—1,05; 7—3,12.

тите близки при всех концентрациях меди. Общая скорость графитизации белых чугунов при добавке меди слегка увеличивалась (рис. 253).

Влияние хрома исследовали в интервале 0,05—0,92% [299].

Как указывалось выше, хром распределяется между фазами белых чугунов неравномерно: в карбиде его в 4,5 раза больше, чем в аустените. Добавки хрома приводят к большой разнице скоростей роста графита в аустените и карбиде. В сторону хромистого цементита графит прак-

тически не растет и включения приобретают вид ущербных шаров (рис. 254, а).

Распределение хрома между фазами меняется в процессе графитизации. По мере того как карбид, теряя углерод, трансформируется в высокохромистый аустенит, происходит переход хрома из этого вторичного аустенита в исходный аустенит чугуна и в оставшийся еще карбид, что сильно замедляет первую стадию графитизации.

Добавка хрома к чугунам промышленной чистоты, в которых формируется разветвленный графит, мало влияет на его форму. При содержаниях до 1% Cr графит также растет в виде разветвленных включений (рис. 254, б). Число центров графитизации и скорость их роста под влиянием добавок хрома резко уменьшаются, а количество остающегося карбида растет. Белые чугуны,

имевшие более 1% Сг, при температурах $< 1000^{\circ}\text{C}$ и выдержках до 50 ч не графитизируются.

Влияние вольфрама исследовали на чугунах с 0,003; 0,05; 0,14%; 0,31 и 0,48% W. Число центров графитизации, возникающих на границе между дендритными ветвями аустенита и леде-

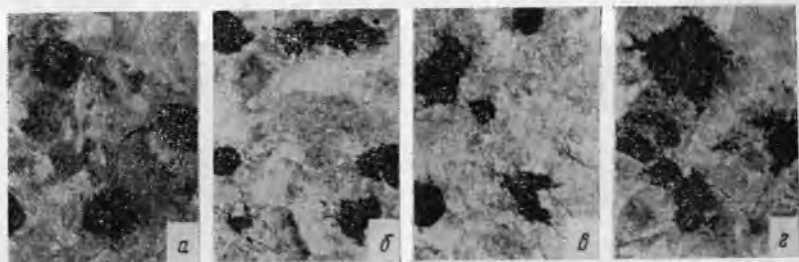


Рис. 252. Влияние различного содержания меди, %, на форму графитных включений в чугунах. Травление HNO_3 , $\times 280$:

а — 0,005; б — 0,08; в — 0,26; г — 0,41

буридом, с увеличением содержания вольфрама не изменяется. В чугунах с 0,003—0,05 до 0,14% W графит, образующийся при 1000°C , не разветвляется (рис. 255, а). Поскольку скорости роста в аустените и карбиде близки, включения графита формируются в виде шаровидных тел. При 0,31% W графит растет быстрее по границам и субграницам, чем в объеме зерен матрицы, и включения разветвляются (рис. 255, б). Заметно разнятся в этом чугуне и скорости роста в твердом растворе и карбиде. При 0,48% W графит разветвляется меньше (рис. 255, в). Меняется с добавками вольфрама и кинетика графитизации (рис. 256). С повышением содержания вольфрама до 0,31% графитизация ускоряется, а затем замедляется. С наибольшей скоростью графитизируется чугун с 0,31% W, в котором формируется сильно разветвленный графит. Аналогичные результаты получены в работе [149], но наибольшая скорость графитизации наблюдалась при 0,60% W.

Влияние титана исследовали в интервале концентраций 0,001—0,53%. В дендритных ветвях и ледебурите титанистых белых чугунов имелись многочисленные мелкие частицы карбида или карбонитрида титана. Долю титана в твердом растворе не

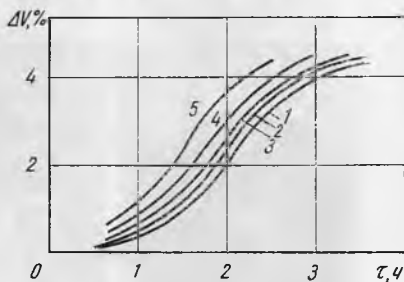


Рис. 253. Кинетические кривые графитизации белых чугунов, содержащих различное количество меди, %:

1 — 0,005; 2 — 0,007; 3 — 0,08; 4 — 0,26; 5 — 0,41

устанавливали. При 1000°C число центров графитизации при повышении содержания титана от 0,001 до 0,02% увеличивалось вдвое, а при дальнейшем увеличении концентрации оно не изменялось, хотя число частиц карбида титана продолжало расти.

Образование центров графитизации связано с поверхностью этих частиц, по-видимому, лишь в том случае, если между ними

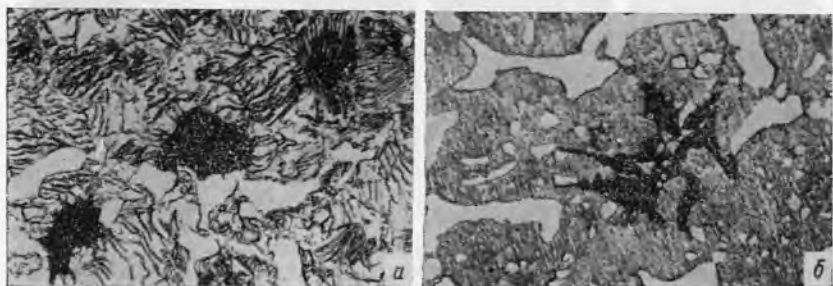


Рис. 254. Графитные включения, формирующиеся в хромистом чугуна. Травление HNO_3 , $\times 300$

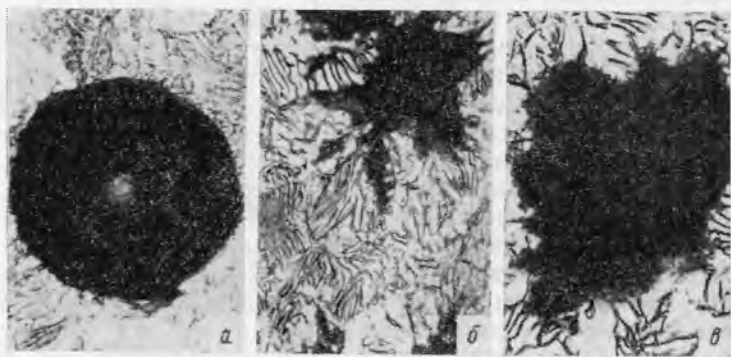


Рис. 255. Влияние вольфрама на форму графитных включений. Травление HNO_3 , $\times 1200$

и матрицей имеются разрывы сплошности [7]. Большое же влияние малых добавок титана на формирование центров графитизации можно, вероятно, объяснить его взаимодействием с такими примесями, как азот, кислород и сера.

Добавки титана сильно влияют на форму графитных включений. В чугунах с 0,001% Ti они шаровидны (рис. 257, а), присадка 0,006% Ti достаточна для разветвления графита (рис. 257, б), причем скорость роста в аустените становится больше, чем в карбиде. Добавки 0,02 и 0,16% Ti приводят к еще большему разветвлению графита (рис. 257, в) и увеличивают различие скоростей роста в твердом растворе и карбиде. При дальнейшем увеличении добавок титана разветвленность графита

та уже уменьшается. Карбиды (карбонитриды) титана обладают высокой устойчивостью. После завершения графитизации цементита они обнаруживаются в матрице и в графите.

Скорость графитизации цементита в белых чугунах с увеличением содержания титана повышается (рис. 258).

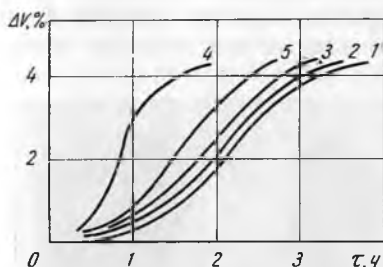


Рис. 256. Кинетические кривые графитизации белых чугунов, содержащих различное количество вольфрама, %:

1 — 0,003; 2 — 0,05; 3 — 0,14; 4 — 0,31; 5 — 0,48

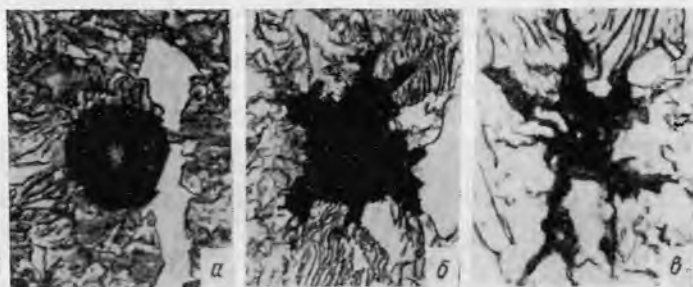
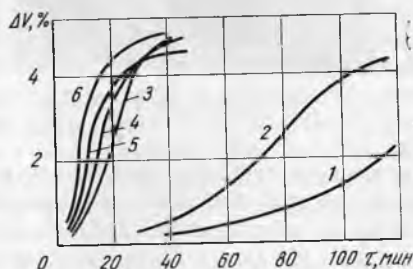


Рис. 257. Влияние титана на форму графитных включений. Травление HNO_3 , $\times 1200$

Рис. 258. Кинетические кривые графитизации белых чугунов, содержащих различное количество титана, %:

1 — 0,001; 2 — 0,006; 3 — 0,02; 4 — 0,16; 5 — 0,25; 6 — 0,58



Влияние магния на графитизацию белых чугунов исследовано недостаточно. Здесь рассматриваются результаты исследования, выполненного на промышленных белых чугунах, содержащих 3% С; 0,5% Si; 0,3% Mn; 0,1% P; 0,01—0,02 S; 0,018; 0,047; 0,076 и 0,093% Mg [59].

Безмагнийный чугун графитизировался при 850—1050 °С, образуя типичные для ковких чугунов (с избытком марганца сверх соотношения $\text{Mn}=2\text{S}$) разветвленные графитные включения

(рис. 259, а). При 0,018% Mg включения графита разветвлены меньше (рис. 259, б). При 0,047% Mg компактность их увеличивается, но все еще имеются небольшие ответвления (рис. 259, в). При 0,076 и 0,093% Mg графит растет не разветвляясь (рис. 259, г).

Таким образом, небольшие добавки магния к белому чугуно предотвращают разветвление графита. Однако шаровидной формы, аналогичной образующейся при затвердевании серых

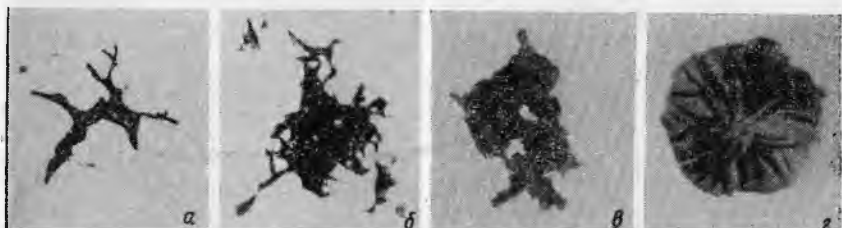


Рис. 259. Влияние магния на форму графитных включений. Не травлено, $\times 200$

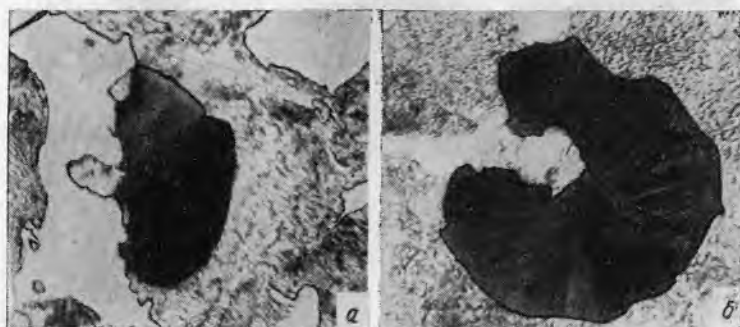


Рис. 260. Ущербные графитные включения в магниевом чугуно. Травление HNO_3 , $\times 500$

магнневых чугунов, графитные включения, возникающие при от-
 жиге, не приобретают. Зарождаюсь, как правило, между аусте-
 нитом и цементитом, графит растет в дальнейшем в сторону
 твердого раствора. Если пластина цементита полностью прегра-
 ждает рост графитного включения в одну сторону, оно приобре-
 тает вид полушара, выросшего в аустените (рис. 260, а). Если
 графит зародился на кромке пластины, этот цементит (а после
 трансформации — аустенит) оказывается включенным в графит
 (рис. 260, б). И в случае, когда графитные включения имеют в
 плоскости шлифа круглые сечения, после сошлифовки они ока-
 зываются ущербными шарами.

Число центров и кинетика графитизации белых чугунов при
 добавках магния в указанных выше пределах меняются мало.

Из приведенных данных следует, что при помощи добавок элементов к белому чугуно можно широко варьировать скорость первой стадии графитизации и форму графитных включений, что практически часто и используется при производстве ковкого чугуна. К сожалению, природа воздействия примесей на процесс графитизации до сих пор не выяснена. Механизм влияния примесей является комплексным. Примеси изменяют скорость диффузии железа и углерода, свойства карбидов и твердого раствора, влияют на источники вакансий и точки роста графита, в связи с чем меняются относительные скорости роста графита в аустените и карбиде. Изменяются и другие кинетические и термодинамические параметры процесса графитизации.

23. СФЕРОИДИЗАЦИЯ И КОАЛЕСЦЕНЦИЯ

При температурах между эвтектической и эвтектоидной могут происходить такие структурные изменения, в ходе которых сохраняется количественное соотношение фаз. Свободная энергия чугуна может уменьшиться, например, в результате изменения формы и величины кристаллов карбида. Переход пластинчатых кристаллов в равноосные называется сфероидизацией, а укрупнение одних кристаллов за счет других — коалесценцией. Эти процессы, самопроизвольно идущие при повышенных температурах, не приводят нелегированный чугун в стабильное состояние. Поскольку карбид сохраняется, чугун остается в метастабильном состоянии, но из-за уменьшения свободной энергии оно становится более устойчивым.

Процесс сфероидизации обусловлен снижением свободной энергии вследствие уменьшения межфазной поверхности при переходе пластинчатых кристаллов карбида в равноосные. В основе этого процесса лежит диффузионный перенос углерода от выпуклых участков карбидных кристаллов с большой кривизной поверхности к участкам с меньшей кривизной и к плоским граням. По мере того как карбид на выпуклых участках теряет углерод, он трансформируется в аустенит. Плоские же участки наращиваются новыми слоями карбида, который получается из аустенита по мере притока к нему атомов углерода. Движущей силой диффузионного переноса углерода в аустените и по межфазной поверхности от более выпуклых к менее выпуклым участкам карбида является перепад концентраций углерода, обусловленный разной растворимостью карбида в твердом растворе из-за различия кривизны поверхности. Эта растворимость определяется уравнением Томсона

$$X_r = X_{\infty} e^{\frac{2\sigma MV}{RT\tau}},$$

где X_{∞} — концентрация углерода в твердом растворе при плоской границе раздела с карбидом;

X_r — концентрация углерода в растворе, равновесном с карбидом на границе раздела с радиусом кривизны r ;
 M , V — молекулярный вес и удельный объем карбида;
 R , T — газовая постоянная и температура;
 σ — межфазная поверхностная энергия.

Согласно уравнению, положение линий растворимости карбида в аустените связано с кривизной межфазной поверхности. Линией ES (рис. 261) описывается насыщение аустенита углеродом

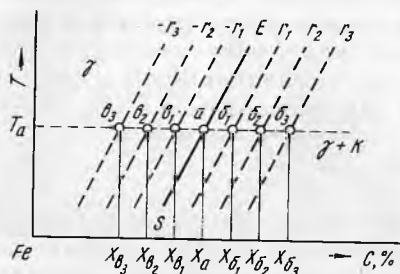


Рис. 261. Участок диаграммы состояния Fe—C-сплавов

при плоской поверхности ($r = \infty$). Линии же, характеризующие равновесие аустенита при выпуклой поверхности карбида с радиусами $r_1 > r_2 > r_3$, расположены правее линии ES , а равновесие при вогнутой поверхности карбида с радиусом $r_1 > r_2 > r_3$ расположены левее ES . Такая зависимость растворимости от кривизны межфазной поверхности объясняется тем, что атомы на

выпуклых участках поверхности связаны с карбидом слабее, чем на плоских и тем более на вогнутых, где они имеют больше соседей. Из этого следует, что аустенит около пластинчатых кристаллов карбида химически неоднороден. Например, при температуре T_a (рис. 261) содержание углерода в аустените (X_a) у плоских участков поверхности карбида ниже, чем у выпуклых с разной кривизной (X_{δ_1} , X_{δ_2} , X_{δ_3}). Углерод диффундирует в аустените от выпуклых к плоским участкам кристалла карбида. Обедняющийся углеродом аустенит, контактирующий с выпуклыми участками (с кромками пластин), становится ненасыщенным и растворяет карбид. В участках, где аустенит контактирует с плоской или менее выпуклой поверхностью, приток углерода обеспечивает перенасыщение аустенита и здесь выделяется карбид, который наслаивается на имеющийся. В результате вытянутые включения вторичного карбида превращаются в равноосные, т. е. они сфероидизируются. Если карбидные включения далеки друг от друга, они сфероидизируются независимо. При близости включений углерод от растворяющегося участка одного кристалла может переноситься к растущему участку другого кристалла.

При сфероидизации крупных пластин они сначала делятся на части (рис. 262, а), по-видимому, в тех местах, где химический потенциал углерода повышен (в местах концентрации напряжений и примесей, увеличивающих активность углерода). На этих этапах процесса межфазная поверхность, естественно, увеличивается. Свободная же энергия, однако, при делении снижается, поскольку этот процесс идет самопроизвольно в изотермических условиях. Выигрыш свободной энергии обусловлен тем, что при

перераспределении углерода, ведущем к делению карбидных кристаллов, атомы углерода занимают области матрицы, где их химический потенциал снижен.

Начальные этапы процесса сфероидизации, связанные с делением кристаллов, изучены слабо. Деление пластин заэвтектоидного карбида облегчается тем, что они представляют собой

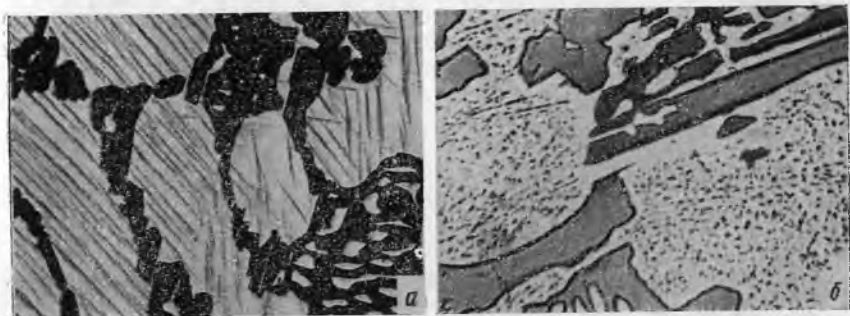


Рис. 262. Изменение вида вторичного цементита белого чугуна при сфероидизации. Травление пикратом натрия, $\times 400$

плоские разветвленные образования, и если их ветви и срастаются, в этих участках имеется много дефектов.

Сфероидизация вторичного карбида возможна и в ледебуритном аустените. Но так как ветви этого аустенита обычно тонкие, то легко происходит и коалесценция карбида.

Коалесценция карбидов состоит в росте крупных кристаллов за счет растворяющихся мелких. При этом достигается понижение свободной энергии сплава из-за уменьшения межфазной поверхности. Коалесценция частиц вторичного карбида происходит в результате роста более крупных из них и выделения на поверхности ледебуритного карбида. Коалесценция карбидных частиц начинается одновременно с их сфероидизацией, но продолжается и после ее завершения, так как сфероидизированные частицы различаются по величине (рис. 262, б). Однако с заметной скоростью она идет только при высоких температурах, когда диффузионная подвижность углерода становится большой.

Как это отражено и соотношением Томсона, более крупные карбидные частицы с меньшей кривизной поверхности окружены аустенитом состава, близкого к X_a и X_{δ_1} , а более мелкие — аустенитом состава X_{δ_2} , X_{δ_3} . Следовательно, аустенит в этом случае неоднороден по углероду: около мелких частиц концентрация углерода выше, чем около крупных. Диффузия углерода от мелких к крупным частицам карбида выводит аустенит из равновесия с ними: около мелких аустенит становится ненасыщенным, а около крупных — пересыщенным углеродом. Равновесие поддерживает-ся в результате растворения мелких и роста крупных частиц.

Особенно благоприятны условия растворения частиц вторичного карбида вблизи ледебуритного карбида, имеющего вогнутую поверхность в контакте с ветвями первичного и особенно с ветвями эвтектического аустенита. Здесь растворимость углерода особен-

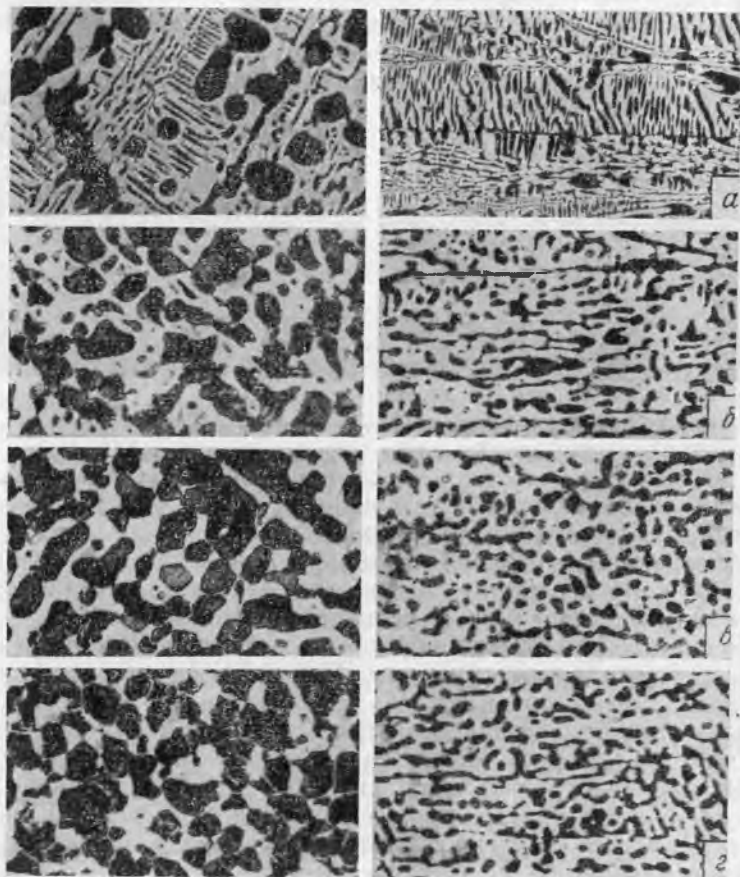


Рис. 263. Сфероидизация и коалесценция аустенита в доэвтектическом (слева) и эвтектическом (справа) белом чугуна. Травление HNO_3 , $\times 300$:

a — в исходном состоянии; b — после 48-ч выдержки; $в$ — 86-ч; $г$ — 200-ч

но мала и в зависимости от кривизны поверхности при температуре T_a характеризуется значениями X_{θ_1} , X_{θ_2} , X_{θ_3} . В аустените создается большой перепад концентраций и углерод от вторичного карбида диффундирует к ледебуритному, где и выделяется в виде карбида. Частицы вторичного карбида вблизи поверхности ледебуритного постепенно исчезают (рис. 262, б). При достаточно больших выдержках весь вторичный карбид наслаивается на эв-

тектическом. Быстрее это происходит в ледебуритном аустените и в тонких ветвях первичного аустенита. Для завершения этого процесса в толстых ветвях аустенита требуется больше времени.

Сфероидизация кристаллов аустенита также возможна. Она происходит прежде всего в колониях аустенито-карбидной эвтектики, характеризующихся большой межфазной поверхностью. Следовало ожидать, что при высокотемпературных выдержках и в ледебурите будут происходить процессы коалесценции и сфероидизации фаз. На рис. 263 показаны структуры доэвтектического и эвтектического чугунов после различной выдержки при 980 °С. Для предотвращения графитизации в чугун ввели 3% Мп.

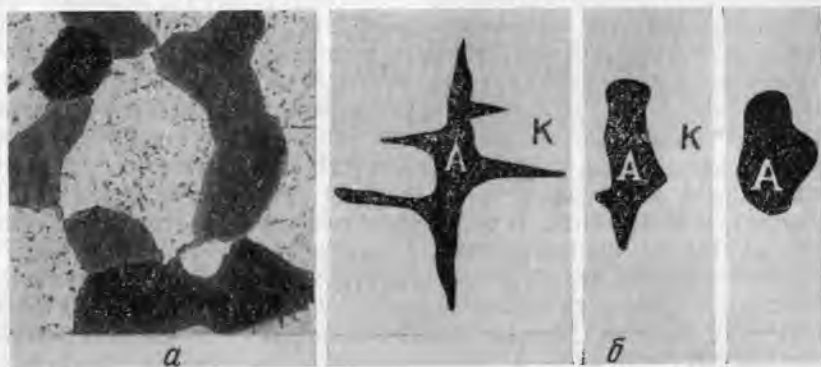


Рис. 264. Структура белого доэвтектического чугуна после сфероидизации (а — травление пикратом натрия, $\times 600$), схема сфероидизации (б)

Как видно из рис. 263, с выдержкой особенно сильно меняется структура доэвтектического чугуна. Тонко разветвленный ледебуритный аустенит сфероидизируется и коалесцирует, а ледебуритный карбид становится монолитным. За 200 ч участки аустенита и карбида превращаются в равноосные ограниченные кристаллы (рис. 264, а).

Эвтектический и заэвтектический чугуны ведут себя иначе. За 48-ч выдержку происходит некоторое укрупнение и сфероидизация кристаллов аустенита в ледебурите. При дальнейших же выдержках коалесценции аустенитных участков, залегающих в карбиде, не происходит. После 200-ч выдержки величина кристаллов аустенита практически такая же, как и после 48-ч.

Из этих данных следует, что при высокотемпературной выдержке успешно изменяется строение ледебурита, связанное с переносом углерода в аустените: деление, утолщение и укорочение ветвей ледебуритного аустенита, объединение их при наличии контакта с первичным аустенитом и с базовыми прослойками аустенита, ответвлениями которых они являются. Изменения же структуры, связанные с переносом углерода через карбид, сильно задерживаются. Это — коалесценция изолированных кристал-

лов аустенита в эвтектическом и заэвтектическом чугунах — объясняется, по-видимому, гораздо меньшей скоростью диффузии углерода в карбиде, чем в аустените [37, с. 394].

При объяснении процессов укрупнения ледебуритного аустенита нужно также исходить из уравнения Томсона. В тонких веточках ледебуритного аустенита содержание углерода понижено до $X_{\text{вз}}$ (см. рис. 261), так как поверхность карбида здесь вогнута и характеризуется малым радиусом кривизны. Содержание же углерода в плоских базовых дендритах аустенита колоний и в толстых ветвях первичного аустенита гораздо выше (X_a). Поскольку веточки ледебуритного аустенита связаны либо с плоскими дендритами эвтектического аустенита, либо с ветвями первичного аустенита, возможен диффузионный обмен углеродом между ними: углерод из крупных ветвей аустенита переходит в мелкие веточки эвтектического аустенита. Эти веточки, пересыщаясь углеродом, постепенно трансформируются в карбид. Крупные участки аустенита, обедняясь углеродом, становятся ненасыщенными, в них растворяется часть прилегающего карбида. Эти участки еще больше укрупняются за счет аустенита, образующегося из карбида. В результате все тонкие ветви ледебуритного аустенита превращаются в карбид, а ветви первичного и крупные участки ледебуритного аустенита утолщаются. В эвтектических и доэвтектических белых чугунах на начальных этапах выдержки идет и деление разветвленного аустенита и сфероидизация (утолщение и укорочение) заключенных в карбиде участков аустенита. Эти процессы не требуют переноса углерода через карбид (рис. 264, б). Тонкие концы веточек аустенита наиболее обеднены углеродом, так как здесь вогнутая поверхность карбида имеет наименьший радиус кривизны. Приток атомов углерода к острию веточки выводит аустенит из равновесия с карбидом. Пересыщаясь углеродом, аустенит трансформируется здесь в карбид.

В менее искривленных участках ветвей аустенит, теряя углерод, становится ненасыщенным — здесь часть ледебуритного карбида растворяется и соответственно утолщается аустенитная ветвь. В результате аустенитные участки укорачиваются и утолщаются. В некоторых случаях можно наблюдать и деление ветвей ледебуритного аустенита на части. Оно происходит обычно в тех местах аустенитной ветви, где по той или иной причине формируется граница или субграница. Вдоль этой границы растёт карбид и аустенитная ветвь делится (рис. 265).

Сфероидизация и коалесценция графита исследованы гораздо меньше, чем карбида. Коалесценция графитных частиц на заключительных этапах первой стадии графитизации и после нее установлены в работах [302, 83, 8].

Графитные включения коалесцируют медленнее, чем карбидные. Помимо диффузионного переноса углерода, при коалесценции графита происходят эвакуация атомов железа от растущих

включений и заполнение атомами железа пространства, освобождающегося в матрице при растворении графита [8]. Существуют, по-видимому, два пути коалесценции: без образования пор у растворяющегося графита и с возникновением пор. Коалесценция без формирования пор установлена в работе [9].

Перенос углерода от одних графитных включений к другим можно объяснить в соответствии с уравнением Томсона различием растворимости, обусловленным разной величиной их. Можно отметить и перенос вакансий в твердом растворе от мелких к крупным графитным частицам, эквивалентный передвижке атомов железа в противоположном направлении. Это обеспечивает заращивание зазоров, образующихся у растворяющихся частиц и эвакуацию атомов матрицы от растущих частиц.

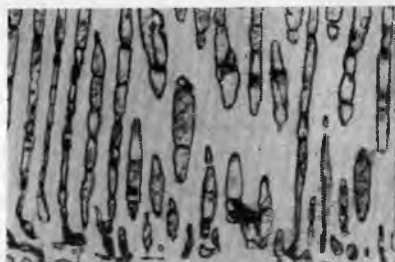


Рис. 265. Деление аустенитных ветвей в ледебурите. Травление HNO_3 , $\times 700$

Сфероидизация графитных включений в результате переноса углерода в твердом растворе от одних участков поверхности графита к другим совсем не исследована. Признаки ее обнаружены в Ni—C-сплавах, имевших в исходном состоянии сильно разветвленные графитные включения [8], и в обычных серых чугунах [385].

24. ЭВТЕКТОИДНЫЙ РАСПАД АУСТЕНИТА

Железоуглеродистый серый чугун, медленно охлажденный до эвтектоидной температуры $P'S'K'(A_1^c)$, состоит из аустенита эвтектоидного состава X_S и графита (рис. 266). При данной температуре эти фазы могут находиться в стабильном равновесии с ферритом состава X_P — кривые свободной энергии этих трех фаз имеют общую касательную.

Белый чугун при эвтектоидной температуре $PSK(A_1^m)$ состоит из аустенита состава X_S и цементита. При этой температуре возможно и трехфазное равновесие $\gamma + \alpha + \text{Ц}$.

Для начала эвтектоидного распада аустенит необходимо переохладить, или, иначе, чугун необходимо охладить в область субкритических температур ($T < A_1^c$ или A_1^m). Если серый чугун охладить, например, до T_1 , аустенито-графитное состояние становится нестабильным, переход чугуна в феррито-графитное состояние приведет к уменьшению свободной энергии на величину ΔF . Этот выигрыш свободной энергии и является движущей силой эвтектоидного распада $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Г}$.

Так как температура T_1 выше температуры A_1^m (метастабильного эвтектоидного равновесия) и выделение цементита при T_1

термодинамически невозможно, аустенит распадается лишь на феррит и графит (рис. 267). При температуре T_2 могут происходить обе эвтектоидные реакции: $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha + \Pi$. Распад с образованием цементита приводит к метастабильному состоянию, выигрыш свободной энергии получается меньшим. Поскольку для реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \Pi$ почти не требуется отвода атомов матрицы от фронта растущих кристаллов цементита, она идет быстрее реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ и с увеличением переохлаждения захватывает все больший объем аустенита. Эти два эвтектоидных превращения обычно и формируют структуру металлической матрицы серых и ковких чугунов.

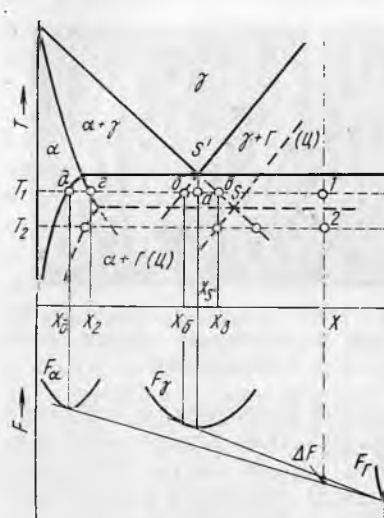


Рис. 266. Участок диаграммы Fe—C и кривые свободной энергии при T_1 .

$$T_{S'} = A_1^C; T_S = A_1^M.$$

верхняя и нижняя температурная граница этого интервала, которые обозначим $A_{12}^C (A_{12}^M)$ и $A_{11}^C (A_{11}^M)$ соответственно. С увеличением содержания кремния в сплаве этот интервал расширяется и повышается (рис. 268). Интервалы стабильного и метастабильного равновесия частично накладываются [325, 265, 262].

Рассмотрим, пользуясь горизонтальными разрезами — эвтектоидными конодными треугольниками, изменение фазового состояния при медленном охлаждении серого (или ковкого) чугуна (рис. 269, а) с однородной по кремнию и углероду аустенитной матрицей. При температуре $A_{12}^C (T_3)$ чугун состоит из аустенита состава s_3 и графита. Уже при малом снижении температуры (малом переохлаждении аустенита) фигуративная точка X попадает внутрь конодного треугольника $ps\Gamma$, стабильным становится трехфазное состояние $\gamma_{s_3} + \alpha_{p_3} + \Gamma$. Следовательно, из аустенита состава s_3 может выделяться феррит состава p_3 . Из положения коноды p_3s_3 видно, что феррит значительно беднее углеродом и богаче кремнием, чем исходный аустенит. Остающийся аусте-

нит идет быстрее реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ и с увеличением переохлаждения захватывает все больший объем аустенита. Эти два эвтектоидных превращения обычно и формируют структуру металлической матрицы серых и ковких чугунов.

Промышленные серые и ковкие чугуны представляют собой в основном тройные сплавы Fe—C—Si и для анализа фазовых изменений в них при эвтектоидном превращении следует пользоваться тройной диаграммой Fe—C—Si, ее горизонтальными разрезами при эвтектоидных температурах. Выше указывалось, что в сплавах Fe—C—Si трехфазное эвтектоидное равновесие имеет место в интервале температур (см. п. 4). Для каждого сплава X существует

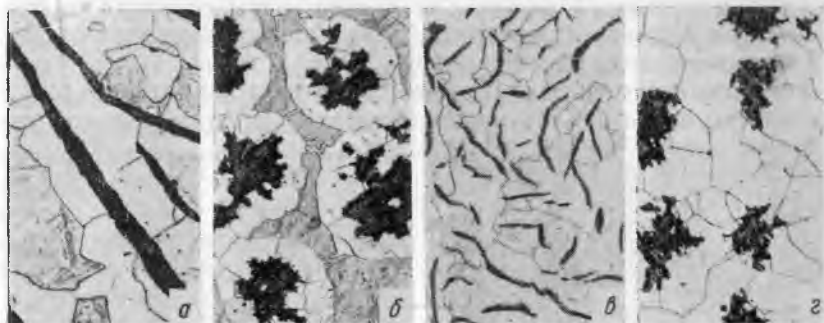


Рис. 267. Начальные стадии эвтектоидного распада (а, б) и конечная структура ферритного серого (а, в) и ковкого (б, г) чугунов. Травление HNO_3 :

а, б — $\times 200$; в — $\times 50$; г — $\times 100$

нит обедняется кремнием и несколько обогащается углеродом. Избыток углерода выделяется в виде графита.

С понижением температуры равновесия состав феррита изменяется по линии $\alpha'P'$ в сторону точки P' , а состав аустенита по линии $\gamma'S'$ в сторону точки S' . Выделяющийся эвтектоидный графит обычно наслаивается на имеющемся графите. При температуре T_2 чугун состоит из аустенита состава s_2 , феррита состава p_2 и графита. По длине перпендикуляров из точки X на коноды треугольника можно судить об относительном количестве сосуществующих фаз. В условиях медленного (ступенчатого) охлаждения эвтектоидное превращение закончится при температуре A_{11}^c (T_1) нижней границы эвтектоидного интервала, при которой конода $p_1\Gamma_1$ феррит — графит пройдет через точку X . Чугун будет состоять из однородного феррита состава p_1 и графита. Последние участки распадающегося аустенита имели состав s_1 .

В случае, если однородный эвтектоидный аустенит распадается на феррит и цементит, фазовые состояния в чугунах области $E\gamma_1U$ (см. рис. 163) описываются конодными треугольниками psU (рис. 269, б). Превращение начнется при температуре ниже A_{12}^M , когда фигуративная точка чугуна X попадает внутрь конодного треугольника psU , и закончится при температуре A_{11}^M , при которой конода феррит — цементит (p_1U) пройдет через точку X .

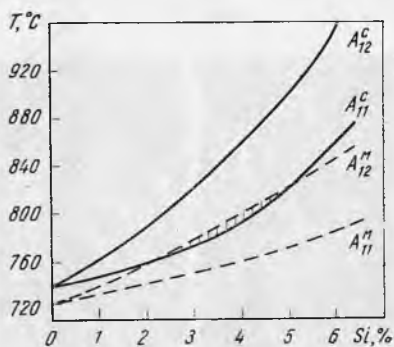


Рис. 268. Зависимость положения эвтектоидного интервала стабильного и метастабильного равновесия от содержания кремния в чугуне

Распад $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$ происходит обычно путем совместного роста пластин феррита и цементита, образуется структурная составляющая, названная перлитом (рис. 270). В белых чугунах весь эвтектоидный аустенит часто превращается в перлит. В серых и ковких чугунах в перлит может превратиться также весь эвтек-

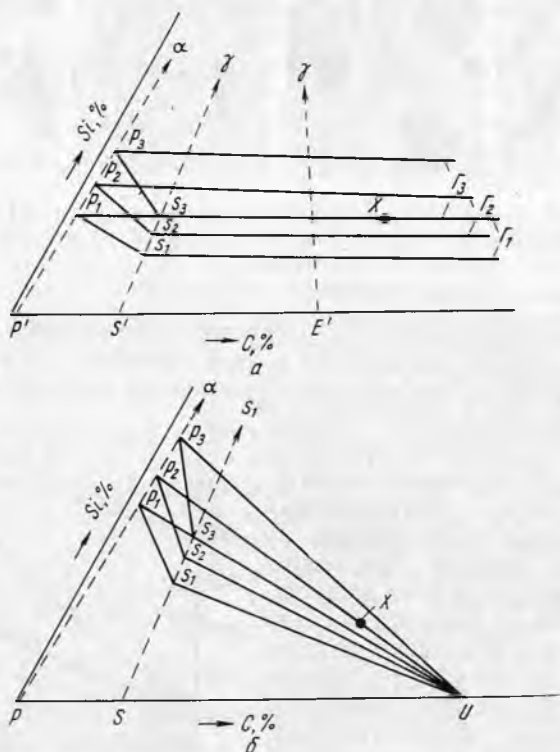


Рис. 269. Конодные треугольники $ps\Gamma$ стабильного (а) и psU метастабильного (б) эвтектоидного равновесия

тоидный аустенит — такой чугун называют перлитным (рис. 271, а, б) — или часть его, а часть распадается на феррит и графит — такой чугун называют перлитно-ферритным (рис. 271, в, г).

Если охлаждение чугуна ниже A_{12}^c идет недостаточно медленно, диффузионные процессы не успевают выравнять состав выделяющихся кристаллов феррита. В феррите создается внутрикристаллическая неоднородность по кремнию: участки ферритного или перлитного зерна (перлитной колонии), возникшие вначале, богаче кремнием, чем образовавшиеся к концу распада, в основном на границах и стыках ферритных зерен или перлитных колоний.

В белых чугунах области $\gamma S_1 K$ при эвтектоидной температуре

состав аустенита определяется точками эвтектоидной линии γS_1 . При переохлаждении этот аустенит распадается на феррит и силикокарбид; часто образуется структурная составляющая, имеющая вид грубопластинчатого перлита. Будем называть ее силикокарбидный перлит в отличие от обычного (цементит-ферритного) перлита. В чугунах с 4—6% Si образуется перлит обоих видов — силикокарбидный и цементитный.

Микроструктурная картина эвтектоидного распада в сером и ковком чугуне зависит от его химического состава, исходной структуры — главным образом формирующейся при эвтектической кристаллизации, однородности аустенита и скорости охлаждения ниже A_1 (или A_{12}). В железоуглеродистом сером чугуне

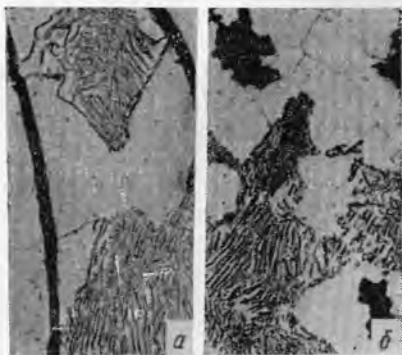


Рис. 270. Перлитная составляющая матрицы серого (а) и ковкого (б) чугунов

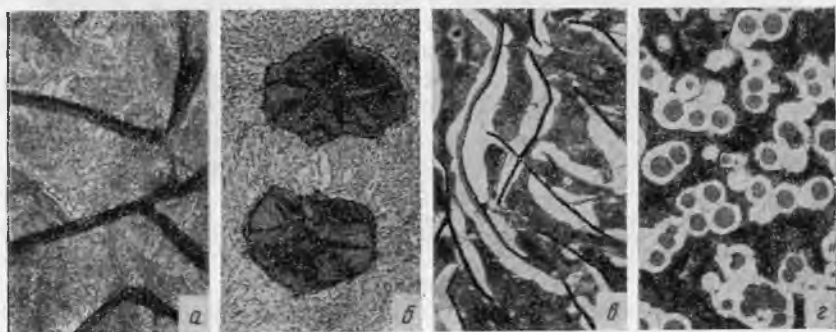


Рис. 271. Перлитные (а, б) и перлитно-ферритные (в, г) чугуны с пластинчатым (а, б) и шаровидным (б, г) графитом. Травление HNO_3 : а, б — $\times 500$; в, г — $\times 100$

X (см. рис. 266), охлажденном до температуры $T_1 < A_1$, эвтектоидный аустенит пересыщен и углеродом и железом, степень пересыщения $\Delta X_C = X_S - X_C$ и $\Delta X_{Fe} = X_s - X_S$ соответственно. Из пересыщенного углеродом аустенита на имеющихся включениях выделяется графит; прилегающий к ним аустенит обедняется углеродом, пересыщение его железом увеличивается, создаются благоприятные условия для образования здесь феррита. Возникшие зародыши быстро растут вдоль графитного включения, образуя вскоре ферритную оболочку (рис. 271, в, г).

В контакте с графитом состав феррита близок к X_D , а с ау-

стенитом — к X_2 . Благодаря создающейся разности концентраций X_2 — X_3 в феррите происходит диффузия углерода от поверхности γ/α к поверхности α/Γ . Около аустенита равновесная концентрация восстанавливается благодаря переходу в феррит углерода из аустенита (при этом новые порции его превращаются в феррит), а около графита — из-за выделения избытка углерода на графите. Оболочка феррита расширяется, а графитные включения растут в результате наслоения на них эвтектоидного графита. При длительной выдержке (при T_1) этот процесс идет до полного распада аустенита на феррит и графит. Образуется ферритная матрица серого или ковкого чугуна (см. рис. 267).

При эвтектоидном распаде аустенита серого или ковкого чугуна новые включения графита обычно не образуются, не образуется и особой $\Phi + \Gamma$ структурной составляющей — графитного эвтектоида; аустенит распадается на грубый конгломерат аномального строения. Сообщение [237], поддержанное и в монографии [19], о якобы наблюдавшемся графитном эвтектоиде в сером чугуне; по-видимому, ошибочно. В описанных в работе [237] условиях опыта около пластин графита могла образоваться ажурная бахрома окислов, которую авторы и приняли за графитный эвтектоид.

Новые включения графита в сером чугуне при графитизации ниже A_{11} можно получить, если чугун предварительно закалить на мартенсит, а затем отжечь при субкритической температуре. Образующиеся при этом в закалочных микротрещинах многочисленные мелкие включения графита не имеют, однако, ничего общего с эвтектоидом.

В ускоренно охлаждающемся сером (ковком) чугуне при эвтектоидной температуре аустенит может иметь состав от $X_{S'}$ до X_S . Ниже A_1' , например при температуре T_2 , возможны эвтектоидные превращения двух видов: $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha + \Pi$. Первое осуществляется около имеющихся включений графита, второе же начинается обычно около образующегося феррита; феррит и цементит выделяются совместно в виде колоний тонкодифференцированного эвтектоида — перлита.

При слабых переохлаждениях аустенита эвтектоидного состава ветви перлитного цементита растут часто на базе цементитной каймы, возникающей на поверхности феррита (рис. 272, а). Образование на ней ответвлений развязывает кооперативный рост феррита и цементита в виде колонии пластинчатого перлита.

При пониженных температурах распада $\gamma \rightarrow \alpha + \Pi$ кооперативный рост может начинаться и вследствие образования выступов на поверхности ферритного кристалла (рис. 272, б) и зарождения цементита в обогащенном углеродом аустените, находящемся между выступами.

В заэвтектоидном аустените формирование перлита начинается обычно на базе образующейся сетки цементита (рис. 273).

Каждая колония перлита, по-видимому, часто состоит из пакета связанных между собой пластин цементита (цементитного скелета), расположенных в ферритной основе (см. рис. 272, б и 273, б).

Доля аустенита, превращающегося в феррит, графит и в перлит, зависит от состава и степени переохлаждения аустенита или



Рис. 272. Начальные стадии образования перлита. Травление HNO_3 , $\times 1000$

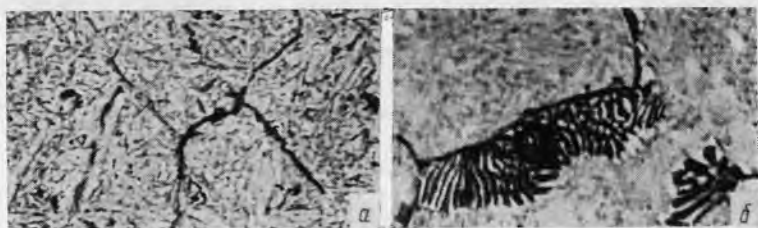


Рис. 273. Сетка заэвтектоидного цементита (а) и начало роста колонии перлита (б). Травление пикратом натрия, $\times 700$

от скорости охлаждения чугуна ниже эвтектоидной температуры A_1^c .

Если в сером чугуне, содержащем кремний и другие примеси, при кристаллизации или вследствие гомогенизации после затвердевания получен химически однородный аустенит, то микроструктурные изменения при эвтектоидном распаде не отличаются от рассмотренных выше для Fe—C чугуна. Однако распад происходит не при постоянной температуре, а в интервале температур $A_{12}^c—A_{11}^c$, $A_{12}^m—A_{11}^m$ или $A_{12}^c—A_{11}^m$. В первом случае получается ферритная матрица, во втором — может быть феррито-перлитная и чисто перлитная и в третьем случае — феррито-перлитная. При ускоренном охлаждении эвтектоидный распад может происходить и при температурах значительно ниже A_{11}^m . В этих условиях обычно весь аустенит превращается в перлит тем более тонкого строения, чем больше переохлаждение.

Для оценки относительного количества перлита в структуре

матрицы серых чугунов ГОСТ 3443—57 предусмотрена десяти-
бальная шкала (табл. 10).

Таблица 10

Классификация чугуна по структуре металлической матрицы

Балл	Обозначения		Площадь занятая перлитом, %
	для крупных и средних отливок (малая скорость охлаждения)	для тонкостенных отливок (повышенная скорость охлаждения)	
1	П	Плс	>98
2	П 95	Плс 95	>90—98
3	П 85	Плс 85	>80—90
4	П 70	Плс 70	>65—80
5	П 60	Плс 60	>55—65
6	П 50	Плс 50	>45—55
7	П 30	Плс 30	>20—45
8	П 15	Плс 15	>10—20
9	П 5	Плс 5	>2—10
10	П 0	П 0	<2

Свойства чугуна зависят не только от доли перлита в матрице, но и от тонкости его строения, а также от величины перлитных колоний, которая обычно уменьшается с увеличением переохлаждения. Тонкость строения перлита, или разветвленность цементитного скелета перлитной колонии можно оценить расстоянием между соседними пластинами цементита при поперечном их разрезе. Межпластиночное расстояние в пределах колонии часто неодинаково, что свидетельствует о нестационарности распада аустенита на феррит и цементит даже при неизменных внешних условиях. Оценка тонкости строения перлита в серых чугунах согласно ГОСТу 3443—57 производится по пятибальной шкале (табл. 11).

Выше показано (см. п. 11), что в сером чугуне, закристаллизовавшемся при обычных условиях охлаждения, наблюдается значительная микронеоднородность аустенита по кремнию. Эта неоднородность сильно влияет на температурный интервал эв-

Таблица 11

Шкала для оценки строения перлита

Балл	Обозначение	Межпластиночное расстояние, мк	Характеристика перлита
1	П 0,2	<0,3	Весьма тонкопластинчатый (сорбитообразный)
2	П 0,5	0,3—0,8	Тонкопластинчатый
3	П 1,0	>0,8—1,3	Мелкопластинчатый
4	П 1,4	>1,3—1,6	Среднепластинчатый
5	П 1,6	>1,6	Крупнопластинчатый

тектоидного превращения аустенита и на происходящие при этом структурные изменения матрицы. При медленном или ступенчатом охлаждении эвтектоидный распад, фиксируемый по появлению феррита, начинается в первую очередь при наиболее высокой температуре в участках наиболее высококремнистого аустенита. В чугунах, содержащих более 2,8—3% С, такими участками являются ветви дендритов первичного аустенита и аустенит в

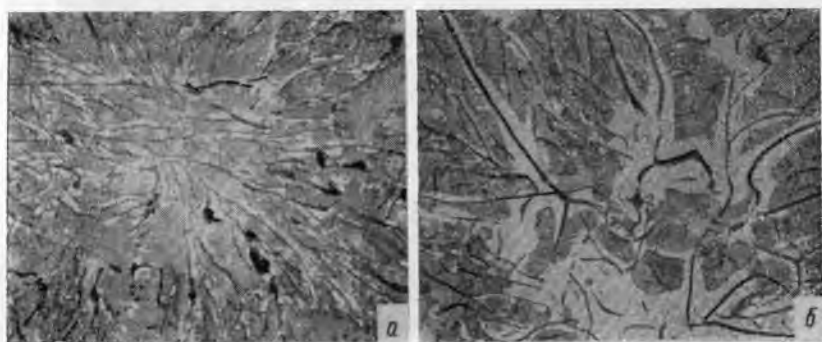


Рис. 274. Начальные стадии эвтектоидного распада аустенита:
а — 800 °С, 30 мин; б — 780 °С, 30 мин. Травление HNO_3 , $\times 50$

центрах эвтектических колоний, особенно около крупных пластин графита (см. рис. 88).

Закалкой чугуна от различных температур в процессе охлаждения небольших отливок удалось зафиксировать различные стадии эвтектоидного распада исходного («первородного») аустенита; применяя закалку образцов, нагревавшихся выше $A_{12}^{\text{с}}$, исследовали и распад вторичного аустенита, образующегося при нагреве чугуна.

В эвтектическом и заэвтектическом чугуне при наиболее высокой температуре (выше $A_{12}^{\text{с}}$) распад первородного аустенита начинается в центральных участках эвтектических колоний около пластин графита (рис. 274, а). Зарождающиеся кристаллы феррита быстро растут вдоль пластины графита и вскоре около нее образуется ферритная оболочка (рис. 274, б). В малокремнистых периферийных участках колоний феррит при этом совсем не появляется и около пластин графита даже при длительных выдержках. С понижением температуры феррит появляется все дальше от центра колонии, по-прежнему, вначале около пластин графита.

В доэвтектических чугунах, содержащих более 2,8—3,0% С, при температурах заметно выше $A_{12}^{\text{с}}$ феррит образуется не только в центральных участках колоний около пластин графита, но и в дендритных ветвях первичного аустенита. Углерод, диффунди-

рующий из высококремнистых ветвей, выделяется в виде графита на имеющихся между ветвями графитных включениях. В чугунах с повышенным содержанием кремния феррит в дендритных ветвях легко образуется и при непрерывном охлаждении отливки (рис. 275, а). Раньше принимали, что это первичный феррит, выделившийся из жидкости. И в настоящее время иногда утверждают, что в чугунах с 3—5% Si [131, 132] или свыше 5% С [19] образуется первичный феррит. Однако эти утверждения не

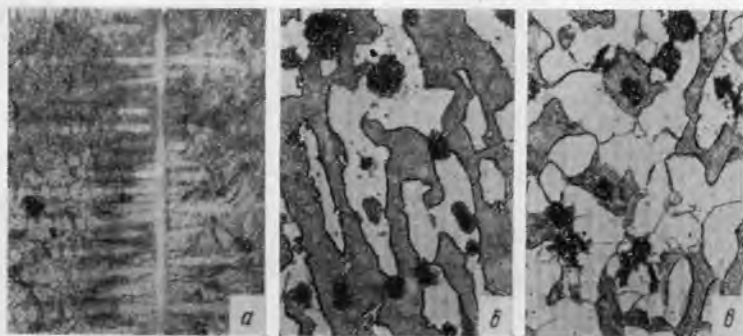


Рис. 275. Феррит в дендритных ветвях серого (а — $\times 50$) и ковкого (б, в — $\times 100$) чугунов. Травление HNO_3 .

подтверждены экспериментально [175] и не соответствуют действительности. Это видно и из диаграмм стабильного (см. рис. 20, а) и метастабильного (см. рис. 28) равновесий Fe—C—Si-сплавов. При содержании $< 5\%$ Si для случая стабильного состояния и $< 8\%$ Si для случая метастабильного состояния в чугунах первичный феррит не образуется ни при каком содержании углерода.

В чугунах, содержащих $< 5\%$ Si, феррит в дендритных ветвях образуется при эвтектоидном распаде благодаря повышенному содержанию в них кремния.

В дендритных ветвях в первую очередь выделяется феррит при эвтектоидном распаде аустенита и в ковком чугуне, а также в высокоуглеродистых чугунах с шаровидным графитом (рис. 275, б). В исходном белом чугуне в дендритных ветвях сконцентрирован почти весь кремний (при хорошо выраженной в них прямой ликвации). В расположенном между ними цементите кремния практически нет, поэтому в аустените, образующемся из него при отжиге, эвтектоидный распад происходит в последнюю очередь, при наиболее низкой температуре (рис. 275, в). Включения графита растут при этом преимущественно в сторону обогащенных кремнием участков аустенита.

В доэвтектических и серых и белых чугунах во время охлаждения после затвердевания углерод диффундирует из дендритных ветвей к эвтектическому графиту или цементиту между ни-

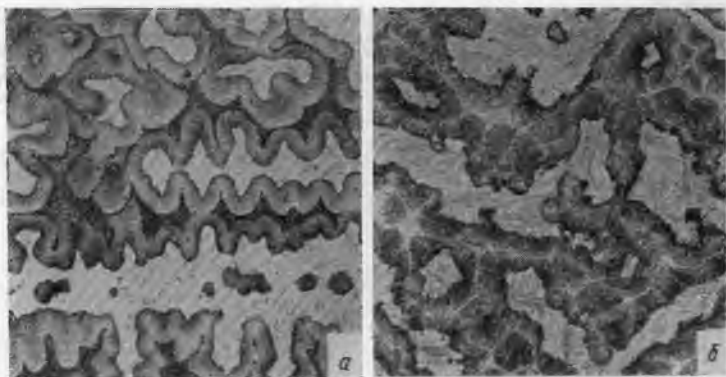


Рис. 276. Перлитно-мартенситная матрица в быстроохлажденном сером (а) и белом (б) чугунах с 1,45% С и 3,4% Si. Травление HNO_3 , $\times 50$

ми. В первую очередь углеродом обедняются периферийные слои ветвей. При повышенной концентрации кремния аустенит в периферийных участках ветвей так быстро обедняется углеродом, что даже при охлаждении отливки в воде он превращается в тонкий перлит, тогда как более высокоуглеродистый (а следовательно, и более устойчивый) аустенит в центрах ветвей превращается в мартенсит (рис. 276).

В малоуглеродистых серых чугунах, в которых при кристаллизации в дендритных ветвях создается прямая ликвация кремния, эвтектоидный распад $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ начинается в графитной эвтектике. Затем феррит образуется в высококремнистых периферийных участках ветвей и постепенно продвигается к их малокремнистым сердцевинам (рис. 277, а). Углерод диффундирует от аустенита к графиту через слой феррита. Когда граница γ/α достигает малокремнистой сердцевины, углерод должен диффундировать из зоны малокремнистого феррита к графиту через слой высококремнистого феррита. Для этого концентрация углерода в феррите около поверхности γ/α должна быть так велика, чтобы активность углерода здесь была выше, чем в слое высококремнистого феррита [319]. Однако это достигается, по-видимому, не всегда. Нередко аустенит в сердцевинах ветвей сохраняется до низких температур и превращается в перлит (рис. 277, б). Такая структура матрицы является типичной для малоуглеродистых чугунов с повышенным содержанием кремния.

Ликвация кремния, а также фосфора существенно влияет на структурные изменения матрицы чугуна и при распаде аустенита в условиях больших переохлаждений или больших скоростей охлаждения. Это влияние связано прежде всего с тем, что, несмотря на то, что кремний повышает температуру начала эвтектоидного распада аустенита, он в то же время повышает устойчивость аустенита, особенно при пониженных температурах. По-

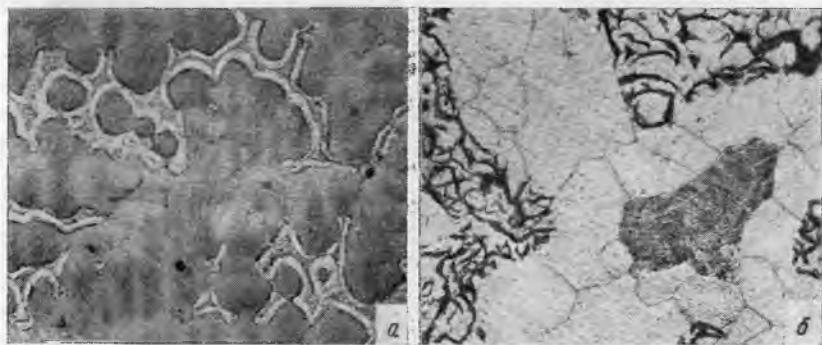


Рис. 277. Начало (*а* — $\times 50$) и конец (*б* — $\times 400$) эвтектоидного распада аустенита в дендритных ветвях малоуглеродистого чугуна. Травление HNO_3

этому при ускоренном охлаждении чугуна или при изотермических выдержках ниже A_1^m распад $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$ начинается не в высококремнистых, а в малокремнистых участках аустенита, прежде всего на периферии эвтектических колоний. Этому способствует и повышенная концентрация здесь фосфора, особенно около фосфидной эвтектики. Фосфор, хотя и значительно слабее, чем кремний, повышает эвтектоидную температуру и (в отличие от кремния) способствует перлитному распаду аустенита. Поэтому при относительно низких температурах перлитный распад начинается на периферии эвтектических колоний около фосфидной эвтектики (рис. 278, *а*). Затем он распространяется по всей периферии колонии и постепенно приближается к центру.

В случае сильной ликвации кремния в центре колонии при этом может начаться распад $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$; феррит, как обычно, выделяется вдоль пластин графита. Если в этот момент произвести закалку чугуна, образуется структура, показанная на рис. 278, *б*. На периферии колонии матрица перлитная, в середине — мартенситная, а в центре около пластин графита наблюдается ферритная оболочка. При других соотношениях степени ликвации и степени переохлаждения феррит в центре колонии может и не выделяться до конца перлитного распада. Иногда в ускоренно охлажденных отливках из чугуна с повышенным содержанием кремния аустенит в центральных участках эвтектических колоний настолько сильно переохлаждается, что превращается в мартенсит, а остальная матрица — в тонкий перлит (рис. 278, *в*).

Основная особенность структурных изменений при эвтектоидном распаде $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ вторичного аустенита, полученного после повторного нагрева чугуна до высокой температуры, состоит в том, что феррит выделяется не только около графита, но и по границам образовавшихся при нагреве зерен аустенита [179, 265]. Феррит появляется вначале почти по всему сечению эвтектической колонии и только при дальнейшем распаде его количество

в центре колонии растет значительно быстрее, чем на периферии. Эти особенности распада связаны с дополнительным перераспределением кремния в процессе аустенитизации чугуна (см. п. 27).

Особый вид эвтектоидного превращения наблюдается в чугунах, содержащих более 3,5—4,0% Si. В них, кроме распада $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ или $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$, происходит и распад аустенита на феррит и силикокарбид $\gamma \rightarrow \alpha + \text{СК}$. При этом распаде фазы легко разделяются: силикокарбид наслаивается на заэвтектодный или

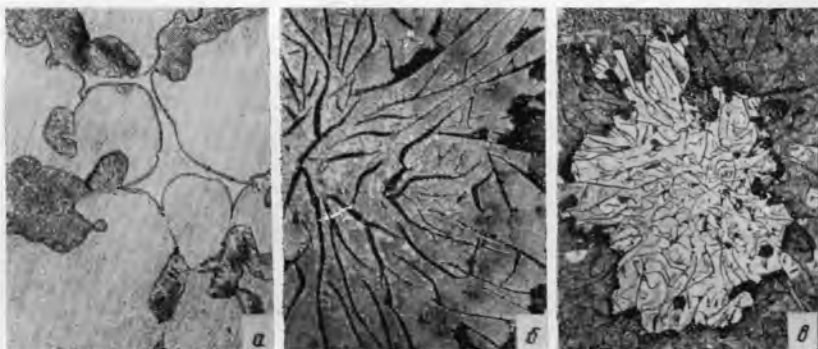


Рис. 278. Структура матрицы на начальных этапах перлитного распада на границах колоний (а — $\times 300$) и в конце распада в центре колонии (б, в — $\times 50$)

эвтектический карбид и образуется абнормальная структура (см. рис. 231, 233).

В крупных дендритных ветвях (обычно в малоуглеродистых чугунах) формируется и самостоятельная структурная составляющая — силикокарбидный перлит, по виду подобный обычному грубому перлиту (рис. 279, а). При наиболее высокой температуре эвтектоидный распад начинается в наиболее высококремнистых участках — на периферии дендритных ветвей — с совместного выделения феррита и силикокарбида. В малокремнистых сердцевинах ветвей при наиболее низких температурах образуется цементитный перлит (рис. 279, б). Силикокарбидный и цементитный перлиты заметно отличаются межпластиночным расстоянием. Микроскопически они легко различаются после теплового травления: первый остается светлым, а второй темнеет благодаря тому, что цементит окрашивается в темно-коричневый цвет. С увеличением содержания кремния количество цементитного перлита уменьшается, а силикокарбидного увеличивается. При $\sim 5\%$ Si образуется еще перлит обоих видов, но дендритный характер их расположения уже не выявляется. В чугунах с 6,0—6,5% Si и более образуется только силикокарбидный перлит или при больших скоростях охлаждения происходит абнормальный эвтектоидный распад $A \rightarrow \Phi + \text{СК}$.

Кинетика эвтектоидного распада аустенита в серых и ковких чугунах может быть описана при помощи диаграмм изотермических превращений. При исследовании получены три вида кинетических диаграмм [51, 36, 40, 328—330].

Изотермический распад аустенита, переохлажденного до температур ниже A_{12}^e (рис. 280, а), начинается с выделения графита. Оно происходит на поверхности имеющегося исходного графита безынкубационно. Затем через некоторое время, уменьшающееся

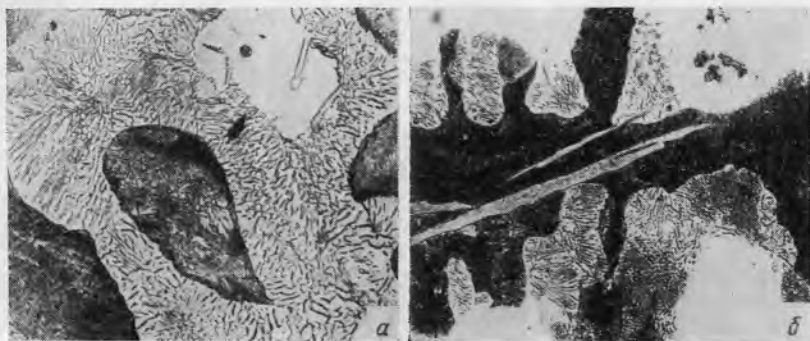


Рис. 279. Силикокарбидный и цементитный перлит в Fe—C—Si-сплавах с 4% Si (а) и 5,0% Si (б):

а — $\times 400$, травление HNO_3 , б — $\times 200$, тепловое травление

с увеличением переохлаждения, появляется феррит (линия ДО). Начало выделения цементита из аустенита эвтектоидного состава характеризуется линией ЕМ. Температуру T_m можно назвать цементитной границей метастабильности аустенита — выше нее цементит в переохлажденном аустените не образуется. Линией ИР показано время, необходимое для окончания эвтектоидного превращения. Температура T_p является границей, начиная с которой возможен полный распад аустенита. Выше T_p часть аустенита остается непревращенной. В рассматриваемых диаграммах первого вида T_p лежит выше T_m . Линия БН — время, необходимое для завершения графитизации эвтектоидного карбида.

Рассмотрим кинетику превращения в серых и ковких чугунах при температурах T_1 , T_2 и T_3 .

При температуре T_1 , лежащей между T_0 и T_p , распад переохлажденного эвтектоидного аустенита начинается безынкубационно с выделения графита на имеющихся графитных включениях. С момента a наряду с графитом выделяется и эвтектоидный феррит. В течение некоторого времени происходит распад $\gamma \rightarrow a + G$. При T_1 он до конца не идет; после того как аустенит и феррит приобретут равновесные для T_1 составы, они стабильно сосуществуют с графитом.

При температуре T_2 , лежащей между T_p и T_m , распад аусте-

нита также начинается с безынкубационного выделения графита. В момент *б* начинается выделение и феррита. От *б* до *в* происходит эвтектонидное превращение $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$, завершающееся в момент *в* полным распадом аустенита. Таким образом, если $T_p > T_m$, ферритизация матрицы в интервале $T_p - T_m$ возможна путем прямого распада аустенита на графит и феррит.

При температуре T_3 , лежащей ниже T_m , эвтектонидный распад усложняется. До момента *г* происходит выделение графита. От *г* до *д* он выделяется одновременно с ферритом. В момент *д* на границе с ферритом из аустенита начинает выделяться и карбид. С этого момента аустенит распадается двумя путями: $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$. К моменту *е* эвтектонидные реакции приводят к полному распаду аустенита. В результате матрица серых и ковких чугунов приобретает феррито-перлитную структуру. Доля пер-

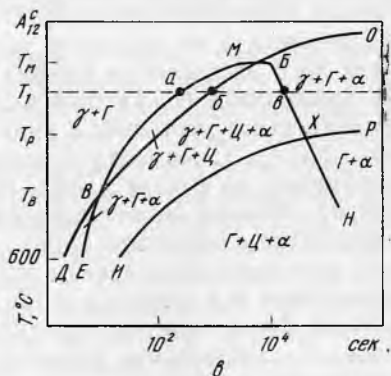
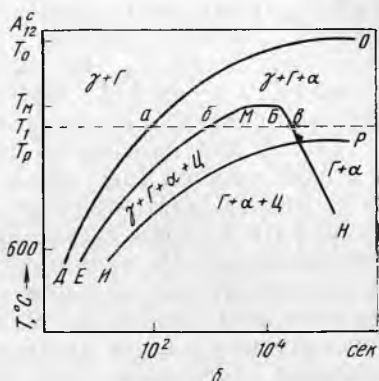
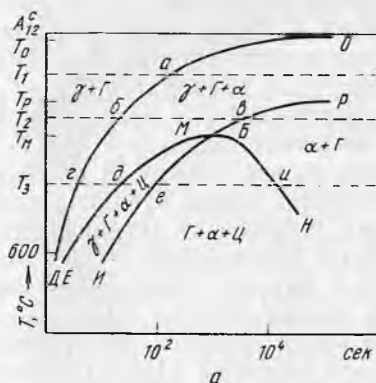


Рис. 280. Кинетические диаграммы трех видов:
а — первого; б — второго;
в — третьего

лита растет с увеличением переохлаждения и матрица может оказаться чисто перлитной.

Если в чугуне образовался перлит, возможны процессы сфероидизации, коалесценции и графитизации эвтектонидного цемента. При субкритических температурах пластины перлитного цемента делятся на части, которые сфероидизируются и графитизируются. В момент *и* графитизация завершается и матрица становится ферритной. При температурах ниже T_m , следовательно, феррит образуется не только в результате эвтектонидного превращения $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$, но и путем распада $\text{Ц} \rightarrow \alpha + \Gamma$.

Второй вид диаграммы изотермических превращений эвтектоидного аустенита характерен тем, что $T_m > T_p$ (рис. 280, б). К повышению цементитной границы метастабильности аустенита могут привести, прежде всего, добавки элементов, например хрома, затрудняющих графитообразование и стабилизирующих цементит. Как видно из диаграммы 280, б, в этом случае полный распад аустенита невозможен лишь путем реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$. При температурах выше T_m часть аустенита остается в равновесии с ферритом и графитом. Превращения при температурах между T_m и T_p также могут привести лишь к трехфазному равновесию $\gamma + \alpha + \Gamma$. Полного распада аустенита можно добиться при температурах ниже T_p , но здесь он происходит двумя путями: $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$. Завершение ферритизации матрицы обязательно связано с графитизацией перлитного цементита.

Третий вид диаграммы изотермических превращений серых и ковких чугунов (рис. 280, в) получен при исследовании распада аустенита заэвтектоидного состава. Если выделение вторичного графита в сером чугуне прервать при температурах, заметно превышающих A_1^c , например при T_3 (см. рис. 225), быстрым охлаждением чугуна до температур ниже эвтектоидной, то ход изотермического распада аустенита состава X_8 будет иным, чем для рассмотренного выше аустенита эвтектоидного состава $X_{S'}$. Это различие обусловлено тем, что в интервале температур $T_m - T_8$ линия начала выделения цементита располагается левее линии начала выделения феррита. В этом интервале, например, при T_1 , до момента a из аустенита выделяется только графит. В период от a до b выделяются графит и цементит. Графит наслаивается на имеющихся графитных включениях, а цементит (вторичный) выделяется в аустените в виде пластин и пограничной сетки (см. рис. 226, б). С момента b появляется и феррит. Зарождаясь на цементите, он растет с ним, образуя колонии перлита (см. рис. 273, б). Феррит может выделяться и около графита, не будучи связанным с перлитом, однако его доля невелика. При дальнейшей выдержке вторичный и перлитный цементит могут сфероидизироваться и к моменту $в$ полностью графитизироваться. В конечном счете при температуре T_1 устанавливается равновесие $\alpha + \gamma + \Gamma$. Завершение распада аустенита возможно только при температурах ниже T_p .

При температурах ниже T_8 феррит появляется в аустените раньше цементита и ход превращений становится таким же, каким он был в чугунах, характеризующихся диаграммами первого и второго вида.

Вид диаграммы превращения в значительной мере определяется содержанием кремния. Если концентрацию кремния снижать, реакция $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ затрудняется, и это облегчает получение диаграмм второго типа (рис. 280, б). Увеличение содержания кремния эту реакцию развязывает, повышает и расширяет температурный интервал, в котором она происходит без реакции

$\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$. Карбидная граница метастабильности аустенита (T_m) повышается гораздо слабее. Чем больше кремния, тем сильнее смещаются влево линии начала выделения феррита, а также линии завершения распада аустенита и карбида. Линии начала выделения карбида смещаются мало.

Вид диаграммы зависит и от равномерности распределения кремния в аустените. В работе [61] при неоднородном распределении кремния в матрице получена диаграмма второго типа, а после гомогенизации — диаграмма первого типа.

Большое значение при распаде аустенита серых и ковких чугунов имеет их предыстория. Например аустенит, полученный нагревом охлажденных до комнатной температуры отливок из серого чугуна, обнаруживает меньшую устойчивость при субкритических температурах, чем кристаллизовавшийся при затвердевании отливки первородный аустенит. Время, требующееся для реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$, инкубационный период выделения карбидов и время завершения их графитизации значительно больше для первородного аустенита. Меньшей устойчивостью обладает и аустенит ковких чугунов, полученный при повторном нагреве, в сравнении с аустенитом, имевшимся в них во время первой стадии графитизации.

Если отливки охлаждать и нагревать многократно, то устойчивость аустенита при эвтектоидном распаде продолжает снижаться, хотя и не так интенсивно, как при первом цикле охлаждения и нагрева.

Ускорение эвтектоидного распада $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ связано, по-видимому, с образованием при растворении графита во время аустенитизации микронесплошностей и со слабым науглероживанием аустенита при нагреве (см. п. 27). Самодиффузионное заращивание пор происходит медленнее, чем растворение графита [8], они остаются в аустените и облегчают выделение графита при последующем эвтектоидном распаде. Повышение равновесной концентрации вакансий из-за пористости матрицы ускоряет также самодиффузионные и диффузионные процессы, с которыми связаны эвтектоидное превращение, сфероидизация, коалесценция и графитизация перлитного цемента. Накапливающиеся в аустените при фазовых переходах дефекты типа дислокаций, субграниц и границ облегчают и зарождение феррита и карбида при эвтектоидном превращении. Многократное повторение охлаждений и нагревов еще больше уменьшает по этим же причинам устойчивость аустенита по сравнению с первородным, не испытывавшим превращений в твердом состоянии.

При эвтектоидном распаде первородного и вторичного аустенита, содержащего заэвтектоидный цементит, различие устойчивости связано и с изменением вида и дисперсности цемента, что показано ниже на примере белого чугуна. Разная устойчивость обусловлена, по-видимому, и различием распре-

деления примесей в матрице. Этот фактор, однако, исследован мало.

Предварительные обработки отливок, способствующие выделению графита, облегчают выделение феррита и ускоряют, в целом, эвтектоидную реакцию $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$. Скорость ее и полнота растут также с увеличением числа и разветвленности исходных графитных включений. В связи с этим на ход эвтектоидного распада $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ косвенно влияют и условия приготовления (модифицирование, вакуумирование, продувка газами и др.), если они изменяют число и разветвленность формирующихся в отливках включений первичного, эвтектического и вторичного графита [151, 199, 497].

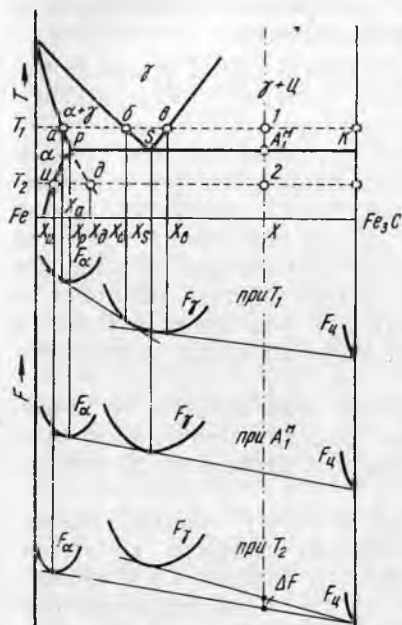


Рис. 281. Участок диаграммы состояния Fe—C-сплавов и кривые свободных энергий

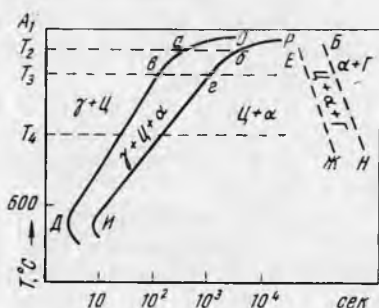


Рис. 282. Кинетическая диаграмма эвтектоидного распада устениа белого чугуна

Белые Fe—C-чугуны после медленного охлаждения до температуры A_1^m состоят из цементита и аустенита эвтектоидного состава X_s (рис. 281). Если при температурах выше эвтектоидной, например T_1 , в чугуне состава X сосуществуют в метастабильном равновесии аустенит состава X_b и цементит, то при температурах A_1^m возможно эвтектоидное равновесие $\alpha_{X_p} + \gamma_{X_s} + \Gamma$. Кривые свободных энергий этих фаз имеют общую касательную. Однако охлаждения белого чугуна до эвтектоидной температуры недостаточно для появления феррита. Переход $\gamma \rightarrow \alpha$ становится термодинамически возможным при охлаждении чугуна до субкритических температур. Если охладить чугун до температуры T_2 , распад $\gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ приведет к выигрышу свободной энергии ΔF и, следовательно, появляется движущая сила перехода чугуна из аустенито-цементитного в метастабиль-

ное, но более устойчивое феррито-цементитное состояние. Еще большее снижение свободной энергии чугуна произойдет при переходе в феррито-графитное состояние. Однако графитизация белых чугунов, обычно с низкой концентрацией кремния, при субкритических температурах требует больших выдержек.

Рассмотрим ход превращений в белых чугунах при температурах от A_{II}^M до $\sim 600^\circ\text{C}$. Для этих температур вид диаграмм изотермического распада аустенита эвтектоидного и заэвтектоидного состава одинаков (рис. 282). Линия начала выделения цементита совпадает с осью ординат (выделяясь из переохлажденного аустенита безынкубационно, он наслаивается на имею-

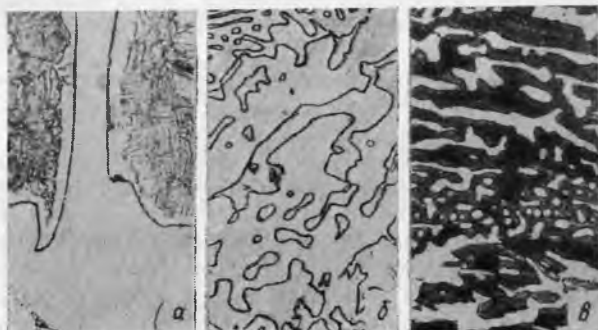


Рис. 283. Структуры белого чугуна, образующиеся при эвтектоидном распаде:

а, б — травление HNO_3 ; в — пикратом натрия, $\times 500$

щихся кристаллах цементита). Линия $ДО$ характеризует начало выделения феррита; инкубационный период этого процесса уменьшается с переохлаждением. Линия $ИР$ характеризует время, требующееся для полного распада аустенита; оно также уменьшается с понижением температуры до 600°C . Линиями $ЕЖ$ и $БН$ показано время начала и конца графитизации белого чугуна при субкритических температурах.

Хотя характер фазовых превращений в белом чугуне при температурах от A_{II}^M до 600°C не изменяется, морфология продуктов распада $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$ различна. При небольших переохлаждениях ($T_2 > 700^\circ\text{C}$) при распаде аустенита эвтектоидного состава до момента a выделяется лишь цементит; он наслаивается на имеющемся и микроскопически не отличим. В момент a зарождается феррит; он начинает выделяться на поверхности цементита и отделяет большую ее часть от аустенита (рис. 283, а). При рассматриваемых малых переохлаждениях дальнейший распад $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$, длящийся от a до $б$, может происходить без образования новых кристаллов цементита. Выделяющийся эвтектоидный цементит наслаивается на имеющемся, а феррит продолжает расти в глубь ветвей первичного



Рис. 284. Вид заэвтектоидного цементита в белых чугунах. Травление пикратом натрия, $\times 500$

и ледебуритного аустенита. При этом перлит не образуется и реакция $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$ приводит к получению грубого конгломерата цементита и феррита (рис. 283, б, в). Такое развитие эвтектоидного распада называют абнормальным, а получающуюся структуру — абнормальной. При ее формировании важную роль играет диффузия углерода от аустенита к цементиту, через феррит. Движущей силой диффузионного переноса является перепад концентраций (точнее активностей) углерода в ферритном слое. У цементита феррит имеет содержание углерода, близкое к X_{α} , а у аустенита — близкое к X_{δ} . Точка δ находится путем экстраполяции линии равновесия GP до изотермы T_2 (см. рис. 281).

Из сопоставления концентраций X_{δ} и X_{α} следует, что углерод будет переноситься в феррите от поверхности Φ/A к $\Phi/\text{Ц}$. При этом у поверхности $\Phi/\text{Ц}$ из пересыщенного углеродом феррита выделяется цементит, а аустенит, обедняясь углеродом (в результате диффузии в феррит), трансформируется в феррит. Эти процессы заканчиваются в момент б, когда израсходуется весь аустенит. Абнормальный эвтектоидный распад аустенита в белых чугунах легко происходит до конца в тонких веточках ледебуритного аустенита, в которых диффузионные пути углерода невелики. В ветвях первичного аустенита это возможно лишь в медленно охлаждающихся (ниже A_1) отливках.

При распаде аустенита заэвтектоидного состава выделяется заэвтектоидный цементит. Он может выделяться не только на исходном карбиде, но и в виде сетки (рис. 284, а), видманштеттовых пластин (рис. 284, б) и скоплений мелких равноосных зерен (рис. 284, в). При выделении и после него заэвтектоидный цементит может сфероидизироваться и коалесцировать. В момент а (рис. 282), когда начинается распад $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$, феррит

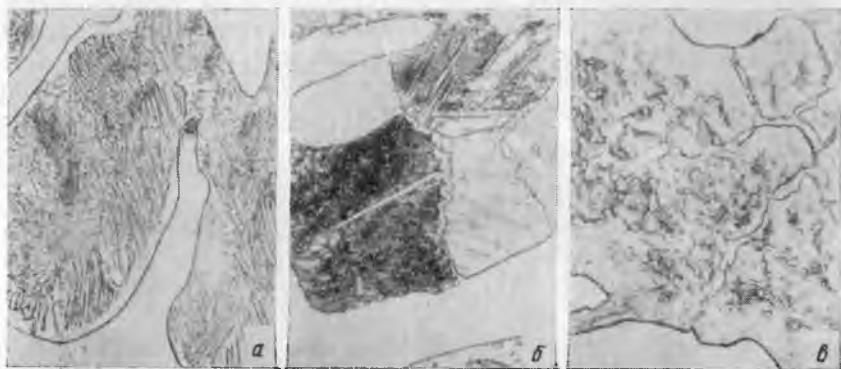


Рис. 285. Строение продуктов распада аустенита белого чугуна. Травление HNO_3 , $\times 500$

появляется не только у исходного цементита, но и у проэвтектоидного. При очень малых переохлаждениях распад аустенита на феррит и цементит может завершиться без образования перлита.

При увеличении переохлаждения, например до T_3 , аустенит распадается следующим образом: частично он переходит в грубый $\text{Ц} + \text{Ф}$ конгломерат, а частично в перлит. При этой температуре до момента *в* из аустенита эвтектоидного состава выделяется цементит, наслаивающийся на исходном; в момент *б* появляется феррит, растущий в виде каймы у цементита, а затем происходит кооперативный рост феррита и цементита в виде колоний пластинчатого перлита (рис. 285, *а*). В момент *г*, когда исчезает аустенит, колонии повсеместно срастаются; окончательная структура белого чугуна в этом случае сочетает результаты абнормального (ферритная кайма у цементита) и нормального (перлит) эвтектоидного распада. Доля аустенита, испытывающего абнормальный и нормальный распады, может сильно варьироваться с изменением температуры, толщины ветвей аустенита, кривизны поверхности исходных карбидов, степени неоднородности распределения примесей в аустените. Добавки хрома и марганца ослабляют абнормальность структуры. Добавки кремния усиливают ее.

При дальнейшей выдержке белых чугунов при температуре T_3 пластины перлитного цементита делятся на части, они сфероидизируются и коалесцируют. По мере наслоения эвтектоидного цементита на исходном ферритный ободок утолщается, степень абнормальности структуры увеличивается.

Очень неоднородна структура продуктов распада эвтектоидного аустенита, в котором выделения проэвтектоидного цементита разной формы (рис. 285, *б*). Там, где имеются скопления мелких зерен цементита, реакция $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$ происходит с образованием абнормальной структуры (рис. 285, *в*).

Аустенит, проросший видманштеттными пластинами цемента, может распасться с образованием перлита (если пластин мало) и без образования перлита (если пластин много).

При увеличении переохлаждения до T_4 и ниже перлитное превращение испытывает все большая часть аустенита и при-

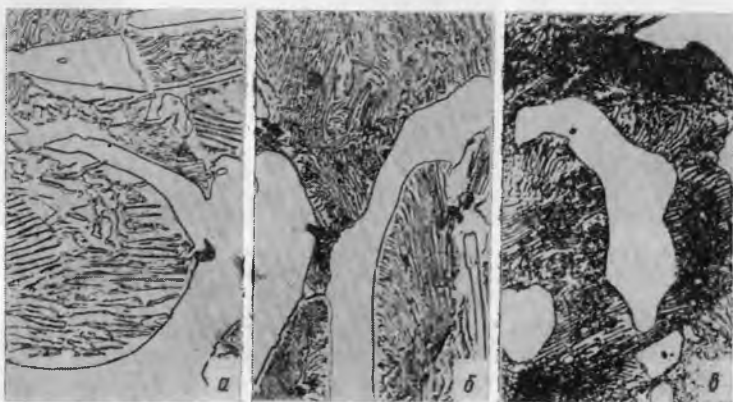


Рис. 286. Изменение структуры перлита белого чугуна с увеличением переохлаждения. Травление HNO_3 , $\times 500$

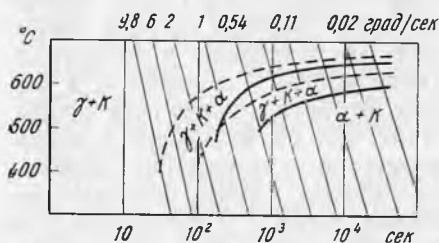


Рис. 287. Термокинетические диаграммы распада аустенита белого чугуна, содержащего 3,08% С; 0,98% Cr и 1,02% Ni

наки абнормальности ослабевают. При этом увеличивается число и тонкость строения колоний перлита (рис. 286, а—в).

Аналогичные морфологические изменения продуктов реакции $\gamma \rightarrow \alpha + \chi$ происходят в белых чугунах и при непрерывном охлаждении с увеличением скорости охлаждения.

Так же как в серых и ковких чугунах, ход эвтектоидного превращения в белых чугунах зависит от предыстории. Например, устойчивость первородного аустенита при эвтектоидном распаде больше, чем вторичного аустенита. Это выявляется при изотермических превращениях (линии начала выделения феррита и конца перлитного превращения первородного аустенита располагаются правее, чем для вторичного) и при непрерывном охлаждении. В качестве примера на рис. 287 приведены термокинетические диаграммы для первородного (сплошные линии) и вторичного (пунктирные линии) аустенита низколеги-

рованного Ст—Ni белого чугуна, охлаждавшегося с разной скоростью от 900 °С.

Разную устойчивость аустенита можно объяснить прежде всего различием исходной структуры этих чугунов при 900 °С. Во вторичном аустените заэвтектоидный карбид значительно дисперснее (рис. 288, а), чем в первородном (рис. 288, б). Важ-



Рис. 288. Строение белого чугуна с вторичным (а) и первородным (б) аустенитом. Травление пикратом натрия, $\times 400$

ную роль в ускорении эвтектоидного распада вторичного аустенита играет и повышенная концентрация дефектов, накапливающихся при предварительных $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Ц}$ и $\text{Ц} + \alpha \rightarrow \gamma$ превращениях, которых не испытывал первородный аустенит.

25. БЕЙНИТНОЕ И МАРТЕНСИТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АУСТЕНИТА

В основе структурных изменений металлической матрицы чугуна, охлажденного до субкритических температур, лежит полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$. Оно может происходить диффузионно и бездиффузионно. Рассмотренный выше эвтектоидный распад аустенита является диффузионным превращением. Зародившийся кристалл феррита растет путем индивидуальных актов присоединения к нему атомов железа, переходящих через границу раздела A/Φ . Этот переход совершается диффузионным путем и участвующие в нем атомы должны обладать повышенной энергией, близкой к энергии активации самодиффузии. Такая перестройка решетки происходит с большой скоростью лишь при относительно малых переохлаждениях ниже A_1 , при которых число активирующихся атомов велико. В этих условиях легко происходит и диффузионное перераспределение углерода между образующимися фазами. Из высокоуглеродистого аустенита образуется почти безуглеродистый феррит и карбиды.

Возможен и другой — бездиффузионный механизм превращения аустенита, называемый мартенситным. Представления о мартенситных превращениях в сплавах формировались на основе прежде всего работ Г. В. Курдюмова и его сотрудников [154, 287]. Согласно полученным ими данным, мартенситное превращение состоит в закономерной перестройке решетки, во время которой происходят кооперативные смещения атомов на расстояния меньше межатомных. В этом случае нормальная межфазовая граница не образуется, а существует когерентная

связь между фазами, т. е. припасовка их решеток. Кооперативные перемещения, в которые вовлечены целые атомные слои, происходят в определенных направлениях и мартенсит оказывается закономерно ориентированным по отношению к аустениту: $(011) M \parallel (111) A$ и $[111] M \parallel [110] A$.

Кристаллогеометрическая картина атомных перемещений при мартенситном превращении может быть связана с существованием на поверхности раздела фаз регулярных рядов криволинейных дислокаций с преобладанием винтовой составляющей [341, 143]. Взаимосвязанность и упорядоченность атомных перемещений обуславливают возможность мартенситного превращения при низких температурах. Суммирование многочисленных перемещений приводит к макроскопическому сдвигу, внешним проявлением которого служит образование рельефа на поверхности образца. Сдвиговый характер перестройки решетки обуславливает нарастание упругих деформаций в процессе мартенситного превращения. Возникающие напряжения играют существенную роль в кинетике превращения и определяют многие его особенности.

Если чугун с аустенито-графитной или аустенито-карбидной структурой переохладить до температур ниже области перлитного превращения ($< 550^\circ\text{C}$), перекристаллизация $\gamma \rightarrow \alpha$ происходит бездиффузионным путем и формируются бейнитные и мартенситные структуры. Диффузионное перераспределение углерода с увеличением переохлаждения все больше ограничивается и может быть полностью задержано при низких температурах. Наблюдение образования этих структур облегчено в легированных чугунах, аустенит которых обладает большей устойчивостью и легче переохлаждается. В практике чугунолитейного производства торможение эвтектоидного распада и получение бейнитных и мартенситных структур обычно и осуществляется в отливках из модифицированных и легированных чугунов. Рассмотрим серый модифицированный чугун с повышенным содержанием кремния (3,40% C; 2,85% Si; 0,41% Mn; 0,063% Mg) и белый никелевый чугун (2,85% C, 0,37% Si; 4,56% Ni).

Диаграммы изотермического превращения аустенита этих чугунов показаны на рис. 289 [39, 146]. На обеих диаграммах можно выделить температурные области эвтектоидного, бейнитного (промежуточного) и мартенситного превращения. Область бейнитного превращения включает интервал температур повышенной устойчивости аустенита (наличие бейнитной «впадины», видимой на обеих диаграммах) и нижний интервал малой устойчивости аустенита (бейнитный выступ, ограниченный снизу изотермой начала мартенситного превращения M_n , 180°C в первом и 120°C — во втором чугуне).

Микроскопическая картина бейнитного превращения в обоих чугунах сходна. В белом никелевом чугуне (рис. 289, б) при

температурах бейнитной впадины (455—355 °С) структурные изменения начинаются с выделения пробейнитного карбида. Он обнаруживается в виде сетки по границам зерен и субзерен и в виде тонких видманштеттовых пластин и дисперсных включений в зонах аустенита с повышенной концентрацией дефектов. Аустенито-карбидная структура сохраняется при этих температурах длительное время. Количество выделяющегося карбида уменьшается с понижением температуры. В низколегированных

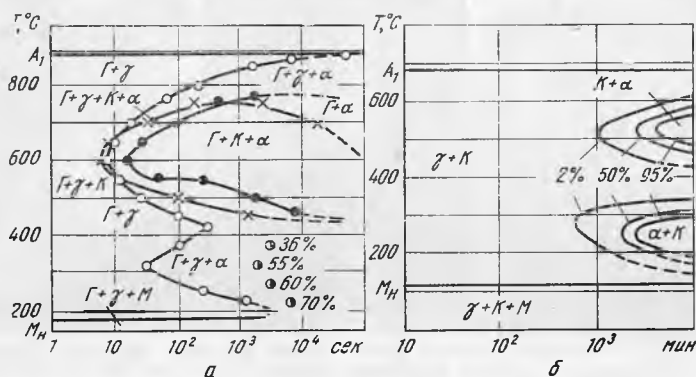


Рис. 289. Диаграммы распада аустенита в сером магниевом (а) и белом никелевом (б) чугунах

чугунах вслед за выделением пробейнитного карбида начинается образование α -фазы. Обычно она выделяется возле карбидной сетки, в связи с чем структура приобретает абнормальный характер [39]. Количество α -фазы остается малым и при длительных выдержках.

При переохлаждениях, соответствующих верхней части бейнитного выступа, картина формирования структуры изменяется: пробейнитный карбид не выделяется, превращение начинается с возникновения кристаллов α -фазы. Они имеют вид мелких светлотравящихся равноосных участков внутри дендритных ветвей аустенита (рис. 290, а). С увеличением выдержки их количество увеличивается. Располагаясь в виде цепочек, они образуют пластины верхнего бейнита (рис. 290, б), травимось которых постепенно повышается из-за потемнения мест сочленения. Возможно, что цепочки выделений α -фазы являются сечениями ответвлений одного кристалла. В чугунах, закаленном после изотермической выдержки в верхнебейнитном температурном интервале, участки со структурой верхнего бейнита трудно отличить от мартенсита, образующегося при закалке. Это можно отличить использованием поляризованного света [64]. Благодаря ложной оптической анизотропии, обусловленной высокодисперсным строением бейнитных пластин, они хорошо выявляются на фоне темных участков мартенсита, оста-

точного аустенита и карбида — оптически изотропных фаз (рис. 291). Как видно, даже длительная выдержка при 350 °С обеспечивает превращение лишь незначительной части аустенита.

С понижением температуры превращение ускоряется. Пластинчатая форма бейнита становится преобладающей, уже первые микроскопически определяемые выделения имеют вид тон-

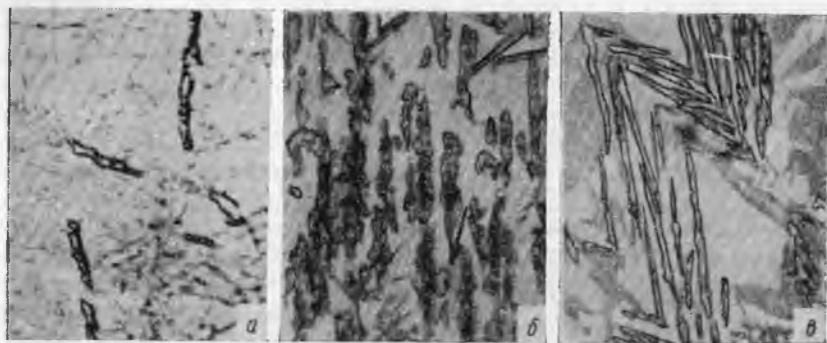


Рис. 290. Различные стадии роста пачек верхнего бейнита. Травление HNO_3 , $\times 1500$

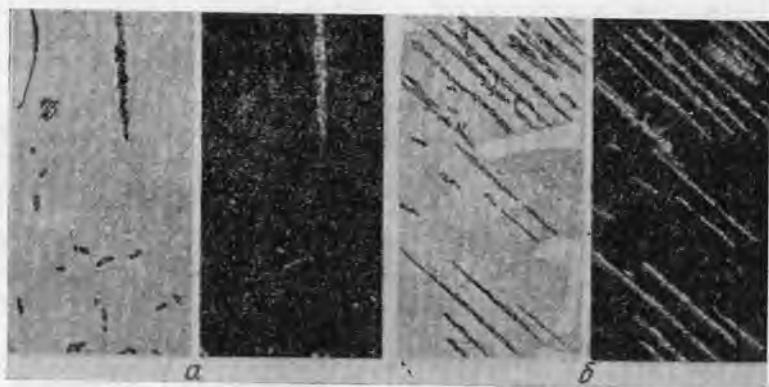


Рис. 291. Образование верхнего бейнита при 350 °С при выдержке: а — 9 ч; б — 90 ч. Травление HNO_3 , скрещенные николи (правые снимки), $\times 500$

ких пластин (см. рис. 290, в). При больших увеличениях, однако, видно, что они также состоят из сочлененных зерен. С увеличением выдержки количество бейнита растет. Образуются пачки пластин верхнего бейнита (рис. 292, а). Сердцевины крупных пачек травятся темнее, чем периферийные участки. Светлыми остаются и отдельные пластины бейнита, состоящие из цепочек зерен (показано стрелкой на рис. 292, а). Это послужило причиной возникновения термина «резаная солома», который часто применяют при описании верхнего бейнита. С увеличением вы-

держки растет число и ширина бейнитных пачек; в рассматриваемом чугуна за 30 ч при 300 °С половина аустенита превратилась в верхний бейнит.

С дальнейшим понижением температуры превращение ускоряется, хотя инкубационный период зарождения бейнита и несколько увеличивается (см. рис. 289, б). При этом в структуре наблюдается постепенный переход от верхнего к нижне-



Рис. 292. Пачки верхнего (а, выдержка при 300 °С) и нижнего (б — выдержка при 250 °С) бейнита. Травление HNO_3 , $\times 1500$

му бейниту. Принципиальные морфологические различия в этих структурах при микроисследовании не выявляются — по-видимому, они и не существуют, вопреки предположениям, высказанным некоторыми исследователями [458]. Об отсутствии таких различий говорит и постепенное изменение физических свойств сталей при изменении их структуры от верхнего до нижнего бейнита [349].

Нижний бейнит формируется в виде пачек тонких параллельных пластин, отличающихся более ровными очертаниями и большей (по сравнению с верхним бейнитом) травимостью (рис. 292, б). Из-за игольчатой формы сечений нижний бейнит обычно трудно отличить от мартенсита закалки, однако при слабом травлении микрошлифа пикриновой кислотой пачки нижнего бейнита быстрее, чем мартенсит, приобретают темную окраску (рис. 292, б, мартенсит показан стрелкой). Легче различаются нижний бейнит и мартенсит при микроанализе с применением поляризованного света: благодаря тонкому поверхностному рельефу, обусловленному высокодисперсной двухфазной структурой, нижний бейнит при наблюдении в скрещенных николях остается светлым. Рис. 293 отражает топографию и кинетику превращения аустенита никелевого белого чугуна в нижний бейнит при 250 °С.

Дальнейшее понижение температуры изотермической выдержки вплоть до линии начала мартенситного превращения, не приводит к изменению микроскопической картины превра-

щения. Кинетика же его изменяется: увеличивается инкубационный период и продолжительность превращения.

Аналогичная картина бейнитного превращения, но только при других температурных и временных интервалах, наблюдается и в сером чугунах [39]. Следует лишь отметить, что образование нижнего и, что особенно заметно, верхнего бейнита начинается обычно около графитных включений (рис. 294).



Рис. 293. Распад аустенита при 250 °С при выдержке: а — 6 ч (появление первых пачек нижнего бейнита); б — 18 ч (полураспад аустенита); в — 22 ч (непревращенными остаются небольшие участки аустенита), скрещенные никели. Травление HNO_3 , $\times 500$

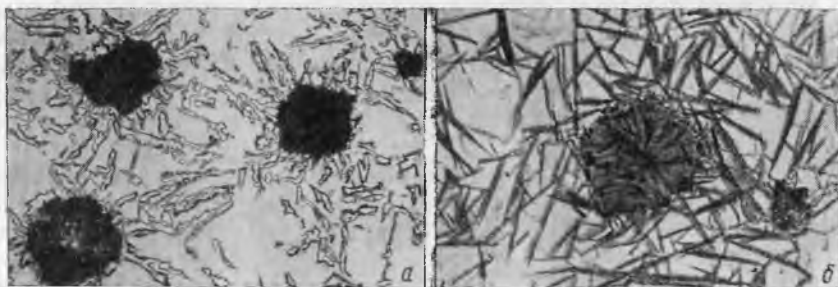


Рис. 294. Образование верхнего (а) и нижнего (б) бейнита возле графитных включений. Травление пикратом натрия, $\times 400$

Механизм бейнитного превращения в чугунах, очевидно, таков же, как и в сталях. Относительно низкие температуры, соответствующие интервалу бейнитной впадины, обуславливают малую скорость самодиффузионных процессов и обычный путь полиморфной перестройки $\gamma \rightarrow \alpha$ не реализуется. Скорость же диффузии углерода еще достаточна для того, чтобы обеспечить выделение пробейнитного карбида. Диффузионное перераспределение углерода и образование карбидной фазы приводит к обеднению углеродом участков аустенита. Так как температура начала мартенситного превращения M_n повышается с пониже-

нием содержания углерода, то часть обедненного углеродом аустенита превращается в α -фазу путем мартенситной перестройки решетки. Уже на первых этапах роста кристаллов α -фазы возникает значительная упругая деформация и дальнейший их рост требует преодоления высоких энергетических барьеров. Разность свободных энергий аустенита и α -фазы при этих температурах недостаточно велика. Когерентность фаз нарушается и рост α -кристаллов тормозится. Таким образом, задержка распада аустенита ниже интервала температур перлитного превращения и появление бейнитной впадины на кинетических диаграммах объясняется тем, что при этих температурах для образования α -фазы мартенситным путем необходимо значительное обеднение аустенита углеродом. Ускоренный распад аустенита, окружающего графитные включения (рис. 294), обусловлен пониженной концентрацией углерода в этих участках.

При температурах верхней части бейнитного выступа скорость диффузии углерода понижается настолько, что выделение пробейнитного карбида прекращается, замедляется и перераспределение углерода в аустените. Однако разность свободных энергий аустенита и α -фазы увеличивается настолько, что становится возможной компенсация энергии, затрачиваемой на упругую и пластическую деформации при когерентном росте α -фазы в аустените с повышенным содержанием углерода.

При анализе роста верхнего бейнита привлекают внимание два обстоятельства, упоминавшиеся ранее и иллюстрируемые рис. 290, б. Отдельные зерна (или сечения ветвей) α -фазы выглядят светлыми они имеют огранку — показано стрелкой). При объединении их в пластины травимость пластин возрастает. Кроме того, в зонах роста верхнего бейнита обычно не наблюдается мартенсит закалки. Опишем формирование верхнего бейнита с учетом этих особенностей. Кристаллы α -фазы растут вдоль определенных плоскостей аустенита при наличии сопряженности γ - и α -решеток. Однако уже при малых размерах α -кристаллов когерентность нарушается. Происходящее перераспределение углерода приводит к обогащению им окружающего аустенита и при закалке чугуна после изотермической выдержки мартенсит здесь не образуется (см. рис. 290, б). Наиболее сильно обогащаются углеродом участки аустенита, разделяющие кристаллы (или ответвления) α -фазы в цепочках. Здесь в первую очередь выделяются мельчайшие частицы карбида, а α -фаза прорастает сквозь обедненный углеродом аустенит до соединения в пластины (рис. 290, в). Наличие высокодиспергированной карбидной фазы является причиной повышенной травимости пластин.

С понижением температуры термодинамический стимул когерентного роста α -фазы увеличивается; повышается максимально возможное содержание в ней углерода. Кристаллы

α -фазы возникают в виде набора тонких параллельных пластин. Возможно, что образование такой структуры (типа видманштеттовой) связано с развитием ответвлений на первоначально возникающих зародышах α -фазы [349]. Тонкие промежутки аустенита между ответвлениями (или пластинами) оказываются сильно обогащенными углеродом. В этих промежутках облегчено выделение частиц карбида, что подтверждается данными микроскопических [147] и электронномикроскопических [478] исследований. Образование карбидных частиц стимулирует дальнейший рост ответвлений α -фазы.

Переход к нижнему бейниту представляет собой дальнейшее развитие описываемого процесса. Видманштеттова структура когерентно растущей α -фазы становится все более тонкой и разветвленной, содержание углерода в α -фазе повышается. То, что пачки нижнего бейнита представляют систему тонких ответвлений хорошо выявляется при больших увеличениях (рис. 292, б). Ответвления обычно расположены под углом к общему направлению развития пачки. Мельчайшие частицы карбидной фазы выделяются между густо расположенными ответвлениями, а также внутри их — в ходе распада пересыщенной углеродом α -фазы.

Таким образом, в результате бейнитного превращения аустенит переходит в смесь α -фазы и карбида. В отличие от эвтектоидного феррита α -фаза образуется мартенситным путем (наиболее важным признаком этого является возникновение микрорельефа на полированной поверхности образцов [401]) и является ведущей. Особенности ее роста определяют морфологию бейнитных структур, место и характер выделения карбидов.

По мере понижения температуры диффузия углерода тормозится и при достижении температуры M_n перераспределение углерода полностью прекращается: происходит превращение аустенита в мартенсит. Большая скорость роста кристаллов мартенсита, «скачкообразный» характер их образования связаны с кооперативностью и закономерностью атомных перемещений при росте. Температуру M_n нельзя понизить никаким практически возможным ускорением охлаждения чугуна, она определяется содержанием углерода и примесей в аустените. Аустенит, не претерпевающий превращения при M_n , переходит в мартенсит по мере дальнейшего понижения температуры. Перекристаллизация $\gamma \rightarrow \alpha$ завершается по достижении точки M_k — температуры конца мартенситного превращения. Так как в чугуновой отливке, охлаждающейся после окончания затвердевания, концентрация углерода в аустените не ниже эвтектоидной, температура M_k обычно ниже комнатной и часть аустенита остается непревращенной (остаточный аустенит). Таким образом, мартенситное превращение (в отличие от бейнитного) является анизотермическим и его степень определяется температурой. Это связано с отсутствием диффузионного перераспре-

деления углерода и образования карбидной фазы, благодаря которым количество бейнита (формирующегося тем же мартенситным механизмом) при изотермической выдержке чугуна все время увеличивается.

Кристаллы мартенсита, образующегося при закалке чугуна от температур нижебейнитного интервала, имеют вид пластин, сходных по форме и величине с пачками нижнего бейнита (рис. 295, *а*). Это сходство закономерно, поскольку в основе формирования обеих структур лежит одинаковый механизм $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Сопоставляя ряд структур от верхнего бей-



Рис. 295. Мартенсит в чугуне, закаленном после выдержки при различных температурах, °С:
а — 200; *б* — 300; *в* — 400. Травление HNO_3 . $\times 1300$.

нита до мартенсита, можно наблюдать постепенный морфологический переход и представить рост мартенситной пластины как предельный случай образования тонкодифференцированной бейнитной пачки — с той лишь разницей, что перераспределение углерода и выделение карбидов при росте мартенситной пластины не происходит.

С повышением температуры изотермической выдержки в субкритическом интервале температур при последующей закалке чугуна образуется все более мелкопластинчатый мартенсит (рис. 295, *б*, *в*).

Превращения аустенита в субкритическом интервале температур составляют один из основных разделов металлографии стали, поэтому в настоящей книге они характеризованы кратко. В заключение отметим, что в высоколегированных чугунах (например, в хромомарганцевых, хромоникелевых, никелевых) устойчивость аустенита повышается настолько, что при практически применяемых скоростях охлаждения затвердевших отливок аустенитная матрица сохраняется до комнатной температуры. Структура и свойства таких чугунов (немагнитность, износостойкость и др.) рассматриваются в специальных монографиях [123, 16].

В зависимости от структуры чугуна, образовавшейся при кристаллизации, состава аустенита и условий охлаждения после затвердевания металлическая матрица чугуна при комнатной температуре может быть ферритной, феррито-перлитной, перлитной, перлито-цементитной, бейнитной, мартенситной, аустенитной.

Условия кристаллизации чугуна обычно различны не только в разных отливках, но и в разных зонах одной и той же отливки. В зависимости от этого и структура затвердевшей отливки в различных зонах различна. Она отличается разветвленностью дендритов первичного аустенита в серых и белых чугунах, разветвленностью графита в эвтектических колониях серого чугуна и аустенита в ледебуритных колониях белого чугуна, а также размерами колоний. Скорость охлаждения разных зон отливки в твердом состоянии также не одинакова.

Благодаря тому что при медленном охлаждении кремний повышает температуру и увеличивает скорость распада аустенита на феррит и графит, в отливках с феррито-перлитной матрицей ферритная составляющая сосредоточена в центральных участках эвтектических колоний (рис. 296), где концентрация кремния повышена в результате его микроликвации при затвердевании чугуна. По этой же причине феррит часто образуется и в дендритных ветвях первичного аустенита.

Как показано выше, при данной скорости охлаждения характер и скорость распада аустенита сильно зависят от разветвленности графита, а также от степени ликвации примесей, прежде всего кремния и фосфора. Наибольшая разница в разветвленности графита наблюдается обычно в зоне теплового центра отливки. Наряду с крупными эвтектическими колониями с грубым графитом в центре и тонким на периферии образуются и мелкие колонии с тонким графитом. В участках с тонким графитом распад аустенита на феррит и графит протекает быстрее и матрица получается ферритной или феррито-перлитной: ферритной в середине колоний и перлитной на их границах (см. рис. 206). В остальных участках отливки с более грубым графитом при данных условиях охлаждения матрица может получиться перлитной.

Нередко в зоне теплового центра отливки последние участки жидкости кристаллизуются в виде ледебурита — образуется внутренний отбел. В отливках из чугуна с повышенным содержанием кремния ($>2\%$) в процессе охлаждения после затвердевания белая составляющая частично или полностью графитизируется [62, с. 51]. В этом случае в середине отливки между колониями с грубым графитом в центре и тонким на периферии наблюдаются участки с компактным графитом (рис. 297), нередко они прилегают к участкам неграфитизиро-

вавшейся белой составляющей (рис. 297, б). Около компактного графита матрица часто ферритная, тогда как в рядом расположенных участках с сильно разветвленным графитом она перлитная. Пока не ясно, почему около грубого компактного графита легче образуется ферритная матрица. Возможно, это

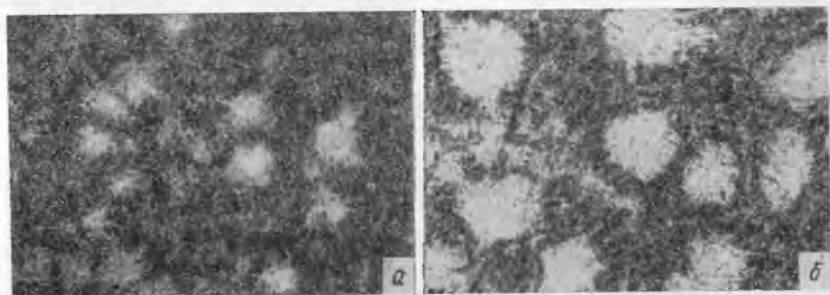


Рис. 296. Макроструктура образцов из перлитно-ферритного чугуна. Травление HNO_3 :

а — $\times 3$; б — $\times 10$

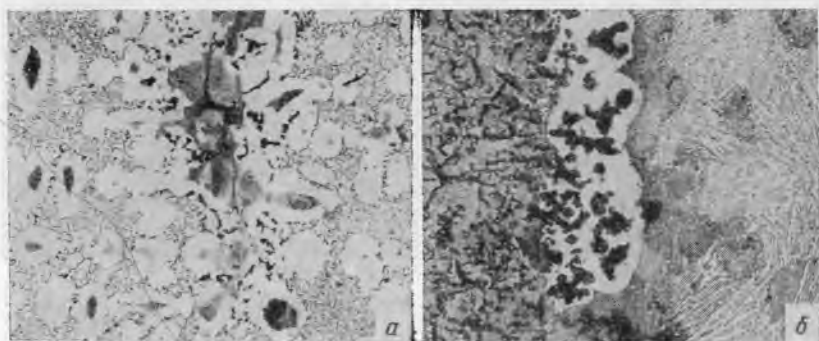


Рис. 297. Компактный графит в зоне теплового центра отливки. Травление HNO_3 :

а — $\times 50$; б — $\times 500$

связано с большим количеством микропор и вакансий в этой зоне или с большой неоднородностью по кремнию аустенита, образующегося в участках белой составляющей при распаде цементита: в эвтектическом аустените концентрация кремния большая, а в аустените, образующемся из цементита, она мала.

Подобная особенность структуры наблюдается в половинчатых чугунах с повышенной концентрацией кремния. На периферии колоний серой составляющей с тонким графитом располагаются крупные компактные включения графита, окруженные ферритом (рис. 298, а). За пределами такой колонии имеется слой перлита, в котором встречаются недорастворившиеся уча-

стки эвтектического цементита (рис. 298, б). Этим подтверждается то, что компактные включения образовались в твердом состоянии в результате графитизации цементита.

В середине быстро охлажденной отливки из чугуна с 3—4% Si с половинчатой структурой наблюдаются колонии, показанные на рис. 298, а. В центре колонии графит грубый, на периферии — тонкий и затем — компактный. Последний образовался уже в твердом состоянии. В центре колонии и

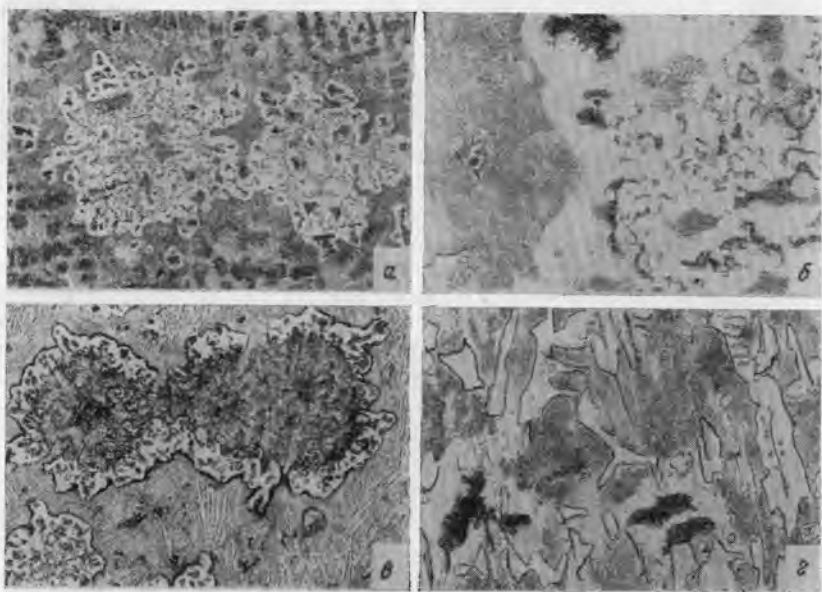


Рис. 298. Структуры половинчатого высококремнистого чугуна. Компактный графит около $A+\Gamma$ колоний (а—в) и вдали от них. Травление HNO_3 : а — $\times 50$; б — в — $\times 300$

в слое с сильно разветвленным графитом матрица перлитная, а в слое с компактным графитом — ферритная. Механизм формирования такой колонии представляется следующим. В середине отливки при относительно малом переохлаждении зарождается и растет колония со слабо разветвленным графитом. Когда к ней приближается волна повышенного переохлаждения, увеличивается скорость ее роста, а следовательно и разветвленность графита. Слой с тонким графитом мал, так как его рост быстро прекращается из-за затвердевания окружающей жидкости в виде ледебурита. Компактные включения графита зарождаются, по-видимому, в усадочных микропорах, концентрирующихся в участках, кристаллизующихся в последнюю очередь. На образующихся компактных включениях наслаивается и эвтектоидный графит. Новые включения графита

возникают в таких отливках и вдали от аустенито-графитных колоний (рис. 298, *г*). Такие включения растут за счет углерода растворяющегося эвтектического цементита, углерода, выделяющегося из заэвтектоидного аустенита и при эвтектоидном распаде, а также при графитизации перлитного цементита. Вокруг этих включений, в основном в участках бывшего аустенита, образуется ферритная матрица. В зоне ферритной матрицы вокруг графитного включения оказываются и кристаллы эвтектического цементита.

В чугунах с 3—6% Si, закристаллизовавшихся белыми, скорость графитизации в твердом состоянии настолько велика, что за время охлаждения отливки до комнатной температуры может произойти полная графитизация, матрица получается фер-

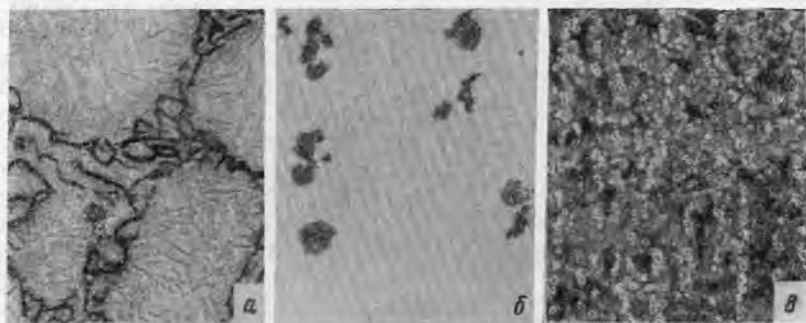


Рис. 299. Конечная структура чугунов, полученная при разных условиях охлаждения. Травление HNO_3
а, б — $\times 300$; в — $\times 50$

ритной. Так, в отлитом в подогретой до 950°C песчаной форме 60-мм цилиндре из чугуна с 1,5% C и 5,8% Si получилась структура малоуглеродистого серого чугуна (рис. 299, *а*): разветвленный пластинчатый графит между дендритными ветвями, матрица — ферритокарбидная. В такой же отливке, но полученной в холодной песчаной форме, образовался компактный графит и ферритная матрица (рис. 299, *б*). Возможно, что часть включений начала свой рост при эвтектической кристаллизации [190]. Половинчатая структура (компактный графит и карбиды) получена в отливках диаметром 20 мм в холодной песчаной форме. Много включений компактного графита с ферритной оболочкой образовалось и в кокильных отливках.

Клиновидная кокильная отливка из чугуна с 1,45% C и 3,43% Si во всей утолщенной части приобрела структуру, показанную на рис. 299, *в*; строчечно расположенные компактные включения графита с ферритной оболочкой; отбел наблюдается только в тонкой части клина. С увеличением концентрации кремния в чугуне и скорости охлаждения компактные включения

графита все больше приближаются к сферокристаллам с хорошо выраженной лучистой структурой.

Исследования структуры лабораторных отливок, а также опыты по закалке чугунов во время затвердевания показали, что компактные включения графита в чугунах с 3—6% Si образуются в основном в твердом состоянии, в результате выделения из аустенита и графитизации эвтектического, вторичного и эвтектоидного карбида. Благодаря высокому содержанию кремния графитизация на всех этапах проходит настолько быстро, что матрица даже в кокильных не очень тонких отливках получается феррито-перлитной, а в песчаных — ферритной.

Интересно, что в песчаных чугунных отливках в поверхностной зоне степень графитизации обычно больше, чем вдали от поверхности. Матрица здесь получается ферритной или феррито-перлитной, тогда как вдали — значительно больше перлита и имеются сохранившиеся эвтектический и вторичный карбиды.

Ферритная или феррито-перлитная кайма у поверхности является типичной особенностью отливок из серого чугуна с перлитной матрицей, полученных в песчаной форме (рис. 300). Ширина каймы зависит от состава чугуна и скорости охлаждения отливки и может достигать 25—30 мм [60, с. 51, 175]. Раньше ее образование объясняли поверхностным отбелом отливки и принимали, что при графитизации отбеленной корки исчезает не только эвтектический, но и перлитный цементит [241]. В действительности, образование ферритной каймы не связано с отбеленной коркой. В зоне каймы наблюдается обычная структура серого чугуна, состоящая из эвтектических колоний с разветвленным пластинчатым графитом. Ясно, что в случае графитизации отбеленной корки такая структура не могла бы образоваться. Кроме того, ферритная кайма легче образуется в чугунах с повышенной концентрацией кремния и тем шире, чем она больше и чем медленнее охлаждалась отливка. Это хорошо видно на рис. 300, а — г. Следовательно, ферритная кайма образуется в тех условиях, которые не благоприятны для отбеливания.

Можно было предположить, что повышенное количество ферритной составляющей матрицы в поверхностном слое отливки связано с образованием здесь эвтектических колоний с сильно разветвленным графитом, что облегчает распад аустенита на феррит и графит, или с повышенной ликвацией кремния в результате обратной зональной ликвации кремния [131, 132]. Оказалось, однако, что ферритная кайма образуется в случае и тонкого и грубого графита, практически такого же, как и вдали от поверхности. Так, в крупных чугунных изложницах, отливаемых со стальным бандажом, довольно широкая ферритная кайма наблюдалась и около бандажа (рис. 300, д), где эвтектические колонии малы, а графит силь-

но разветвлен (см. рис. 89, а). Вдали от бандаж у поверхности колонии во много раз крупнее, графит слабо разветвлен, а ферритная кайма значительно шире, чем около бандаж.

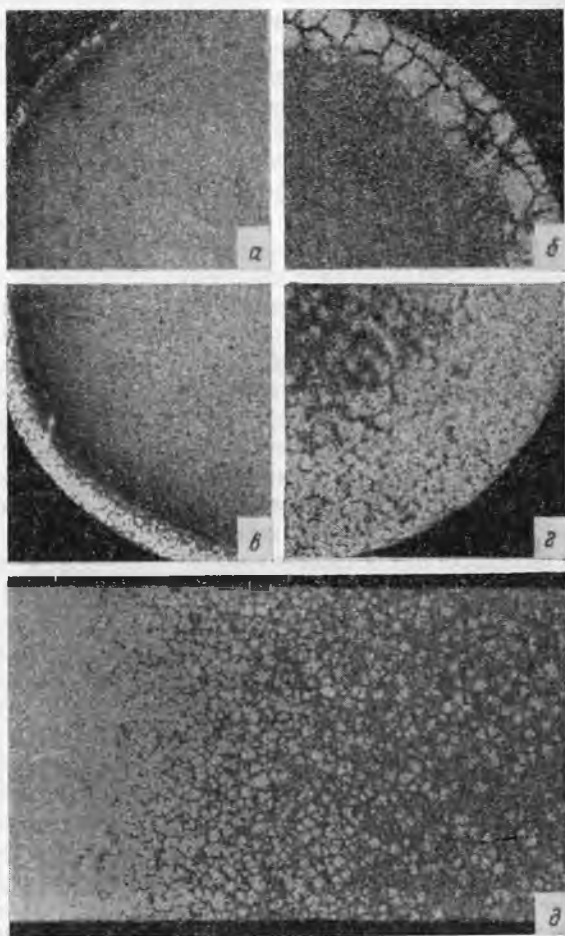


Рис. 300. Макроструктура чугунных отливок:
а, б — чугун с 3,92% С и 1,83% Si; в, г — чугун с 3,55% С и 2,70% Si; а, в — в холодной; б, г — нагретой в песчаной форме. $\times 1,25$; д — поверхностная зона изложницы около бандаж, $\times 3$. Травление HNO_3 .

По мере удаления от поверхности за слоем с чисто ферритной матрицей (если он образуется) наблюдается постепенное уменьшение количества ферритной составляющей. Перлит появляется вначале на границах колоний, а затем все ближе к их центрам, т. е. только в участках матрицы с повышенной концентрацией кремния. Такая структура переходного слоя

говорит о том, что ферритная кайма образовалась не в результате обезуглероживания матрицы во время охлаждения отливки. Обезуглероживание наблюдается почти всегда, но оно распространяется на слой толщиной до 0,2—0,3 мм. При этом перлит исчезает почти одновременно и в центре и на периферии колонии и граница ферритного слоя с перлитным (или перлитно-ферритным) получается резкой.

Предположение, что в результате обратной зональной ликвации в поверхностном слое концентрация кремния повышена, оказалось также несостоятельным. Послойный химический анализ показал [175—178], что концентрация кремния в слоях ферритной каймы и зоны с перлитной матрицей одинакова.

Изложенные соображения и экспериментальные данные позволяют предположить, что ферритная кайма в чугунах отливок с перлитной или перлитно-ферритной матрицей образуется в случае, когда скорость охлаждения поверхностного слоя в интервале температур эвтектоидного распада аустенита на феррит и графит меньше, чем в более глубоких слоях отливки. С этой точки зрения вполне естественными являются и изложенные экспериментальные данные о зависимости ширины ферритной каймы от содержания кремния в чугуне и условий охлаждения отливки, а также постепенное уменьшение количества ферритной составляющей с удалением от поверхности.

Перлитная кайма наблюдается в ковком ферритном чугуне непосредственно у поверхности отливки или за тонким слоем с ферритной матрицей. Эта кайма с перлитной или перлитно-ферритной матрицей имеет ширину от 0,1 до ~2,5 мм. Она легко образуется при отжиге чугуна в горшках с засыпкой окалиной. Вопрос о причинах образования перлитной каймы до сих пор остается дискуссионным [69; 173, с. 98; 219, 429, 482].

Длительное время образование перлитного слоя в ковком чугуне объясняли обезуглероживанием отливки при графитизирующем отжиге. Принималось, что в результате обезуглероживания число включений графита в поверхностном слое уменьшается и вторая стадия графитизации затрудняется. Такое объяснение нельзя признать удовлетворительным. Перлитный слой наблюдается и тогда, когда в поверхностной зоне число включений такое же и даже больше, чем вдали от поверхности. Кроме того, перлитный слой образуется и в обычных серых и в мартеновских чугунах после высокотемпературного нагрева, хотя при этом число включений графита не изменяется.

В опытах по обезуглероживанию фосфористых чугунов [69] за обезуглероженным слоем наблюдали накопление фосфора. В зоне с повышенным содержанием фосфора образовался перлитный слой. На этом основании сделан вывод, что основной

причиной образования перлитной прослойки является накопление фосфора за обезуглероженным слоем. Однако в этих опытах отжиг вели при температурах 1050—1130 °С, при которых в жидкое состояние переходит не только тройная фосфидная эвтектика, но и часть цементитной или графитной эвтектики. По мере обезуглероживания от поверхности в жидкую фазу росли столбчатые кристаллы аустенита с пониженным содержанием фосфора, марганца и других примесей, понижающих температуру ликвидуса. Естественно, что эти примеси накапливались в жидкой фазе за слоем столбчатых кристаллов. То, что фосфор и марганец способствуют образованию перлита, общеизвестно.

Хотя эти данные и представляют интерес, они не применимы для объяснения причины образования перлитного слоя в ковком чугуне, отжиг которого ведется в условиях, когда жидкая фаза отсутствует.

В наших опытах [173, с. 98] в образцах серых чугунов, содержащих до 0,15% Р, и обычных ковких чугунов при нагреве даже до 950—1000 °С жидкая фаза, как правило, отсутствовала, в обезуглероживающемся поверхностном слое столбчатые кристаллы аустенита не появлялись, не наблюдалось и накопления фосфора за обезуглероженным слоем. Перлитная же прослойка образовывалась. Из этих данных следует, что ее образование в ковком чугуне, а также и в сером, не обязательно связано с накоплением фосфора.

В сером чугуне с повышенным содержанием кремния перлитная прослойка появляется особенно легко, поэтому он и был использован для детального исследования этого явления. Были использованы два почти ферритных в исходном состоянии чугуна: промышленный № 1, содержащий 3,48% С, 3,32% Si, 0,67% Mn, 0,06% S и 0,105% Р, и лабораторный № 2 с 2,92% С, 2,73% Si, 0,10% Mn, 0,038% S и 0,006% Р. Из исходных отливок изготовляли образцы размером 10×15×20 мм. Образцы нагревали в электропечи с воздушной атмосферой до 900, 940, 1000 и 1100 °С и выдерживали от 10 мин до 6 ч. Охлаждали в воде, на воздухе и с печью.

В медленно охлаждавшихся образцах у самой поверхности наблюдается тонкий слой с ферритной матрицей, за ним — перлитная прослойка, а за ней — ферритная матрица по всему образцу (рис. 301). В образцах, закаленных после непродолжительной выдержки (20—30 мин) при высокой температуре, поверхностный слой с ферритной матрицей отсутствует. Следовательно, феррит в поверхностном слое медленно охлажденного образца выделился во время охлаждения, в основном благодаря обезуглероживанию матрицы.

В случае продолжительной выдержки при высокой температуре поверхностный ферритный слой наблюдается и в медленно и в быстро охлажденных образцах. Объясняется это

тем, что в этом слое графит исчезает, его место занимают темно-серые окислы, которые нередко трудно отличить от графита. Окислы образуются вначале на границе графита с матрицей и задолго до полного исчезновения графита затрудняют

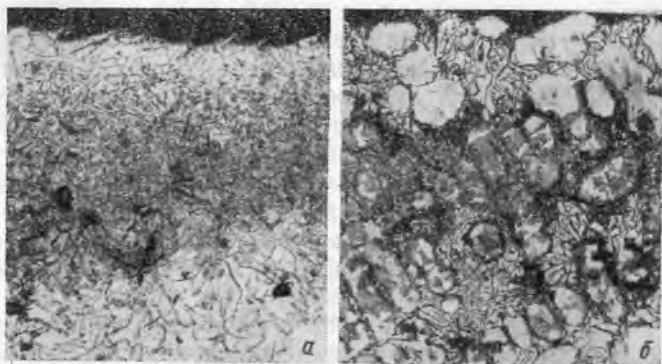


Рис. 301. Перлитная кайма в сером чугунах № 1 (а) и № 2 (б). Травление HNO_3 , $\times 50$

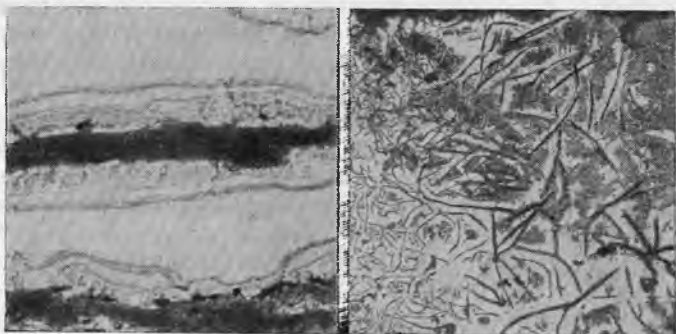


Рис. 302. Кружевная оболочка окислов в матрице около графита. Не травлено, $\times 300$

Рис. 303. Перлитная кайма после кратковременного нагрева при высокой температуре. Травление HNO_3 , $\times 50$

или совсем предотвращают его растворение в матрице. В результате и создается поверхностный слой полностью обезуглероженного аустенита, который даже при закалке превращается в феррит.

Продолжительная выдержка или многократный нагрев до высокой температуры приводят к образованию окислов не только на границе графита с матрицей, но и в виде мелких включений в небольшом слое около пластин графита. Здесь появляется кружевная оболочка (рис. 302), состоящая из мелких включений окислов в матрице. Размеры, форма, расположение

окислов, ширина кружевной оболочки и глубина ее появления в отливке зависят от условий нагрева и состава чугуна. В длительно эксплуатировавшихся изложницах кружевные окислы вокруг пластин графита появляются и на глубине 90—100 мм от внутренней поверхности стенки.

Перлитный слой в сером чугуне появляется уже после 10—15-мин выдержки при 900—1100 °С, когда кружевные окислы еще не наблюдаются. Ширина слоя возрастает с повышением температуры и продолжительности выдержки. Зависит она и от скорости охлаждения в интервале температур эвтектоидного превращения. Чем больше скорость охлаждения, тем шире перлитный слой (конечно, до скорости охлаждения, при которой вся отливка приобретает перлитную матрицу). В достаточно медленно охлажденных до ~700 °С образцах перлитный слой не наблюдался. Накопление фосфора ни в обезуглероженном слое ни в перлитной прослойке не обнаружено.

В перлитном слое не выявлено уменьшения числа и длины пластин графита. Следовательно, образование слоя нельзя объяснить уменьшением числа центров графитизации. Однако если около поверхности образца разветвленность графита разная, то перлитный слой шире в участках с более грубым графитом (рис. 303). При непродолжительном нагреве при высокой температуре в участках с тонким графитом перлитный слой может совсем отсутствовать. Следовательно, на образование перлитного слоя сильно влияет разветвленность графита (в сером чугуне) или число графитных включений (в ковком или магниевом чугуне) в поверхностном слое отливки.

Если одну из равноценных граней (с одинаковой разветвленностью графита) образца защитить (например, специальной обмазкой) от окисления при нагреве, то около этой грани перлитный слой не образуется. Не возникает он и при нагреве образцов в вакууме или в инертном газе. Следовательно, появление слоя связано с окислением чугуна. В образцах из чугуна № 2, вырезанных так, что одной из граней образца является литейная поверхность, после нагрева до высокой температуры и медленного охлаждения перлитный слой около литейной поверхности получился значительно шире, чем около поверхностей разреза (при одинаковой разветвленности графита). Объясняется это, очевидно, тем, что со стороны литейной поверхности образец окислялся и во время охлаждения отливки после затвердевания, тогда как со стороны поверхности разреза — только при нагреве образца.

При повторном медленном (ступенчатом) нагреве такого образца при наиболее низкой температуре аустенит появлялся около литейной поверхности, а затем и около поверхностей разреза. Аустенит образуется прежде всего вдоль пластин графита. Внутри образца при этих температурах аустенит не появляется ни в феррите, ни в перлите, имеющемся главным обра-

зом на границах эвтектических колоний, где концентрация кремния наиболее низкая. Можно было предположить, что понижение температуры аустенизации поверхностного слоя связано с уменьшением в нем концентрации кремния при нагреве в окислительной атмосфере. Это уменьшение наиболее значительно в матрице около пластин графита, где в исходном состоянии она наибольшая (см. рис. 88).

Установлено [173, с. 98], что после нагрева образца в окислительной атмосфере температура и скорость распада аустенита в поверхностном слое образца понижаются. Образцы чугу-

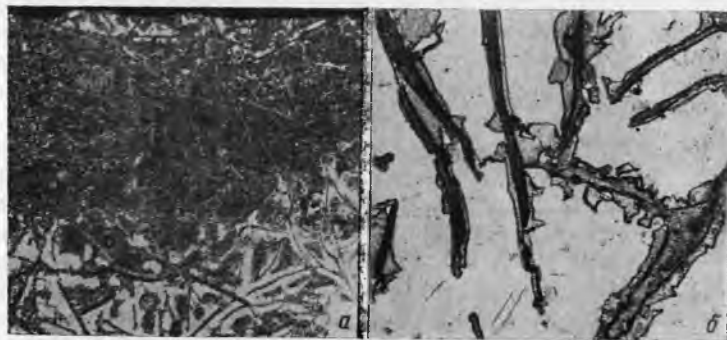


Рис. 304. Структура поверхностного слоя образца ($a - \times 50$) и за «перлитной» каймой ($b - \times 300$)

на № 1 нагревали при 900 и 1000 °С 2 ч, затем переносили в изотермическую ванну с расплавленным алюминием и через 10, 60 и 180 мин по одному образцу закаливали в воде. Эти опыты показали, что аустенит в поверхностном слое сохраняется до более низких температур, чем вдали от поверхности, а при низких температурах распадается значительно медленнее. Так, при 780° С за 10 мин внутри образца распалось на феррит и графит более 90% аустенита, тогда как в поверхностном слое сохранилась в основном аустенитная матрица (рис. 304, a). В этих условиях опыта поверхностный ферритный слой отсутствует, «перлитная» (мартенситная) кайма расположена непосредственно у поверхности образца. В некотором слое за этой каймой аустенит сохранился и непосредственно около пластин графита (рис. 304, b), тогда как вдали от поверхности около пластин графита аустенит распадается в первую очередь. Эти факты говорят о том, что в окисленной матрице поверхностного слоя аустенит устойчив до более низких температур, чем в исходной матрице вдали от поверхности.

Окисление идет прежде всего вдоль пластин графита из-за наличия зазоров между графитом и матрицей, по которым кислород легко проникает в глубь образца. Поэтому около пла-

стин графита и на довольно большой глубине образуется аустенит, сохраняющийся до более низких температур, чем около пластин графита внутри образца.

После выдержки в течение 1 ч при 780 °С аустенит распадается практически полностью внутри образца, а в аустените поверхностного слоя появляются небольшие участки перлита. За аустенито-перлитной каймой есть тонкий слой, в котором аустенит по-прежнему сохраняется около пластин графита. После 3-ч выдержки матрица и в поверхностном слое становится почти ферритной.

Рассмотренные особенности структурных изменений матрицы не наблюдаются в образцах чугуна, нагревавшихся до высокой температуры в вакууме.

Понижение температуры и уменьшение скорости распада аустенита в поверхностном слое окисленных чугунных образцов можно объяснить изменением состава матрицы в этом слое, прежде всего уменьшением концентрации растворенного в ней кремния. Хотя фосфор тоже повышает эвтектоидную температуру, рассмотренные опытные данные нельзя связывать с изменением его концентрации при окислительном нагреве. Во-первых, фосфор влияет на эвтектоидную температуру слабо; во-вторых, при обычном небольшом содержании он почти весь концентрируется в фосфидной эвтектике и в небольшом прилегающем к ней слое матрицы и только здесь заметно влияет на температуру эвтектоидного превращения аустенита; в-третьих, указанные явления наблюдаются и в бесфосфористых чугунах.

Уменьшение концентрации кремния в аустените или феррите при окислительном нагреве обнаружено и при травлении шлифов пикратом натрия. Оказалось, что уже после непродолжительного нагрева образца концентрация кремния в матрице около пластин графита не повышена, как в исходном состоянии, а понижена (рис. 305, а): непосредственно около пластин графита наблюдается светлотравящийся (малокремнистый) слой с острыми ответвлениями в направлении границ аустенитных зерен. Прямые измерения с помощью рентгено-спектрального микроанализатора (рис. 305, б) показали, что в светлотравящемся слое концентрация кремния значительно ниже, чем в исходном состоянии. В исследованных образцах она уменьшилась от 2,5% в исходном состоянии до 0,8—1,0%.

Имеются и другие работы [482, 187], в которых наблюдалось уменьшение концентрации кремния в поверхностном слое чугуна и стали при окислительном нагреве.

Таким образом, образование перлитного слоя в чугунных отливках, главным образом в отливках из ковкого чугуна, связано с уменьшением концентрации кремния в матрице поверхностной зоны в процессе высокотемпературного нагрева в окислительной среде. Удаляется ли кремний из чугуна в виде

летучих соединений или остается в чугунах (на поверхности графитных включений и на границах аустенитных зерен) в виде окислов, пока не известно. В серых чугунах перлитный слой образуется уже после 10—15 мин нагрева при 900—1100 °С благодаря тому, что кислород легко проникает на большую глубину вдоль пластин графитного скелета эвтектических колоний. Отсутствие таких каналов в случае ковкого чугуна компенсируется большой продолжительностью первой стадии графитизации. В ковком чугунах образованию перлитного слоя спо-

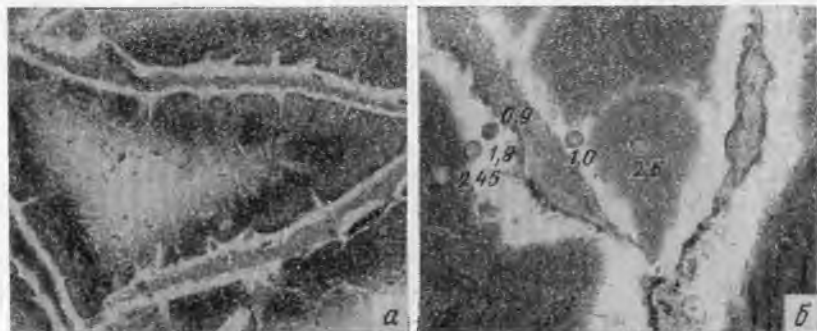


Рис. 305. Слой малокремнистой матрицы около пластин графита. Травление пикратом натрия. Цифры у следов микрозонда — количество кремния, %:
а — $\times 300$; б — $\times 600$

собствует и пониженное число графитных включений в поверхностной зоне.

Таким образом, одна из основных причин образования перлитного слоя в ферритных чугунах — уменьшение концентрации кремния, растворенного в аустените или феррите поверхностной зоны отливки в результате нагрева ее в окислительной атмосфере. Это понижает температуру и уменьшает скорость распада аустенита на феррит и графит, что и обеспечивает образование в этом слое перлита. Из-за пониженного содержания кремния образовавшийся перлит графитизируется медленно. В отливках из ковкого чугуна образованию перлитного слоя способствует и меньшее число включений графита в поверхностном слое. Возможно, что появлению перлитной каймы способствует и образование окислов на поверхности графит/матрица, затрудняющее вторую стадию графитизации. Если чугун охлаждать достаточно медленно в районе нижней границы эвтектоидного интервала, перлитный слой не образуется. Образование перлитного слоя можно также предотвратить отжигом чугуна в нейтральной атмосфере или вакууме.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ЧУГУНА

27. АУСТЕНИТИЗАЦИЯ

Аустенитизация матрицы при нагреве чугуна является необходимым этапом термической обработки с целью изменения фазового состава, структуры и свойств чугуна. Общие вопросы аустенитизации железных сплавов изучены — на примере сталей — подробно в работах [286, 202, 231, 14, 422, 116]. Механизм же и кинетика аустенитизации серого чугуна исследованы мало [387, 28, 233, 463, 428, 230]. В последние годы опубликованы исследования аустенитизации чугуна с шаровидным графитом [327; 110, с. 45; 153; 265, с. 15, 225, 62]. До последнего времени оставалось не изученным влияние микролигвации примесей, прежде всего кремния и фосфора, на процесс аустенитизации чугуна.

Рассмотрим вначале образование аустенита в чистых железоуглеродистых и железоуглеродокремнистых чугунах.

Железоуглеродистый чугун при комнатной температуре может иметь ферритную, феррито-перлитную и перлитную матрицу. Графит может быть разветвленным или компактным. Кратковременный нагрев ферритного чугуна до температур ниже эвтектоидной $P'S'K'$ не вызывает заметных структурных изменений. Согласно диаграмме состояния Fe—C-сплавов при нагреве чугуна концентрация углерода в феррите, вследствие растворения графита, повышается. При эвтектоидной температуре чугун X_a (рис. 306) состоит из феррита состава $X_{P'}$ и графита. При более высоком нагреве, например до температуры T_a , равновесный состав феррита определяется концентрацией X_z (точка z лежит на линии $Q'P'$, экстраполированной в область двухфазного равновесия $\Phi + A$). При этой температуре возможно существование аустенита состава интервала $X_\delta X_\sigma$. Аустенит состава X_δ может находиться в равновесии с ферритом состава X_θ , а аустенит состава X_σ — с графитом.

Для чугуна состава X_a при температуре T_a равновесным является двухфазное состояние $A_\delta + \Gamma$, поэтому в нем возможно образование аустенита. Феррит, приобретающий при нагреве состав X_z , пересыщен углеродом по сравнению с равновесным ферритом состава X_θ и в нем возможно зарождение и рост кристаллов аустенита состава, близкого к X_δ . Прилегающий к аустениту феррит обедняется углеродом до состава X_θ . Это наблюдается прежде всего около пластин графита и в приграничной зоне ферритных зерен, где быстрее всего достигается пересыщение и имеются более благоприятные условия для переупаковки $\alpha \rightarrow \gamma$. Зародившиеся кристаллы аустенита

При аустенитизации серых чугунов на границе A/G вследствие растворения графита образуются зазоры (микропоры). В работе [8] растворение графита изучали методами вакуумной металлографии. Появление зазоров между графитом и матрицей при нагреве выше A_1 выявлено в чугунах с шаровидным и пластинчатым графитом (рис. 308, а, б). Эти данные



Рис. 307. Аустенит в виде оболочки около пластин графита (а — $\times 100$) и в виде пластин (б — $\times 300$). Травление HNO_3

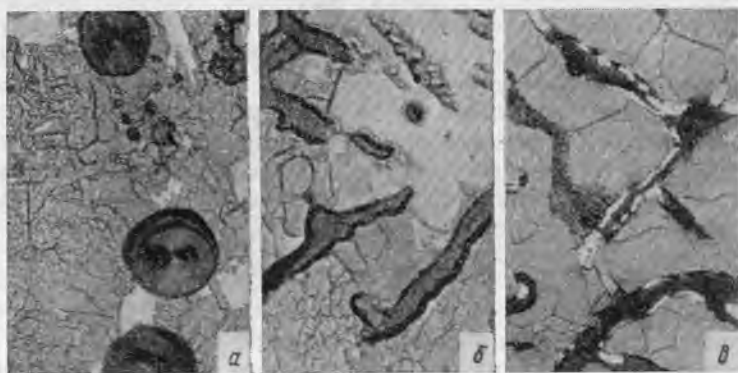


Рис. 308. Поры около сферолитов (а), пластин графита (б) и поры, заполненные серебром (в). Травление HNO_3 , $\times 500$

подтверждены путем пропитки чугунных образцов при 1050—1100 °С жидким серебром в вакуумированной ванне. Жидкое серебро проникало в глубь образца по сообщающимся порам вдоль пластин графита (рис. 308, в). Образование зазоров обусловлено различием диффузионной подвижности атомов углерода и железа. Атомы углерода вследствие контактной диффузии переходят от графита в матрицу значительно быстрее, чем происходит заращивание освобождающегося пространства атомами железа.

Длительная выдержка при высокой температуре приводит к «залечиванию» зазоров. Наиболее интенсивно оно идет вначале, пока происходит насыщение аустенита углеродом. В чугунах с грубым графитом поры залечиваются медленнее, чем в чугунах с сильно разветвленными и с многочисленными графитными включениями. Заращивание пор происходит в результате самодиффузии атомов железа. Поры «растворяются» в матрице в виде вакансий, которые диффундируют и осаждаются на дислокациях, субграницах и границах зерен матрицы.

Аустенитизация Fe—C—Si-чугуна с химически однородной ферритной матрицей микроструктурно не отличается от аустенитизации ферритного Fe—C-чугуна: аустенит зарождается и растет в первую очередь около включений графита и по границам ферритных зерен.

Образующийся вначале аустенит беднее кремнием, чем исходный феррит. Это следует из диаграммы стабильного равновесия Fe—C—Si-сплавов. Покажем это на примере сплава X (см. рис. 269). При температуре T_1 , соответствующей нижней границе эвтектоидного интервала (точка A_{11}'), сплав X состоит из однородного феррита состава p_1 и графита. Точка p_1 — вершина эвтектоидного конодного треугольника $p_1s_1\Gamma_1$. Уже при небольшом повышении температуры конодный треугольник $ps\Gamma$ поднимается вверх и точка X попадает внутрь треугольника. Равновесным становится трехфазное состояние: аустенит состава s_1 , феррит состава p_1 и графит. Поэтому в чугуне возможно образование аустенита состава, близкого к s_1 ; он беднее кремнием и богаче углеродом, чем исходный феррит. Необходимое для $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения пересыщение феррита углеродом достигается раньше на поверхности Φ/Γ ; здесь и начинается аустенитизация. Образовавшийся аустенит насыщается затем углеродом, поступающим от графита.

Преобразование $\alpha \rightarrow \gamma$ сопровождается также перераспределением кремния между ферритом и аустенитом; в образующемся аустените концентрация кремния меньше, чем в исходном феррите, поэтому прилегающий к аустениту феррит обогащается кремнием. Если в результате медленного или ступенчатого нагрева достигается равновесие, то, например, при температуре T_2 чугун состоит из аустенита состава s_2 , феррита состава p_2 и графита. Количественная доля этих фаз определяется соотношением перпендикуляров, проведенных из точки X на стороны треугольника. С повышением температуры концентрация кремния увеличивается и в образующемся аустените и в остающемся феррите; концентрация углерода в аустените уменьшается (по линии $S'\gamma'$), а в феррите увеличивается (по линии $P'\alpha'$).

В условиях медленного нагрева аустенитизация матрицы закончится при температуре T_3 , при которой конода аустенит —

графит ($s_3\Gamma_3$) треугольника $sp\Gamma$ пройдет через точку X ; чугун приобретает двухфазное состояние однородного аустенита состава s_3 и графита. Последние участки феррита имели состав p_3 . Температура T_3 является верхней границей интервала эвтектоидного равновесия (точка A_{12}^c), а интервал $A_{12}^c - A_{11}^c$ представляет температурный интервал трехфазного эвтектоидного равновесия $A + \Phi + \Gamma$.

Если чугун нагревать не очень медленно, равновесное распределение кремния между аустенитом и ферритом не успевает установиться. Аустенит получается неоднородным по кремнию: образующиеся вначале участки беднее кремнием, чем образующиеся в конце превращения. Последние участки феррита соответственно обогащаются кремнием сильнее, чем в случае превращения при медленном нагреве, а температурный интервал превращения шире интервала эвтектоидного равновесия из-за повышения температуры конца аустенитизации сильно обогащенного кремнием феррита.

Аустенитизация чугуна с неоднородной по кремнию ферритной матрицей усложняется. Как показано в п. 11, в серых чугунах, содержащих более 2,8—3% С, при кристаллизации в аустените создается обратная микроликвация кремния: концентрация кремния больше в выделяющихся раньше участках аустенита, т. е. в ветвях дендритов, в центральных участках эвтектических колоний и вдоль пластин графита (см. рис. 87—90). Дополнительное перераспределение кремния происходит в процессе эвтектоидного распада $A \rightarrow \Phi + \Gamma$, в результате приграничные зоны ферритных зерен обедняются кремнием. В соответствии с этим происходит и аустенитизация матрицы при медленном или ступенчатом нагреве чугуна.

При наиболее низкой температуре T_n аустенит появляется на периферии эвтектических колоний, на стыках и границах ферритных зерен, обычно вдали от пластин графита (рис. 309, в). При данном содержании кремния температура T_n тем ниже, чем больше степень микроликвации кремния. На границах ферритных зерен около крупных пластин графита, в дендритных ветвях и ближе к центральным участкам колоний при этой температуре аустенит не образуется. Из этого следует, что зарождение и рост аустенита вначале на границах ферритных зерен в периферийных участках колоний обусловлены наименьшей концентрацией здесь кремния.

С повышением температуры аустенит появляется и ближе к центру колонии, но по-прежнему сначала на границах ферритных зерен вдали от пластин графита (рис. 309, б). На периферии колонии при этом образуется много аустенита, он появляется и около пластин графита. Внутрь ферритных зерен аустенит растет часто в виде пластин (рис. 309, а).

При выдержке чугуна с грубым графитом при температуре на 20—30 °С выше T_n количество аустенита медленно уве-

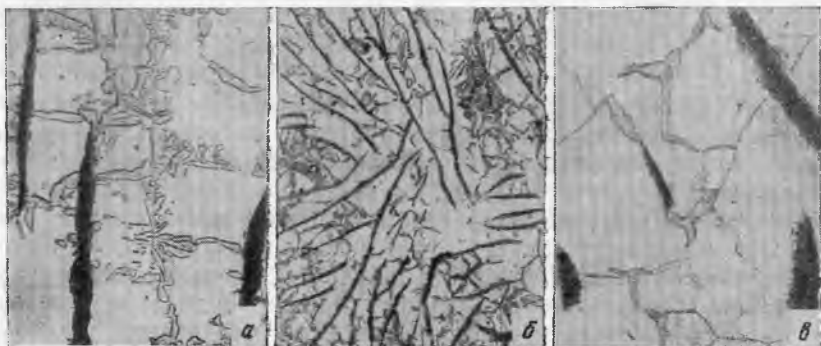


Рис. 309. Начало аустенитизации неоднородной по кремнию ферритной матрицы:

а — на периферии колонии, 760 °С, 3 ч, $\times 300$; б — в центре колонии, 790 °С, 6 ч, $\times 50$; в — вдали от центра, 790 °С, 1,5 ч, $\times 200$; Травление HNO_3

личивается и на периферии и в центре колонии. Из-за повышенной концентрации кремния около пластин графита часто сохраняется ферритная оболочка, тогда как вдали от них образуется много аустенита. В дендритных ветвях вначале аустенит не выявляется, а при повышении температуры появляется на границах зерен феррита. В этих ветвях, а также в центральных участках колоний и около пластин графита аустенитизация идет медленно даже при 850—900 °С (в медленно охлаждавшихся чугунах с 1,5—2,0% Si). Это связано, по-видимому, не только с медленным науглероживанием, но и с перераспределением кремния в процессе $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения.

Конечные стадии аустенитизации показаны на рис. 310. Последние участки феррита располагаются в виде цепочек, по-видимому, по границам зерен аустенита. Температура T_K конца аустенитизации тем выше, чем больше концентрация кремния в чугуне, чем больше степень микроликации и чем сильнее обогащаются кремнием последние участки феррита. Температура T_K понижается с увеличением продолжительности изотермической выдержки.

Аустенитизация при быстром нагреве до высоких температур (900—980 °С) начинается, как и при медленном нагреве, на периферии колоний и быстро распространяется к центру. Особенность ее в том, что аустенит вначале появляется и около пластин графита, образуя сплошную аустенитную оболочку (рис. 311); вдали от пластин графита аустенит обнаруживается на границах ферритных зерен. На периферии эвтектических колоний, особенно в чугунах с пониженным содержанием кремния, аустенитная оболочка около включений графита образуется при быстром нагреве до 800—850 °С; в центральных участках колоний она появляется при быстром нагреве до 950—980 °С (рис. 311, б). При высокой температуре и высоккрем-

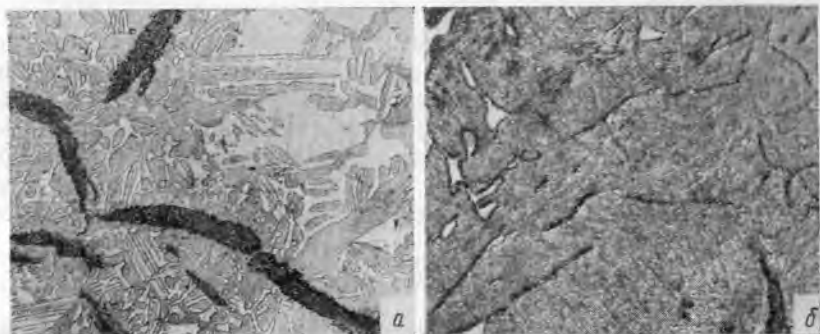


Рис. 310. Структура матрицы к концу аустенитизации. Травление HNO_3 :
а — 850 °С, 30 мин, $\times 200$; б — 900 °, 1,5 ч, $\times 600$

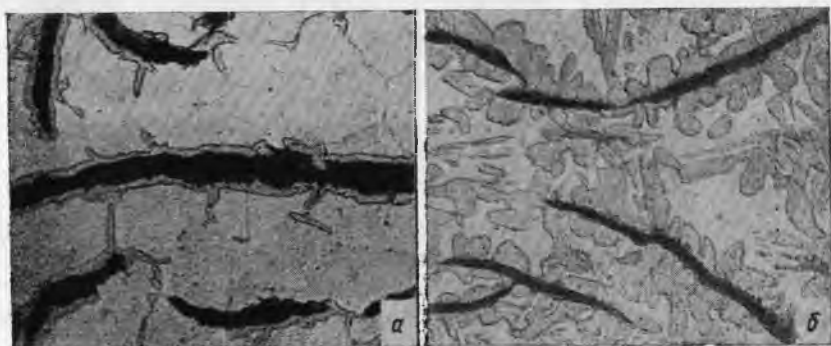


Рис. 311. Аустенитная оболочка около графита, $\times 200$:
а — на периферии колонии, 810 °С, 10 мин; б — в центре, 950 °С, 15 мин

нистый феррит около пластин графита может превращаться в аустенит, если он пересыщен углеродом. Пересыщение достигается прежде всего около растворяющегося графита, здесь и образуется аустенит.

Структурные изменения матрицы при нагреве серого ферритного чугуна с шаровидным графитом происходят аналогично [265, с. 15]. При медленном нагреве аустенит появляется вначале в малокремнистых участках матрицы: между ветвями дендритов на границах ферритных зерен вдали от сферокристаллов графита. С повышением температуры аустенит, распространяясь по границам ферритных зерен, приближается к графиту и к серединам дендритных ветвей. Чисто ферритная оболочка, а затем феррито-аустенитная, около графита сохраняется до высоких температур.

Если чугун с шаровидным графитом быстро нагреть до высокой температуры, около включений графита образуются оболочки аустенита. Их появление объясняется теми же причи-

нами, что и для чугуна с пластинчатым графитом. Нередко ферритный чугун с шаровидным графитом получают после кратковременного отжига (или замедленного охлаждения после затвердевания) модифицированного магнием чугуна, отбеленного при затвердевании. Образующиеся в твердом состоянии включения графита могут оказаться окруженными и высококремнистым и малокремнистым ферритом. В таком чугуне при температуре немного выше T_H около одних включений графита



Рис. 312. Структурные изменения при аустенитизации малоуглеродистого чугуна. Травление HNO_3 :

а — $\times 200$; б, в — $\times 150$

образуется аустенитная оболочка, а около других до высокой температуры сохраняется феррит.

В ковком ферритном чугуне аустенит образуется около включений графита из-за частичного выравнивания концентрации кремния в матрице при графитизирующем отжиге.

Структурные изменения матрицы при нагреве малоуглеродистых чугунов, в которых при кристаллизации создается двойная, или смешанная микроликвация (см. рис. 92, 93), имеют свои особенности. В зависимости от состава чугуна и условий кристаллизации в середине дендритных ветвей концентрация кремния может быть меньше, чем на периферии эвтектических колоний. В таком случае при медленном нагреве при наиболее низкой температуре образуется аустенит в середине ветвей (рис. 312, а). Необходимый для этого углерод поступает диффузионным путем от растворяющегося графита, расположенного между ветвями. При дальнейшем нагреве аустенит обнаруживается и в эвтектике (вначале на периферии колоний), а в дендритных ветвях — во всей малокремнистой сердцевине (рис. 312, б); в высококремнистой ободке на периферии ветви сохраняется ферритная структура. При еще более высокой температуре в середине ветвей и в графитной эвтектике аустенитизация завершается (или почти завершается), а на периферии ветвей сохраняются ободки с большим количеством феррита (рис. 312, в). Этот феррит аустенитизируется в последнюю очередь, при наиболее высокой температуре.

Как показано в п. 11, с увеличением содержания углерода в чугунах степень прямой ликвации кремния в дендритных ветвях аустенита уменьшается. Поэтому в чугунах с 2,7—3,0% С аустенит появляется раньше (при более низкой температуре) в графитной эвтектике, а затем в середине ветвей (рис. 313). При еще меньшей степени прямой ликвации в ветвях к моменту появления аустенита в середине ветвей, периферия эвтектиче-



Рис. 313. Аустенитизация чугунов со слабо выраженной прямой ликвацией кремния в дендритных ветвях. Травление HNO_3 , $\times 300$

ских колоний почти полностью аустенитизируется (рис. 313, а, б).

Следовательно, структурные изменения матрицы ферритного чугуна в процессе аустенитизации при медленном нагреве связаны с микронеоднородностью по кремнию, создающейся в основном при кристаллизации, а также при эвтектоидном распаде аустенита.

Перераспределение кремния в процессе аустенитизации происходит потому, что образующийся аустенит содержит меньше кремния, чем исходный феррит. Остающийся же феррит обогащается кремнием.

При исследовании аустенитизации чугунов обычно принимается, что во время закалки небольших образцов весь аустенит переходит в мартенсит (или мартенсит с остаточным аустенитом) и что поверхность мартенситных участков соответствует фронту роста кристаллов аустенита. В частности, принималось [392, 462], что мелкие зубцы на поверхности мартенситных участков (рис. 314, а) образуются в процессе роста кристаллов аустенита. Более тщательные исследования [179] показали, что в образцах, закаленных после частичной аустенитизации, наблюдается два феррита: обычный в виде узкой каемки, прилегающей к участкам мартенсита, и рельефный феррит, возвышающийся над обычным (рис. 314, б).

Рельефный феррит наблюдался в фосфористых сталях, нормализованных от температур критического интервала [235].

В чугунах рельефный феррит при травлении пикратом натрия быстро окрашивается в темный цвет, а феррит, прилегающий к мартенситным участкам, остается светлым (рис. 315, *а*). Следовательно, рельефный феррит — высококремнистый, а прилегающий к мартенситу — малокремнистый. С повышением температуры аустенитизации количество темнотравящегося

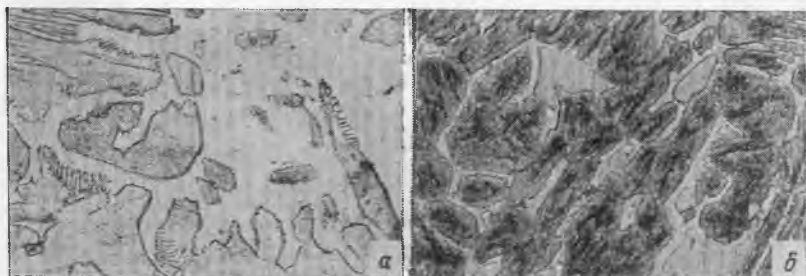


Рис. 314. Зубцы на поверхности мартенситных участков (*а* — центр колонии) и рельефный феррит (*б* — периферия колонии); 900 °С, 1,5 ч и закалка. Травление HNO_3 , $\times 600$



Рис. 315. Структура ферритного чугуна, закаленного после частичной аустенитизации:

а, б — травление пикратом натрия, $\times 600$; *в* — HNO_3 , $\times 1500$

феррита уменьшается; слой светлого феррита тем шире, чем выше температура нагрева и меньше продолжительность выдержки. С увеличением выдержки до 6—12 ч слой светлого феррита сужается и может исчезнуть. В охлажденных на воздухе образцах количество светлого феррита больше, чем в закаленных. После полной аустенитизации матрицы феррит может выделиться при охлаждении на воздухе и при закалке, но рельефный феррит в этом случае отсутствует. Эти факты говорят о том, что участки рельефного (темнотравящегося) феррита являются остатками исходного, а светлотравящийся, располага-

ющийся около мартенсита, выделяется из аустенита во время закалики или при охлаждении на воздухе («вторичный» феррит).

Мелкие зубцы на поверхности мартенситных участков всегда располагаются в слое светлого феррита (рис. 315, б, в). Следовательно, они образуются в процессе распада аустенита во время быстрого охлаждения, до начала мартенситного превращения. Подобное вращение пластин феррита в аустенит на-

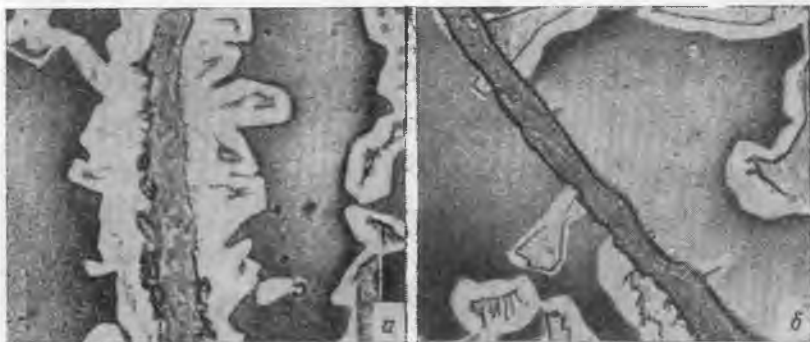


Рис. 316. Неоднородность по кремнию неаустенитизировавшегося феррита, нагрев при 950 °С, 15 мин:

а — охлаждение на воздухе; б — закалка. Травление пикратом натрия, $\times 600$

блюдается при закалке и малоуглеродистых сталей (пластины видманштеттового феррита и бейнита). Зубцы образуются обычно не на всех и не со всех сторон мартенситных участков. Объясняется это тем, что пластины феррита растут в аустенит только по определенным кристаллографическим направлениям. Истинная поверхность раздела аустенита с ферритом, образовавшаяся при нагреве, в закаленных или охлажденных на воздухе образцах характеризуется границей между темным и светлым ферритом. Эта граница гладкая, зубцов на ней нет. Даже после продолжительной выдержки (30—60 мин) при высокой температуре образцов ферритного чугуна с грубым графитом значительная часть аустенита при закалке превращается в светлотравящийся феррит.

Поскольку диффузионная подвижность атомов кремния в аустените и феррите невелика, то можно подумать, что концентрация кремния в светлотравящемся феррите такая же, как и в аустените, из которого он выделился во время закалики. Крупные участки неаустенитизировавшегося феррита при травлении пикратом натрия окрашиваются неоднородно: около каемки светлого феррита (т. е. около поверхности бывшего аустенита) он окрашивается сильнее (рис. 316). Здесь, благодаря быстрому нагреву до высокой температуры, аустенит об-



Рис. 317. Цветная микрофотография частично аустенитизированного и закаленного чугуна.

разовался в первую очередь около пластин графита в высококремнистом феррите. В охлажденном на воздухе образце (рис. 316, *а*) почти весь аустенит превратился в светлотравящийся феррит, а в закаленном (рис. 316, *б*) — только часть его. В аустените, образующемся и в бывших высококремнистых участках, концентрация кремния ниже, чем в исходном феррите. Около поверхности *А/Ф* концентрация кремния в феррите резко повышается и может оказаться выше максимальной в исходном феррите. От этой поверхности кремний благодаря

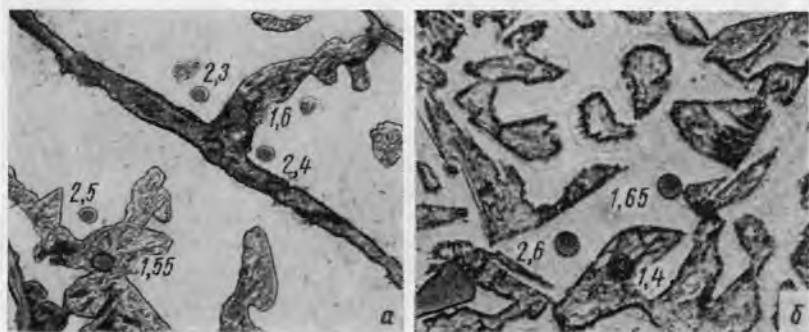


Рис. 318. Следы микрозонда на образцах частично аустенитизированного чугуна:

а — 950 °С, 30 мин, $\times 800$; *б* — 790 °С, 12 ч и закалка, $\times 600$ (цифры у следов микрозонда — количество кремния, %)

диффузии распространяется и в более удаленные участки феррита.

Таким образом, в результате перекристаллизации создается дополнительная неоднородность феррита по кремнию. Уже при слабом травлении пикратом натрия наиболее высококремнистые участки окрашиваются в синий и голубой цвета. В этом случае картина неоднородности матрицы хорошо передается только цветной микрофотографией (рис. 317, см. стр. 128). Черно-белая фотография в этом случае дает ошибочное представление о характере микрон неоднородности по кремнию, что, к сожалению, иногда не учитывается.

С перераспределением кремния связано образование в процессе превращения ажурной аустенито-ферритной структуры (см. рис. 312, *б*), а также сохранение до высоких температур на периферии эвтектических колоний мелких участков феррита (см. рис. 314, *б*).

С помощью рентгеноспектрального микроанализатора сделана количественная оценка перераспределения кремния при аустенитизации [188] (рис. 318). В участках мартенсита концентрация кремния меньше, чем в неаустенитизированном феррите. Толщина слоя феррита, выделившегося из аустенита

при закалке, мала (рис. 318, б), поэтому определить концентрацию в нем кремния трудно. Измерения на скошенных разрезах этих слоев дали величины, близкие к концентрации кремния в мартенсите.

Таким образом, процесс аустенитизации феррита в чугунах связан и с перераспределением кремния между аустенитом и ферритом. Скорость перераспределения велика. Возможно, это объясняется особым состоянием матрицы во время превращения [15]. Остающийся феррит обогащается кремнием и его аустенитизация завершается с трудом: только при нагреве до высоких температур или при длительной выдержке, приводящей к уменьшению разности концентраций.

Из-за исходной микроликвидации кремния и его перераспределения в процессе аустенитизации температура T_k конца аустенитизации выше верхней границы A_{12}^c интервала эвтектидного равновесия. С уменьшением скорости нагрева или увеличением продолжительности изотермических выдержек температура T_k приближается к A_{12}^c .

Перераспределением кремния обусловлены и некоторые, еще не рассмотренные особенности структуры матрицы, образующейся в процессе аустенитизации.

Так, в образцах, быстро нагретых до высокой температуры, а затем закаленных, около пластин или сферокристаллов графита и вдали от них наблюдается мартенсит, а на некотором удалении (за мартенситной оболочкой) — чисто ферритный слой или слой с большим количеством феррита. Этот феррит трудно аустенитизируется. Появление такой структуры объясняется образованием при высоком нагреве около включений графита аустенитной оболочки. Прилегающий к ней феррит обогащается кремнием, что тормозит дальнейший рост оболочки. Аустенит легко образуется и вдали от включений графита, благодаря пониженной там концентрации кремния. Рост этого аустенита обогащает кремнием феррит, прилегающий к аустенитной оболочке. Сильно обогатившийся кремнием феррит и сохраняется до высоких температур.

После завершения аустенитизации микронеоднородность матрицы по кремнию обычно сильно отличается от исходной. Кремний концентрируется в тех участках, в которых $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение происходило в последнюю очередь, при наиболее высокой температуре. Расположение этих участков зависит от условий нагрева чугуна. Типичная микронеоднородность матрицы после перекристаллизации представлена на рис. 319. Если при нагреве около пластин (или сферокристаллов) графита образовывалась аустенитная оболочка, то около них наблюдается светлотравящаяся пикратом натрия малокремнистая оболочка (рис. 319, б). В этом случае при повторном медленном нагреве уже при низких температурах (ниже T_n при первом медленном нагреве) около включений графита обнаруживалась аусте-

нитная оболочка, что еще раз свидетельствует о значительном перераспределении кремния в процессе аустенитизации.

Структурные изменения серого перлитного чугуна при субкритических температурах связаны со сфероидизацией и графит-

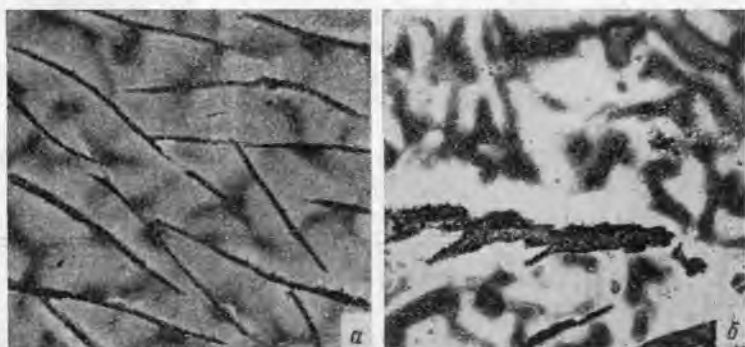


Рис. 319. Микронеоднородность матрицы по кремнию после завершения аустенитизации (980 °С, 3 ч и закалка), $\times 200$:

а — центр колонии; *б* — периферия. Травление пикратом натрия

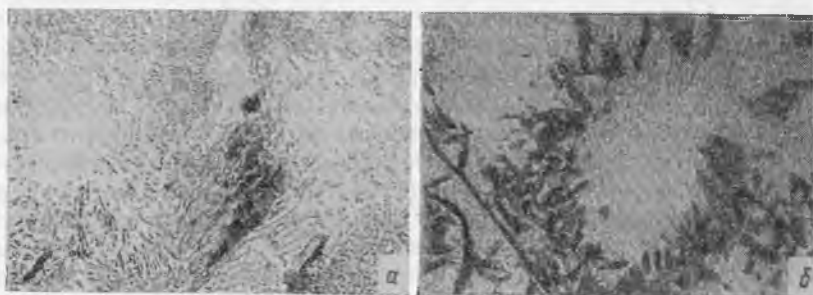


Рис. 320. Структурные изменения матрицы перлитного чугуна при:

а — субкритической температуре; *б* — в начале аустенитизации. Травление HNO_3 . $\times 300$

тизацией перлитного цементита. В чугунах с повышенным содержанием углерода ($>2,8\text{—}3,0\%$) перлитный цементит сфероидизируется, а затем исчезает быстрее в центральных участках дендритных ветвей (рис. 320, *а*), хотя пути диффузии углерода от них к графиту больше, чем для участков вблизи графита. Возможно, что быстрый уход углерода из высококремнистых ветвей вначале обусловлен не графитизацией, а диффузией его в ближайшие малокремнистые участки и выделением там в виде цементита [58, с. 209; 174; 177]. Заметно медленнее сфероидизируется и исчезает цементит около пластин графита, особенно на периферии эвтектических зерен и вдали от пластин графита, т. е. в участках матрицы с меньшей концентрацией кремния.

При некоторой температуре T_n начинается аустенитизация. Вначале аустенит появляется в периферийных участках эвтектических зерен на границах перлитных колоний — в наиболее малокремнистых участках. Ветви дендритов и центральные участки эвтектических зерен быстрее, чем при более низких температурах, освобождаются от перлитного цементита и становятся ферритными (рис. 320, б). В результате дендритная структура хорошо выявляется и при травлении азотной кисло-

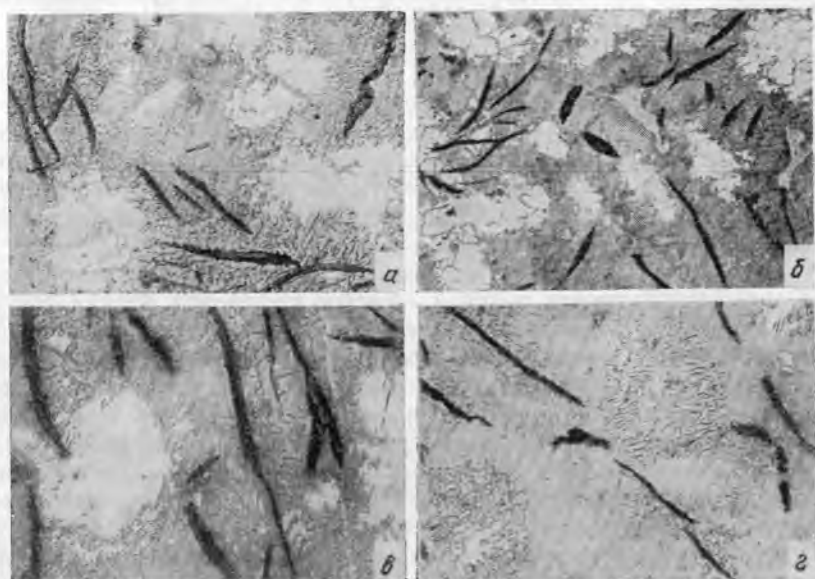


Рис. 321. Структура перлитного чугуна на периферии колоний, закаленного: а — на периферии колонии, 760 °С, 3 ч, $\times 300$; б — в центре колонии, 790 °С, 6 ч, ние HNO_3 , $\times 200$

той. С повышением температуры нагрева аустенит быстро появляется почти по всему сечению эвтектического зерна, а высококремнистые участки быстрее освобождаются от цементита (рис. 321). Из-за перераспределения кремния между аустенитом и ферритом и в перлитной матрице аустенит растет не сплошным фронтом. Создается ажурная, вначале аустенито-феррито-цементитная, а затем аустенито-ферритная структура. В перлитном чугуне ажурная структура более тонкая, чем в ферритном, а поэтому степень перераспределения кремния при превращении меньше. Аустенит вначале насыщается углеродом, поступающим в основном из растворяющегося цементита.

При быстром нагреве до высоких температур около включений графита образуются аустенитные оболочки. Участки феррита за этой оболочкой сохраняются долго. Если чугун быстро

нагреть даже до температуры выше T_K , то ветви дендритов вначале быстро освобождаются от цементита, становятся ферритными (рис. 321, в), а затем медленно аустенитизируются. В одном и том же чугуна с примерно одинаковой разветвленностью графита и степенью микроликвации при одинаковых изотермических выдержках температура конца аустенитизации перлитной матрицы заметно ниже, чем ферритной матрицы. Это можно объяснить более медленным науглероживанием и большим перераспределением кремния при аустенитизации ферритного чугуна.

На структурных изменениях при нагреве малоуглеродистого ($<2,8\%$ С) перлитного чугуна отражается наличие в матрице смешанной микроликвации кремния. Так, при субкритических температурах сердцевины дендритных ветвей освобождаются от цементита не в первую, а в последнюю очередь, а при быстром нагреве до T_H они аустенитизируются в первую очередь, тогда как высококремнистые периферийные участки ветвей освобождаются от цементита.

В условиях не очень медленного нагрева перлитного чугуна при температурах выше T_H быстро создается тонкая ажурная аустенито-ферритная структура матрицы и большого перераспределения кремния не происходит. В результате после аустенитизации матрицы в основном сохраняется исходный характер микронеоднородности по кремнию. Однако и в малокремнистых и в высококремнистых областях (особенно в дендритных ветвях) наблюдаются мелкие участки с более высоким содержанием кремния. Они соответствуют участкам феррита, аустенитизировавшимся в последнюю очередь.

Структурные изменения при аустенитизации перлитного чугуна с шаровидным графитом не отличаются от рассмотренных выше для чугуна с пластинчатым графитом.

Скорость аустенитизации и науглероживания матрицы, как и температуры начала T_H и конца T_K аустенитизации, зависит не только от состава чугуна и структуры матрицы, но и от числа и разветвленности графитных включений и степени микроликвации примесей, прежде всего кремния и фосфора. В одной из ранних работ [28] исследовалась скорость образования и науглероживания аустенита в сером чугуна с пластинчатым графитом. Исследования подвергали перлитные чугуны с 1,19—1,97% Si и почти ферритные с 2,46% Si и 3,77% Si. Образцы объемом 1 см³ после нагрева закалывали в воде, охлаждали на воздухе и с печью. Количество мартенсита определяли микроструктурно в закаленных образцах и перлита в охлажденных на воздухе и с печью, а химическим анализом — процент связанного углерода.

В чугуна с 2,46% Si мартенситная матрица получена при закалке с 800°C, 2 ч; с 850°C 1 ч и с 900°C — без выдержки. При охлаждении на воздухе после 3-ч выдержки получилось

перлита: с 800 °С 75%, с 850 °С 95% и с 900 °С 100%; а при охлаждении с 900 °С без выдержки 75% перлита. Как видно, науглероживание аустенита до эвтектоидного состава идет заметно медленнее, чем его образование.

Зависимость степени науглероживания аустенита в чугунах с 2,46% Si от времени и температуры выдержки, оцениваемая

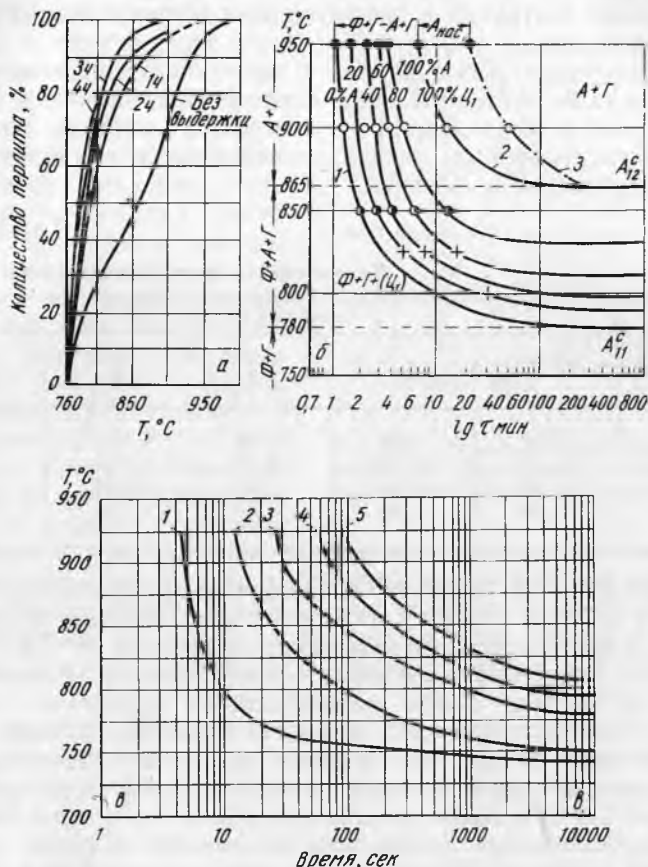


Рис. 322. Диаграммы аустенитизации и науглероживания аустенита:

а — серый чугун с 2,46% Si; б, в — с шаровидным графитом (1 — 5%; 2 — 25%; 3 — 50%; 4 — 75%; 5 — 100% аустенита)

по количеству образовавшегося перлита в охлажденных на воздухе образцах, показана на рис. 322, а [62, 225]. Насыщение аустенита углеродом (по-видимому, до эвтектоидного состава) при температурах выше T_K (кривая 2 на рис. 322, б) происходит медленно: при 870 °С время насыщения составляет 3 ч.

В работе [62] указывается, что при медленном нагреве (≈ 1 град/мин) насыщение аустенита достигается непосред-

ственно по окончании превращения. Так как температура T_k выше верхней границы A_{12} эвтектоидного интервала, на кинетическую диаграмму аустенитизации чугуна следовало бы наносить и кривую науглероживания аустенита до равновесного состава, а не до эвтектоидного. Кроме того, следовало бы наносить и линию завершения залечивания микропор, образовавшихся между матрицей и графитом при аустенитизации. Таких данных пока нет.

Анализ литературных данных о кинетике образования и науглероживания аустенита затруднен вследствие того, что в разных работах исследовали чугуны разного состава, по разному ферритизированные, отличающиеся числом или разветвленностью графитных включений.

Таблица 12

Химический состав исследованных чугунов

Условный номер чугуна	Химический состав, %				
	C	Si	Mn	S	P
1	2,84	1,92	0,82	0,076	0,154
2	3,40	1,75	0,97	0,056	0,125
3	3,80	1,82	0,55	0,063	0,123
4	3,58	1,52	0,80	0,048	0,093

В работе [179] скорость образования и науглероживания аустенита в сером чугуне с пластинчатым графитом исследована на образцах одного и того же промышленного чугуна с почти ферритной матрицей, крупным эвтектическим зерном (см. рис. 87) и грубым слабо разветвленным графитом — образцы $\Phi Г$; с почти перлитной матрицей, крупным эвтектическим зерном и почти таким же грубым графитом — образцы $П \Phi$; с ферритной матрицей, мелким эвтектическим зерном (диаметром 0,2—0,3 мм) и очень тонким графитом — образцы $\Phi Т$ (см. рис. 89). Химический состав исследованных чугунов указан в табл. 12. Образцы $\Phi Т$ изготовляли из чугунов 2 и 4. Температуру начала аустенитизации определяли закалочно-структурным методом. В разогретую до заданной температуры печь загружали образцы $\Phi Г$, $П \Phi$ и $\Phi Т$ и после 7—10-мин прогрева выдерживали в печи от 5 мин до 24 ч. Во время выдержки образцы закалывали в соленой воде. Микроструктурно определяли количество мартенсита или феррита. Полученные результаты для всех чугунов оказались примерно одинаковыми. Для образцов $\Phi Г$ и $П \Phi$ из чугуна 1 они представлены на рис. 323.

Несмотря на заметное различие в содержании кремния, температура T_n для всех чугунов отличается всего на 5—7 град и составляет 760—765 °С. Объясняется это тем, что в результате

микроликвации минимальная концентрация кремния в периферийных участках эвтектических зерен почти одинакова. За температуру T_n принимали температуру, при которой первые кристаллы аустенита, обнаруживаемые при увеличении в 600 раз, появляются через 3—6 ч. В образцах $\Phi Г$, особенно при температурах до 820 °С, аустенитизация идет медленнее, чем в образцах $ПФ$, что связано, очевидно, с трудностями растворения графита.

Трехфазное равновесие $A + \Phi + Г$ при 780—800 °С не достигается и за 24 ч; наблюдается медленное увеличение количества аустенита. Это связано, по-видимому, с переходом атомов кремния из высококремнистого феррита в малокремнистый аустенит. Обедняющийся кремнием феррит превращается в аустенит.

В интервале 850—900 °С скорости аустенитизации образцов $\Phi Г$ и $ПФ$ сближаются, что можно объяснить наличием в образцах $ПФ$ небольшого количества феррита в центральных участках эвтектических колоний. В образцах $ПФ$, закаленных с 860 °С после 60-мин выдержки, матрица почти мартенситная, а в образцах $\Phi Г$, закаленных после 3-ч выдержки, есть немного феррита в дендритных ветвях и в центрах колоний.

В образцах $\Phi Г$ из чугуна 2 температура начала аустенитизации более высокая, чем в образцах $\Phi Г$ и $ПФ$. Это объясняется меньшей степенью ликвации кремния в быстро кристаллизовавшемся чугуне с тонким графитом. Интервал их аустенитизации $T_k - T_n$ составляет 30 град, тогда как для образцов $\Phi Г$ при 3-ч выдержке он равен 160 град (920—760 °С), а для образцов $ПФ$ — 120 град (880—760 °С). Широкий температурный интервал аустенитизации не только ферритных образцов $\Phi Г$, но и перлитных $ПФ$ нельзя объяснить только медленным растворением грубого графита. Он связан с большой исходной ликвацией кремния, а также с дополнительным перераспределением его при аустенитизации. Узкий интервал аустенитизации образцов $\Phi Г$ обусловлен малой степенью ликвации кремния и меньшим перераспределением его во время аустенитизации. Эти данные свидетельствуют и о том, что скорость аустенитизации связана со скоростью науглероживания матрицы, а что, в свою очередь, сильно зависит от исходной структуры, а

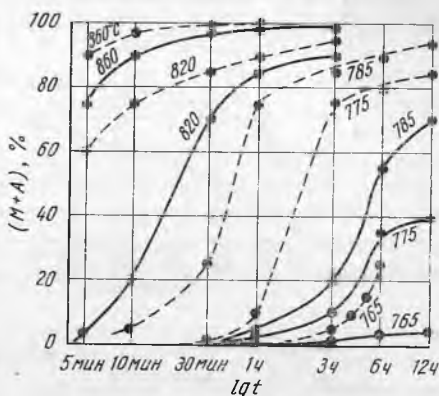


Рис. 323. Кривые аустенитизации образцов $\Phi Г$ (сплошные) и $ПФ$ (пунктирные) при различных температурах

в случае ферритной матрицы — от разветвленности графита; чем больше число или разветвленность графитных включений, тем легче пересыщается феррит углеродом и быстрее превращается в аустенит.

Для исследования скорости науглероживания матрицы в электропечь, нагретую до 980°C (что значительно выше температуры A_{12}), помещали образцы $\Phi Г$, $П Ф$ и $\Phi Т$ из одного и того же чугуна (2 или 4). Через 10, 30, 90 и 180 мин после

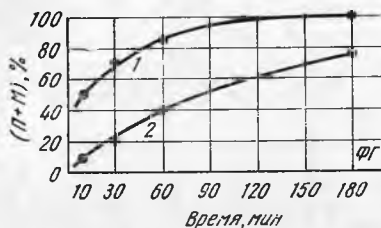
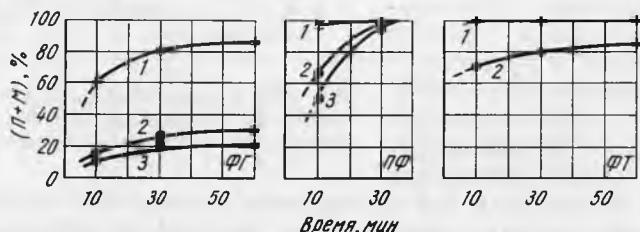


Рис. 324. Кривые науглероживания аустенита при 980°C в образцах с различной исходной структурой:

1 — закалка; 2 — охлаждение на воздухе; 3 — охлаждение с печью



нагрева образцы закаливали в соленой воде, охлаждали на воздухе ($180\text{--}200$ град/мин) и с печью со скоростью $7\text{--}10$ град/мин в интервале $850\text{--}600^{\circ}\text{C}$. Микроскопически определяли количество мартенсита, перлита и феррита. Оказалось, что в охлаждающихся на воздухе образцах наряду с тонкодифференцированным перлитом образуется мартенсит. Мартенсит наблюдается в виде оболочки вокруг островков фосфидной эвтектики и в виде мелких участков внутри колоний. При травлении азотной кислотой этот мартенсит имеет вид светлых кристаллов. При травлении пикратом натрия они окрашиваются в темный цвет значительно быстрее, чем перлит и легко выявляются.

Результаты опытов представлены на рис. 324. Как видно, образцы $П Ф$ и $\Phi Т$ аустенитизируются значительно быстрее и аустенит в них получается более высокоуглеродистым, чем в образцах $\Phi Г$. В образцах $\Phi Г$, охлажденных на воздухе и с печью, перлита меньше, чем мартенсита в закаленных образцах. Такая картина наблюдается даже после 60-мин выдержки. В образцах $П Ф$ за 30 мин аустенит науглеродился до эвтектоидного состава; в охлажденных на воздухе образцах феррита нет, а в охлажденных с печью его $\sim 5\%$. После 60-мин вы-

держки при охлаждении и на воздухе и с печью матрица получается перлитной. Интересно, что в охлажденных на воздухе образцах мартенсит не образуется и около фосфидной эвтектики. Это объясняется, по-видимому, тем, что благодаря большому тепловому эффекту перлитного превращения охлаждение образца настолько замедляется, что весь аустенит превращается в перлит.

Из полученных данных следует, что поскольку разветвленность графита в образцах $ЛФ$ и $ФГ$ почти одинакова, в образцах $ФГ$, охлажденных на воздухе и с печью, феррит выделился не в результате эвтектоидного распада $A \rightarrow \Phi + Г$, а из малоуглеродистого аустенита.

В образцах $ФГ$, охлажденных с 980°C на воздухе, количество выделившегося феррита только немного уменьшается с увеличением выдержки от 30 до 60 мин. Следовательно, в этих образцах феррит выделяется в результате эвтектоидного распада $A \rightarrow \Phi + Г$. Распад происходит быстро из-за большой разветвленности графита.

Фазовые превращения в образцах чугуна, быстро нагретых до 980°C , описать, пользуясь диаграммой $\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$, невозможно. Тем не менее некоторую информацию об этих превращениях можно получить. Пусть в исходном состоянии чугуна X (рис. 325) ферритная матрица неоднородна по кремнию, состав феррита изменяется от α'_1 до α'_2 . При быстром нагреве до 980°C в первый момент феррит сильно пересыщается углеродом. Равновесный состав его при этой температуре определяется точками на линии e_1p_1 , он изменяется в интервале от точки α_1 до точки α_2 . Если бы феррит был однороден, его состав определялся бы точкой α . В пересыщенном малокремнистом феррите ($\sim \alpha_1$) могут образовываться кристаллы аустенита состава γ_1 , а в высококремнистом феррите ($\sim \alpha_2$) — состава γ_2 ; $\alpha_1\gamma_1$ и $\alpha_2\gamma_2$ — коноды феррит — аустенит области $\alpha + \gamma$ при 980°C .

Следовательно, в пересыщенном неоднородном феррите могут образовываться кристаллы аустенита состава от γ_1 до γ_2 . По мере превращения феррит обогащается кремнием, соответственно и аустенит выделяется с большим содержанием кремния.

Последние высококремнистые участки феррита имеют какой-то состав α_3 , а образующийся из него аустенит — состав γ_3 . Во время аустенитизации и после ее завершения идет науглероживание аустенита и некоторое выравнивание его состава по кремнию. Состав наиболее бедного кремнием аустенита изменяется по кривой $\gamma_1\gamma'_1$, а наиболее богатого кремнием — по кривой $\gamma_3\gamma'_3$. Образовавшийся аустенит неоднороден и по кремнию и по углероду. В наиболее богатых кремнием участках аустенита концентрация углерода y_1 наименьшая, а в наиболее бедных кремнием — концентрация углерода y_2 наибольшая. Дальнейшая выдержка приводит к диффузионному ослаблению неоднородности аустенита по кремнию и связанной с ней неоднород-

ности по углероду. Состав высококремнистых участков меняется по изотерме $s_1a_1(\gamma_3\gamma_0$ и $\gamma_1\gamma_0$, соответственно), пока весь аустенит не достигнет равновесного состава γ_0 .

Изложенные соображения подтверждаются наблюдениями структурных изменений в образцах $\Phi\Gamma$, нагревавшихся при 980°C . Как и при более низких температурах аустенит быстрее образуется на периферии эвтектических колоний. Здесь в образцах, закаленных через 10 мин после начала выдержки, полу-

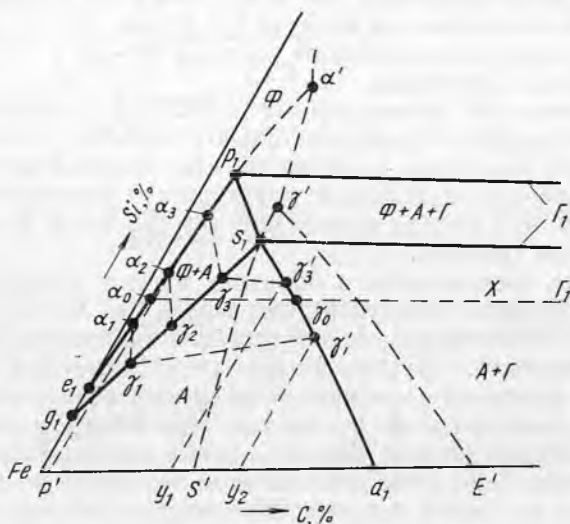


Рис. 325. Участок разреза диаграммы Fe—C—Si при 980°C

чается чисто мартенситная матрица, а в середине колоний на долю мартенсита приходится $\sim 15\%$ матрицы. В образцах, закаленных через 60 мин, только в центральных участках колоний наблюдается много феррита (рис. 326). В образцах, охлажденных на воздухе после 10-мин выдержки, в узкой пограничной полосе колоний матрица почти перлитная, а в остальных участках она почти ферритная. При охлаждении на воздухе и после 60-мин выдержки при 980°C большая часть аустенита превращается в феррит. Только вдали от пластин графита имеются мелкие участки тонкого перлита и мартенсита (рис. 326, б).

Травление пикратом натрия позволило установить количество и расположение аустенита, образующегося при различных выдержках, по количеству и расположению светлотравящегося феррита (рис. 327). Каждый участок перлита или мартенсита окружен толстой оболочкой светлого феррита, выделившегося из аустенита во время охлаждения. В закаленных образцах участки мартенсита крупнее перлитных участков в образцах,

охлажденных на воздухе, а оболочка светлого феррита значительно тоньше. И в центре колоний около пластин графита часто образуется оболочка аустенита, но при охлаждении на воздухе этот аустенит почти нацело превращается в феррит; большая часть его превращается в феррит и в участках, удаленных от графита. Из этого следует, что светлотравящийся феррит в закаленных и в охлажденных на воздухе (и даже с

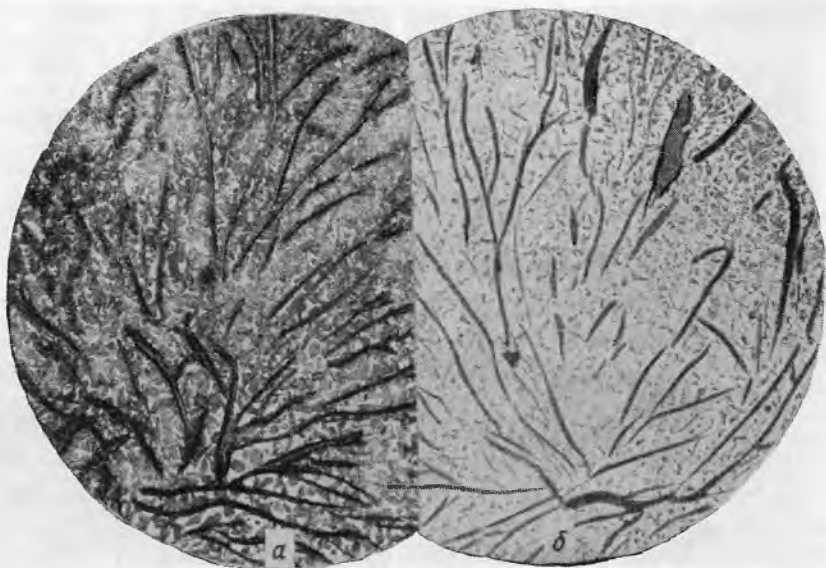


Рис. 326. Структура центра колонии. Нагрев при 980°C , 60 мин:
а — закалка; б — охлаждение на воздухе. Травление HNO_3 , $\times 50$

печью) образцах выделяется из малоуглеродистого аустенита, а не в результате эвтектоидного распада. Подсчет количества аустенита и перлита в середине колоний показал, что в образовавшемся за 10-мин аустените содержится менее 0,1% С.

В образцах, закаленных после 1-ч выдержки, в самом центре колоний наблюдается и неаустенитизировавшийся и выделившийся из аустенита вторичный феррит, а вдали от центра — только вторичный феррит. В образцах, охлажденных на воздухе, в середине колонии образовалось $\leq 15\%$ перлита (и мартенсита); следовательно, в аустените содержалось $\leq 0,12\%$ С. Закалка после 3-ч выдержки дает мартенситную матрицу и в центрах колоний, тогда как при охлаждении на воздухе здесь выделяется до 60—70% феррита, т. е. концентрация углерода в аустените здесь не превышала 0,30%.

В полностью аустенитизировавшихся образцах и охлажденных на воздухе или с печью при травлении пикратом натрия выявляется вновь образовавшаяся неоднородность феррита по

кремнию (рис. 328). В наиболее высококремнистых участках в первую очередь образуется феррит. Микронеоднородность по кремнию в таких образцах лучше передается цветной микрофотографией (рис. 329, см. стр. 160). Наиболее высококремнистые участки здесь имеют вид светло-голубой сетки по границам аустенитных зерен. Перлит располагается в малокрем-

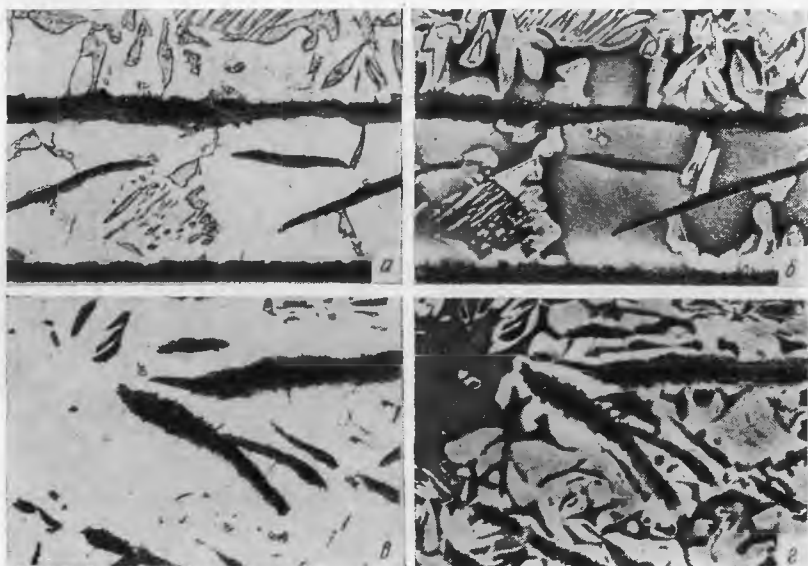


Рис. 327. Структура центра колонии. Нагрев при 980 °С, 10 мин:
а, б — закалка, один и тот же участок; в, г — охлаждение на воздухе, один и тот же участок
а, в — травление HNO_3 ; б, г — пикратом натрия, $\times 200$

нистых центральных участках зерен. Перлитные участки нередко пересекаются пластинами феррита.

Из рассмотренных экспериментальных данных видно, что и при такой высокой температуре, как 980 °С, в ферритном чугуна с грубым графитом образование и особенно науглероживание аустенита происходит медленно. Особенно медленно аустенитизируются и науглероживаются высококремнистые участки матрицы. Малая скорость $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения объясняется не только медленным науглероживанием феррита (из-за затруднений в переходе углерода от графита и малой скорости диффузии углерода в высококремнистый феррит), но и малой скоростью диффузии кремния от поверхности A/Φ в феррит.

Экспериментальных данных о скорости диффузии кремния в феррите, по-видимому, нет. В γ -железе эта скорость мала. Можно думать, что она мала и в феррите и в аустените. Поэтому перераспределение кремния между ферритом и аустени-

том, по-видимому, является узким звеном процесса аустенитизации. Медленное науглероживание аустенита связано с малой скоростью диффузии углерода в высококремнистый аустенит или с затруднениями в растворении графита из-за образования зазоров между графитом и матрицей.

В кремнистом аустените (феррите) направленная диффузия углерода определяется не градиентом концентрации, а градиентом активности [319]. Так как кремний повышает активность углерода и в феррите и в аустените, естественно ожидать, что в участки с повышенной концентрацией кремния углерод диффундирует медленнее, чем из высококремнистых в малокремнистые. Из того факта, что в начале превращения аустенит в ферритной матрице образуется вдали от графита, следует, что диффузия углерода не является узким звеном аустенитизации.

Затруднения в растворении графита, особенно грубопластинчатого, могут быть связаны с потерей контакта с матрицей в процессе превращения. В чугунах с сильно разветвленным графитом вероятность потери контакта меньше, степень ликвации кремния меньше, центров $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения возникает больше, значительного перераспределения кремния не создается, пути диффузии углерода значительно меньше. Благодаря этому достигается большая скорость аустенитизации и науглероживания аустенита, а также сравнительно узкий температурный интервал $T_n - T_k$.

Выше показано, что при обычном небольшом содержании фосфора в чугуне он концентрируется в основном в фосфидной эвтектике и в небольшом прилегающем к ней слое аустенита. В серых чугунах с 1,5—2,0% Si даже при медленном охлаждении, когда матрица по всему сечению эвтектических колоний получается ферритной, около участков фосфидной эвтектики имеется немного перлита. При нагреве такого чугуна аустенит около фосфидной эвтектики (в перлите) проявляется при более высокой температуре, чем в феррите (или перлите, в случае перлитного чугуна) на периферии колоний, но вдали от фосфидной эвтектики. Так, в чугунах, указанных в табл. 12, аустенит около фосфидной эвтектики появляется при 780—790 °C, т. е. при температурах на 20—25 град выше, чем вдали от нее. В образцах чугуна 3 при 790 °C за 30 мин в периферийных участках колоний образовалось ~40% аустенита, а около фосфидной эвтектики его нет совсем; здесь аустенит появляется только



Рис. 328. Структура центра колоний в образце, охлажденном на воздухе после 3-ч нагрева при 980 °C. Травление пикратом натрия, $\times 200$

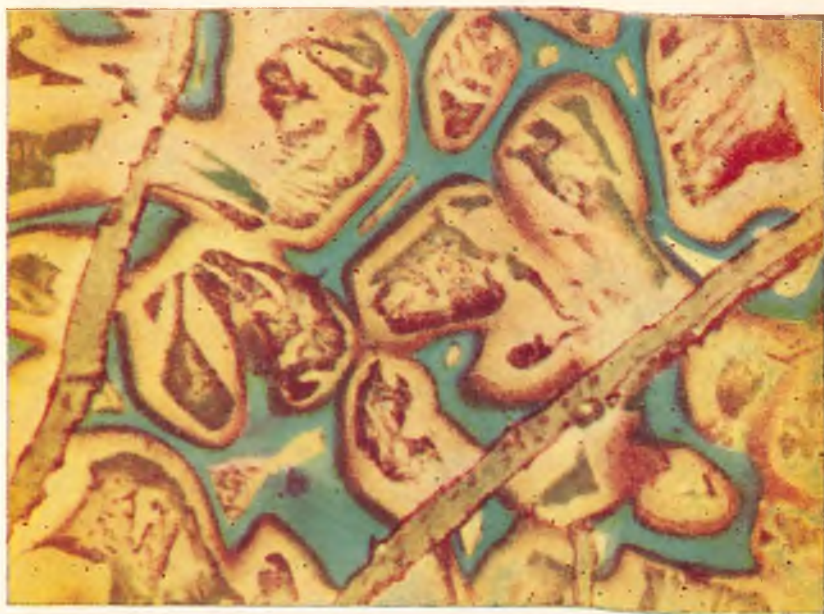


Рис. 329. Микронесоднородность феррита в образце, выдержанном при 980 °С, 3 ч и охлажденном на воздухе. $\times 800$.

при 1,5-ч выдержке. В образующемся фосфористом аустените цементит растворяется медленно. При 820 °С растворение не заканчивается за 3 ч. Около фосфидной эвтектики аустенитизация заканчивается при 810—820 °С. Для этих участков температуры T_H и T_K определяются совместным влиянием кремния и фосфора.

Аустенитизация белых Fe—C-чугунов мало отличается от аустенитизации углеродистых заэвтектоидных сталей. При нагреве немного выше точки A_1^M аустенит зарождается и растет в перлите (или феррите) дендритных ветвей и эвтектических колоний. Науглероживается аустенит в результате растворения перлитного цементита. При дальнейшем повышении температуры в аустените растворяется вторичный цементит или прилегающие к аустениту участки эвтектического цементита, если вторичного недостаточно для насыщения аустенита углеродом.

В белых кремнистых чугунах структурные изменения при нагреве, как и в случае серых чугунов, связаны с микроликвацией кремния. В доэвтектических чугунах при наиболее низкой температуре аустенит образуется в малокремнистых сердцевинах дендритных ветвей, а высококремнистые периферийные участки ветвей освобождаются от перлитного цементита и становятся ферритными. Ферритными становятся и участки бывшего аустенита в эвтектических колониях. Образовавшийся феррит аустенитизируется при более высоком нагреве.

Если в структуре белого чугуна, содержащего до 4% Si, имеются колонии карбидного эвтектоида, то уже при субкритических температурах силикокарбидная фаза сравнительно легко распадается на феррит и цементит [193]. Такой распад, частично или полностью, может произойти и в процессе охлаждения отливки. Вместо колонии карбидного эвтектоида образуется особая феррито-цементитная составляющая, названная *карбидным перлитом*. Количество цементита, образующегося при распаде силикокарбидной фазы, незначительно. Следовательно, содержание углерода в ней намного меньше, чем в эвтектическом силикокарбиде (3,4%). Скорость распада силикокарбидной составляющей тем больше, чем меньше концентрация кремния в сплаве. Возможно, что с уменьшением содержания кремния в аустените силикокарбидная фаза постепенно переходит в α' -фазу (Fe_3Si).

Аустенитизация колоний карбидного эвтектоида происходит немного позже, чем прилегающего к ним перлита. При этом цементитная составляющая частично сохраняется и тогда, когда весь силикокарбид (или образующийся из него феррит) аустенитизируется. Дольше всего в центре колонии сохраняется тонкая пластинка цементита, на базе которой начиналось формирование колонии карбидного эвтектоида при охлаждении отливки. В колониях карбидного эвтектоида, имеющих вид гексагональных призм, распада силикокарбидной составляющей

на феррит и цементит не наблюдается. Она графитизируется, но медленнее, чем цементитная составляющая [186]. Аустенизация силикокарбида этих колоний завершается позже, чем цементита.

28. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФОСФИДНОЙ ЭВТЕКТИКИ

В процессе термической обработки и при эксплуатации чугуны могут нагреваться до высоких температур. В этих условиях структура фосфидной эвтектики может изменяться. Эти изменения до последнего времени подробно не изучались.

Исследования [192] выполнены на образцах из промышленных чугунов (см. табл. 12) с почти ферритной ($\Phi Г$) и с почти перлитной ($ПФ$) матрицей. При температурах до 750°C даже за 10—12 ч в фосфидной эвтектике микроскопически заметных структурных изменений не происходит. Окружающий ее перлитный цементит сфероидизируется и частично графитизируется. Расположенный вдали перлитный цементит сфероидизируется и графитизируется быстрее. Около фосфидной эвтектики аустенит появляется при $780\text{—}790^{\circ}\text{C}$. В образцах $\Phi Г$ имеющегося здесь перлитного цементита недостаточно для науглероживания аустенита, поэтому начинается растворение цементита фосфидной эвтектики. В фосфидной эвтектике, окруженной ферритно-аустенитной матрицей, при 800°C в течение 1 ч весь цементит растворяется и она приобретает решетчатую, в основном фосфидо-ферритную структуру (некоторые участки феррита начинают аустенитизироваться). В окруженных аустенитом участках эвтектики цементит только частично растворяется. За 2 ч при 800°C и они приобретают структуру псевдобинарной эвтектики; цементит полностью растворяется, а феррит аустенитизируется частично.

В образцах этого же чугуна, но с перлитной матрицей, после 2-ч выдержки при 800°C участки фосфидной эвтектики окружены аустенитом и имеют точечное строение — цементит в них не растворился. Медленно он растворяется и при более высоких температурах: при 850°C — за 3—4 ч, тогда как в образцах $\Phi Г$ — за 30 мин; при 910°C — за 30—40 мин и за 2—3 мин соответственно. Это наблюдается и тогда, когда непосредственно около фосфидной эвтектики имеются пластины графита.

Науглероживание аустенита идет в первую очередь в результате растворения цементита. Около фосфидной эвтектики на образование и науглероживание аустенита вначале расходуется перлитный цементит. Если перлитного цементита недостаточно для образования и насыщения аустенита углеродом при данной температуре, то интенсивно растворяется и цементит фосфидной эвтектики. При температурах выше 850°C растворяются и крупные пластины цементита, часто встречающиеся в фосфидной эвтектике.

Из изложенного следует, что сохранение цементита в тройной фосфидной эвтектике даже в медленно охлаждавшихся ферритных чугунах обусловлено тем, что вплоть до температуры начала эвтектоидного превращения фосфидная эвтектика находится в контакте с пересыщенным или насыщенным угле-

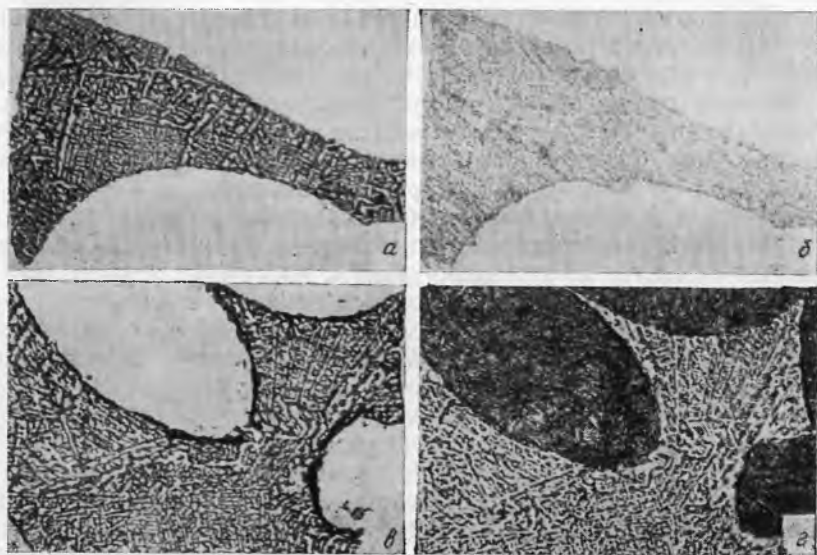


Рис. 330. Псевдобинарная фосфидная эвтектика:
а, б — в обезуглероженом до феррита поверхностном слое; в, г — в аустенизированной матрице; б, г — травление азотной кислотой; а, в — те же участки, травление реактивом Мураками

родом аустенитом, а следовательно растворение цементита фосфидной эвтектики в нем невозможно.

Вид псевдобинарной фосфидной эвтектики с фосфидо-ферритной и фосфидо-аустенитной структурой одинаков (рис. 330): эвтектика состоит из решетчатого фосфидного скелета, в промежутках которого расположен феррит (рис. 330, *а*) или аустенит (рис. 330, *в*). Такой же вид псевдобинарная эвтектика имеет и при травлении реактивом Мураками. При нагреве в окислительной атмосфере в поверхностном слое образца тройная эвтектика превращается в псевдобинарную фосфидо-ферритную эвтектику в результате обезуглероживания матрицы; цементит быстро удаляется из эвтектики и при субкритических температурах.

В чугунах, быстро нагретых до 850—950 °С, из фосфидной эвтектики вначале исчезает цементит, а затем происходит растворение фосфида и коалесценция фаз псевдобинарной фосфидо-ферритной эвтектики. Растворение фосфида идет быстрее в чугунах с исходной ферритной матрицей, в которых аустени-

тизация и науглероживание матрицы идут медленно. В ферритном чугуна, быстро нагретом до 900°C и выше, за 10—20 мин вокруг участков псевдобинарной фосфидо-ферритной эвтектики (рис. 331) образуется ободок высокофосфористого феррита ($\Phi\Phi$). С увеличением выдержки ободок расширяется. На периферии псевдобинарной эвтектики виден рыхлый слой, в кото-

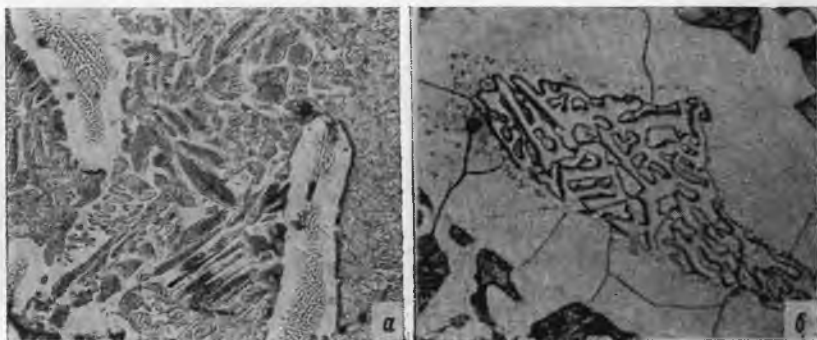


Рис. 331. Ободок $\Phi\Phi$ около псевдобинарной фосфидной эвтектики. Травление азотной кислотой:
а — $\times 200$; б — $\times 1500$

ром произошло растворение фосфида. В ободках, окруженных аустенитом, иногда наблюдаются острые выступы, образовавшиеся в результате ускоренного роста ободка по границам зерен.

Ободок $\Phi\Phi$ легко образуется в том случае, если на начальных этапах аустенитизации около фосфидной эвтектики создается не сплошная оболочка аустенита, а аустенито-ферритная структура.

В перлитных чугунах ободок $\Phi\Phi$ встречается редко, очевидно, потому, что образующийся около фосфидной эвтектики аустенит быстро насыщается углеродом и растворение в нем фосфора затрудняется. Ободок $\Phi\Phi$ имеет одинаковый вид в закаленных и в охлажденных на воздухе и даже с печью образцах; при сильном травлении азотной кислотой он рельефно выступает (как и неаустенитизировавшийся высококремнистый феррит) над ферритом, выделившимся из аустенита при охлаждении (рис. 331, б). Нередко около одной части псевдобинарной эвтектики имеется ободок, а около другой — его нет. В первой части эвтектика состоит из фосфида и феррита, а во второй — из фосфида и аустенита.

При травлении шлифа 2%-ным раствором пикриновой кислоты в ободках $\Phi\Phi$ легко выявляются границы зерен феррита (рис. 332), а сами зерна окрашиваются в коричневый цвет различных оттенков; фосфид и малофосфористый феррит остаются

светлыми. Границы зерен феррита хорошо выявляются и при травлении пикратом натрия; фосфид окрашивается в темно-коричневый цвет, а ободок $\Phi\Phi$ в различные радужные цвета, причем образуются концентрические полосы одинакового цвета, соответствующие одинаковой концентрации фосфора в феррите (рис. 333, см. стр. 160). Нередко при переходе от одного ферритного зерна к другому наблюдается резкое смещение изоконцен-

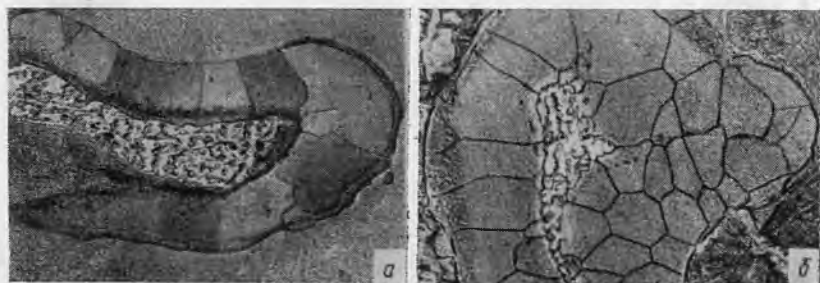


Рис. 332. Столбчатые (а) и равноосные (б) зерна феррита в ободке $\Phi\Phi$:
а — закалка с 980°C , 30 мин; б — охлаждение на воздухе после 950°C , 10 мин

трационных полосок. Это свидетельствует об анизотропии скорости диффузии фосфора в фосфористом феррите.

Микротвердость фосфористого феррита в ободке 370—380 кг/мм^2 , а кремнистого феррита вдали от фосфидной эвтектики 240—280 кг/мм^2 . По данным рентгеноспектрального микроанализа [184] содержание фосфора в ободках, образовавшихся при нагреве ферритного чугуна в течение 15—30 мин при 950 — 980°C , достигает 0,8—0,9%, а содержание кремния уменьшается до 0,4—0,5% (рис. 334).

На основе полученных данных процесс образования ободка $\Phi\Phi$ около псевдобинарной фосфидной эвтектики представляется следующим. При высоком нагреве ферритного или почти ферритного чугуна на образование около тройной фосфидной эвтектики аустенита вначале расходуются перлитный цементит, а затем цементит эвтектики. Если при этом аустенит оказывается малоуглеродистым (что возможно, по-видимому, всегда при неполной аустенитизации при температурах выше T_K), в нем и в прилегающем феррите легко растворяется фосфор.

При пересыщении аустенита фосфором происходит полиморфное превращение $\gamma \rightarrow \alpha$, образуется высокофосфористый феррит. В дальнейшем диффузия фосфора к аустениту от растворяющегося фосфида происходит через слой высокофосфористого феррита. Растворенный в аустените углерод частично входит в состав высокофосфористого феррита (ниже будет показано, что в этом феррите растворяется значительное количество углерода; кроме того, это следует и из диаграммы Fe—C—P), а частично, по-видимому, оттесняется в аустенит, как это наб-



Рис. 333. Ободок ФФ при цветном травлении пикратом натрия. $\times 800$.

людается при насыщении стали фосфором [300]. Такое отеснение объясняется тем, что фосфор повышает активность углерода в аустените, поэтому углерод диффундирует из высокофосфористого слоя в малофосфористые слои аустенита. Насыщение аустенита углеродом происходит, конечно, и в результате растворения графита. По мере обогащения углеродом прилегающего к ободку $\Phi\Phi$ аустенита растворение в нем фосфора замедляется. Этим, очевидно, и объясняется то, что ободок быстро расширяется при малых выдержках, а через 25—30 мин его расширение практически прекращается.

От фосфидной эвтектики растут

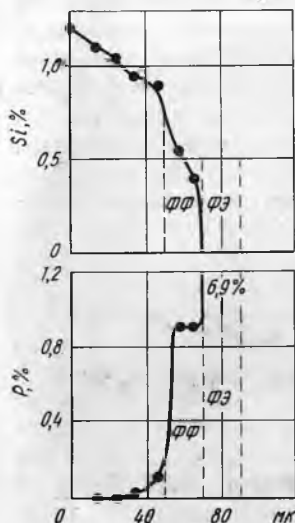


Рис. 334. Распределение кремния и фосфора около псевдобинарной фосфидной эвтектики с ободком $\Phi\Phi$

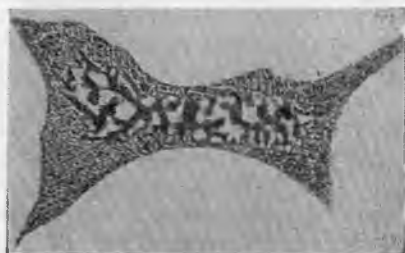


Рис. 335. Коалесценция фаз псевдобинарной эвтектики, выдержка при 980°C в течение 10 мин. Травление реактивом Мураками, X300

столбчатые зерна феррита, что характерно для фазовых превращений при диффузионном насыщении. Наблюдаемые в широких ободках равноосные зерна (см. рис. 332, б) представляют собой поперечные разрезы столбчатых зерен. Если при аустенизации сразу образуется высокоуглеродистый аустенит, фосфор в нем растворяется плохо, $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение не происходит и ободок $\Phi\Phi$ около фосфидной эвтектики не образуется. Это и наблюдается в перлитных и перлитно-ферритных чугунах.

Ободок $\Phi\Phi$ и феррит псевдобинарной эвтектики аустенизируются значительно позже или при более высокой температуре, чем окружающая их матрица (см. рис. 332, а). Однако потом, при охлаждении образца на воздухе или с печью, ободок вновь появляется. Следовательно, образовавшийся в ободке аустенит остается (по крайней мере при выдержках до 2—3 ч) малоуглеродистым и при охлаждении легко превращается в феррит.

В образцах ферритного чугуна, быстро нагретых до 950—

980 °С, происходит интенсивная коалесценция фаз псевдобинарной эвтектики. Нередко коалесценция наблюдается только в середине крупных островков эвтектики (рис. 335), тогда как в периферийных участках сохраняется тонкая решетчатая или игольчатая структура. Это объясняется, по-видимому, следующим. Уже во время нагрева цементит фосфидной эвтектики растворяется, эвтектика становится фосфидо-ферритной. При более высокой температуре феррит пересыщается углеродом, поступающим из прилегающего к эвтектике аустенита, и превращается в малоуглеродистый аустенит. Поскольку в феррите и малоуглеродистом аустените фосфид растворяется легко, то, пока сохраняется такое состояние псевдобинарной эвтектики, ее фазы коалесцируют быстро. В периферийных участках эвтектики аустенит образуется раньше и быстрее насыщается углеродом, поэтому здесь быстрее прекращается или совсем не происходит коалесценция.

Таким образом, в мелких участках и в периферийных слоях крупных участков псевдобинарной эвтектики при высоком нагреве сохраняется тонкая фосфидо-аустенитная структура потому, что здесь $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращение и насыщение аустенита углеродом достигается раньше, чем образец приобретает температуру, при которой интенсивно идет коалесценция фаз. Эти соображения подтверждаются тем, что более грубая структура псевдобинарной эвтектики наблюдается только в чугунах с исходной ферритной или почти ферритной матрицей и лишь при быстром нагреве; коалесценция идет быстро в первые несколько минут при 950—980 °С, а затем практически прекращается.

Благодаря тому что при высокой температуре тройная фосфидная эвтектика превращается в псевдобинарную фосфидо-ферритную или фосфидо-аустенитную, жидкая фаза может не появляться в чугуне и при 960—980 °С. Выдержка при этих температурах приводит к медленному растворению фосфида в аустените и в чугунах, с содержанием до 0,15% Р фосфидная эвтектика исчезает. При быстром нагреве чугуна, особенно перлитного, до 980 °С одни участки фосфидной эвтектики приобретают структуру псевдобинарной эвтектики и постепенно растворяются в аустените, а другие плавятся. Однако при продолжительной выдержке (6—10 ч) жидкая фаза постепенно кристаллизуется без образования особой структурной составляющей. Компоненты жидкой фазы (железо, кремний, углерод, фосфор) переходят в аустенит. Если при этом аустенит пересыщается углеродом, из него выделяется графит.

Исследования структуры чугуновых изделий, подвергавшихся многократным нагревам в процессе эксплуатации — в частности крупных изложниц, показали, что в них можно наблюдать всю гамму рассмотренных выше структурных изменений тройной фосфидной эвтектики. В изложницах для листовых слитков

внутренняя поверхность середины широкой грани разогревается до $\sim 1000^\circ\text{C}$. Уже при первых наливах в сильно разогревающихся слоях изложницы происходит полное или частичное растворение цементита тройной эвтектики и частичное растворение фосфидов, в первую очередь острых углов участков эвтектики. При многократном использовании изложниц в некотором слое стенки изложницы фосфидная эвтектика пол-

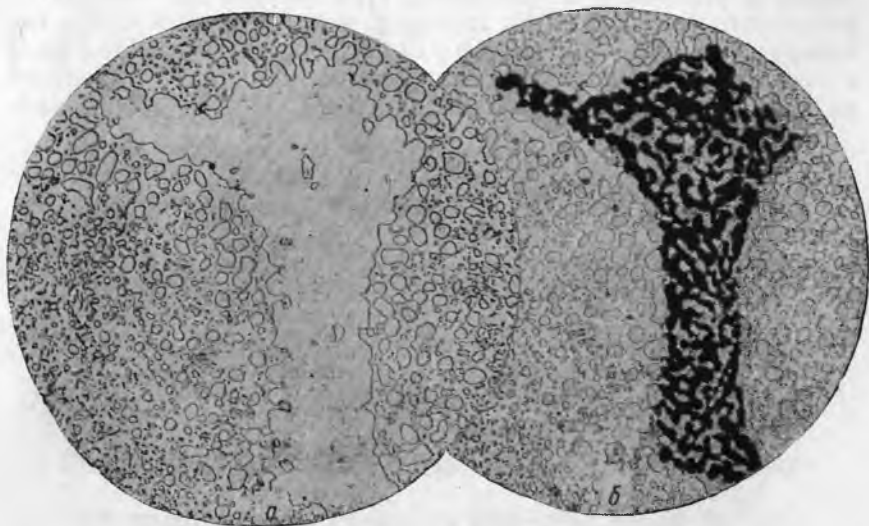


Рис. 336. Участок псевдобинарной фосфидо-цементитной эвтектики:
а — травление HNO_3 ; б — HNO_3 и реактивом Мураками, $\times 600$

ностью растворяется. В более глубоких слоях наблюдается псевдобинарная эвтектика с различной степенью коалесценции фаз. В слоях, нагревавшихся до $770\text{--}880^\circ\text{C}$, фосфидная эвтектика сохраняет трехфазное состояние, но ее участки заметно уменьшаются и происходит коалесценция фаз.

Нередко при травлении азотной кислотой вместо фосфидной эвтектики наблюдаются монолитные светлые кристаллы (рис. 336, а). Двойным травлением — реактивом Мураками, а затем азотной кислотой — выявлено, что эти кристаллы состоят из цементита и фосфида (рис. 336, б). Следовательно, в процессе коалесценции феррит (или аустенит) эвтектики превращается в цементит или фосфид. Для чугунов, много раз нагревавшихся до $800\text{--}820^\circ\text{C}$, характерно наличие около фосфидной эвтектики наряду с мелкими крупными равноосных зерен цементита (рис. 336). Их образование объясняется тем, что уже при первых нагревах не все кристаллы перлитного цементита около фосфидной эвтектики растворялись в образующемся аустените. Во время охлаждения они укрупнялись при распаде

аустенита. При повторных нагревах эти кристаллы еще меньше растворялись и снова укрупнялись во время охлаждения чугуна. В сильно нагревавшихся слоях стенки изложницы около фосфидной эвтектики наблюдаются признаки образования ободков высокофосфористого феррита при первых нагревах.

Исследования показали, что в закаленных и охлажденных на воздухе образцах высокофосфористый феррит сильно пересыщен и углеродом и фосфором. При нагреве до 400—500°C начинается дисперсионное твердение его — микротвердость повышается от 370—380 до 450 кг/мм² и даже выше. При этом с помощью оптического микроскопа никаких выделений не наблюдается. После нагрева до 600—750°C в ободке наб-

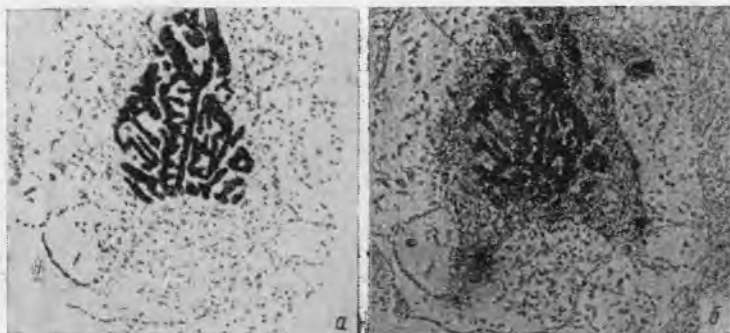


Рис. 337. Включения фосфида и цементита в бывшем ободке ФФ. Закалка с 950°C, 1 ч, повторный нагрев при 740°C, 3 ч: а — травление реактивом Мураками; б — дополнительно HNO₃, X600

Таблица 13
Микротвердость, кг/мм²

Темпера- тура отпуска, °С	Продолжитель- ность, мин	фосфористого феррита			мартенсита или перлита			обычного феррита		
		при охлаждении								
		в воде	на воз- духе	с печью	в воде	на воз- духе	с печью	в воде	на воз- духе	с печью
Без отпуска	—	379	370	354	555	370	357	283	233	220
500	15	370	387	—	478	350	344	246	267	254
	90	387	414	338	415	370	344	—	249	232
600	15	431	424	414	450	397	364	262	250	246
	90	450	396	—	351	344	351	231	231	246
700	15	389	396	326	326	350	374	245	250	223
	90	374	338	344	306	331	350	258	235	262

людаются мелкие пластинчатые включения фосфида (рис. 337, а), подобные включениям, выделяющимся из пересыщенного α -раствора в Fe—P-сплавах [364]. Если шлиф дополнительно протравить азотной кислотой, то в ободке выявляется и большое количество включений цементита (рис. 337, б). Располагаются они внутри и на границах ферритных зерен, в том числе

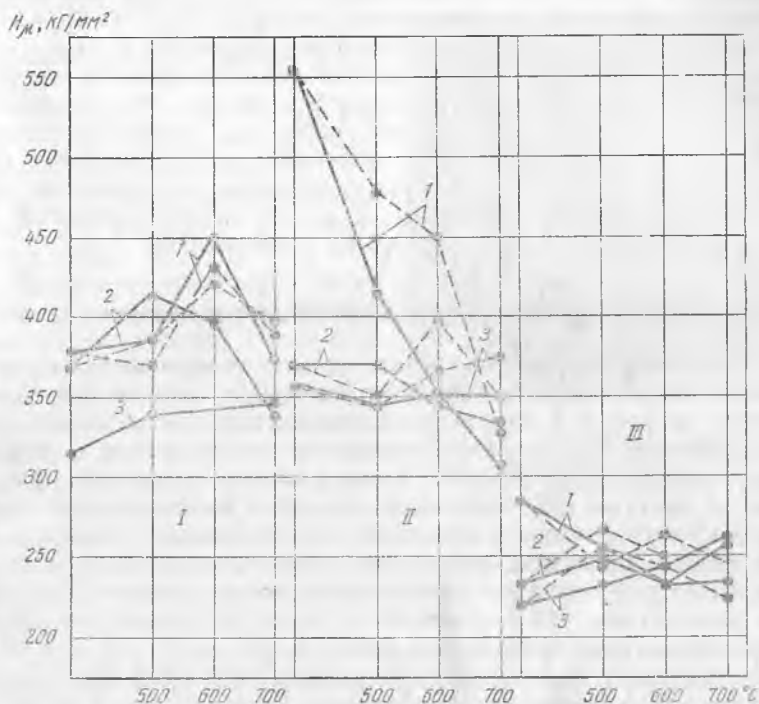


Рис. 338. Изменение микротвердости структурных составляющих чугуна при отпуске в течение 15 мин (пунктирные линии) и 90 мин (сплошные линии):

I — фосфористый феррит; II — мартенсит или перлит; III — обычный феррит (I — закалка; 2 — охлаждение на воздухе; 3 — охлаждение с печью)

на внешней границе ободка, в виде цепочки мелких кристаллов. Нередко на границах ферритных зерен наблюдаются и цепочки кристаллов фосфида.

В табл. 13 и на рис. 338 приведены результаты замеров микротвердости высокофосфористого феррита, мартенсита, перлита и обычного (кремнистого) феррита в образцах ферритного чугуна, выдержанных в течение 30 мин при 980 °C, охлажденных в воде, на воздухе и с печью, а затем отпущенных в течение 15 и 90 мин при 500, 600 и 700 °C. После отпуска все образцы охлаждались в воде. При отпуске закаленных и охлажденных на воздухе образцов микротвердость ободков ФФ

вначале сильно повышается, при некоторой температуре и продолжительности отпуска достигает максимума, а затем уменьшается. С увеличением выдержки при 500—600 °С микротвердость повышается в результате более полного распада α -раствора, а при 700 °С уменьшается из-за коалесценции включений фосфида и цементита. В закаленных с 980 °С образцах микротвердость мартенсита сравнительно невелика (~ 550 кг/мм²) и сильно падает с повышением температуры отпуска. При 700 °С она становится значительно меньше микротвердости перлита образцов, охлажденных на воздухе и с печью. Это говорит о том, что мартенсит в закаленных образцах малоуглеродистый.

Естественными являются и изменения микротвердости перлита и феррита. Нужно, конечно, учитывать, что различия микротвердости феррита связаны и с его неоднородностью по кремнию, которая в этих опытах не учитывалась.

29. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ МНОГОКРАТНЫХ НАГРЕВАХ

Изменения структуры чугуна при многократных нагревах зависят от его состава, исходного состояния, скорости и температуры нагревов и охлаждений, характера среды. Здесь рассматриваются структурные изменения, не связанные с окислением и обезуглероживанием. Такие условия создаются при нагреве в вакууме и нейтральных средах и во внутренних зонах отливок, нагреваемых в обычных окислительных условиях.

Термоциклирование ферритных серых и ковких чугунов при субкритических температурах не приводит к заметным структурным изменениям. Растворимость углерода в кремнистом феррите меняется при температурах ниже A_1 так мало, что это не отражается заметно на количестве имеющегося графита. Возможные при субкритических температурах сфероидизация и коалесценция графита и гомогенизация феррита также не обнаруживаются.

Если серые и ковкие чугуны содержат перлит, то термоциклирование при субкритических температурах приводит к сфероидизации и коалесценции цементита. Как и в изотермических условиях, они происходят в результате деления цементитных пластин на части и последующего диффузионного переноса углерода. При таком термоциклировании может происходить и графитизация цементита. Как и в изотермических условиях, она обнаруживается прежде всего в высококремнистых участках матрицы и происходит путем наслоения выделяющегося графита на имеющихся графитных включениях.

Сфероидизация и коалесценция перлитного цементита происходят при многократных субкритических нагревах и в белых чугунах. По мере того как цементит наслаивается на ледебуритном и вторичном, структура становится все более аномальной. Раньше всего феррит «очищается» от эвтектоидного цементита в

перлитных участках ледебурита, а с увеличением числа нагревов это происходит и в ветвях первичных дендритов. При субкритических нагревах возможна и графитизация белых чугунов, которая не отличается от изотермической.

При многократных нагревах до температур выше эвтектической и охлаждениях до субкритических температур структурные изменения осложняются. Рассмотрим их на примере ферритных серых и ковких чугунов.

Нагрев до температур выше A_1 (A_{12}) приводит к образованию аустенита ($\alpha + \Gamma \rightarrow \gamma + \Gamma$), а медленное охлаждение — к распаду аустенита ($\gamma + \Gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$).

Термоциклирование существенно изменяет вид графитных включений [8]. Например, в сером магниевом чугуне крупные включения графита растут, а мелкие, располагающиеся в низкокремнистых областях матрицы, растворяются. Укрупнение графитных включений происходит не только вследствие перехода к ним углерода от мелких включений, но и в результате образования наружной разрыхленной зоны, утолщающейся от одного цикла к другому (рис. 339).

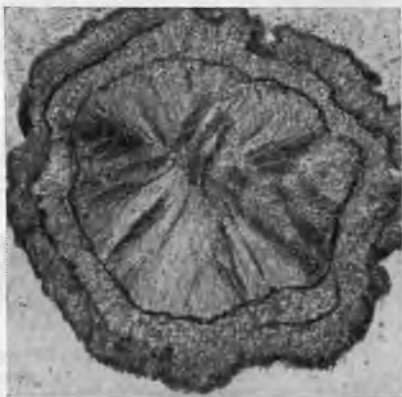


Рис. 339. Наружный разрыхленный слой сферокристалла графита. Не травлено, $\times 600$

При термоциклировании с ускоренным охлаждением «разбухание» графитных включений происходит без изменения шаровидной формы (рис. 340, а, б), а при медленном охлаждении графитные включения разветвляются (рис. 340, в, д). Последовательные этапы изменения вида графита при термоциклировании по режиму $680 \rightleftharpoons 960^\circ\text{C}$ показаны на рис. 341. В этих образцах ферритная матрица после каждого цикла восстанавливалась, а графитные включения необратимо изменялись: все больше разбухали в результате образования слоистой наружной зоны. Число слоев, обнаруживаемых в этой зоне, приблизительно соответствовало числу циклов. В матрице вблизи разбухших графитных включений обнаруживались мелкие поры; одна из них видна на рис. 341, г.

Многочисленные термоциклы, например, могут увеличить объем чугуна в несколько раз. В работе [8] показано, что изменение вида графитных включений и рост чугуна обусловлены накоплением пор при многократном растворении и выделении графита. Схематически это показано на рис. 342. При нагреве до температур выше A_1 матрица аустенитизируется. Это связа-

но со значительным растворением графита (рис. 342, *а, б*). Как показано раньше, при растворении графита между ним и матрицей образуются зазоры (см. рис. 269). Выделение вторичного и эвтектоидного графита при распаде аустенита (а также при графитизации перлитного цементита, если он образуется при охлаж-

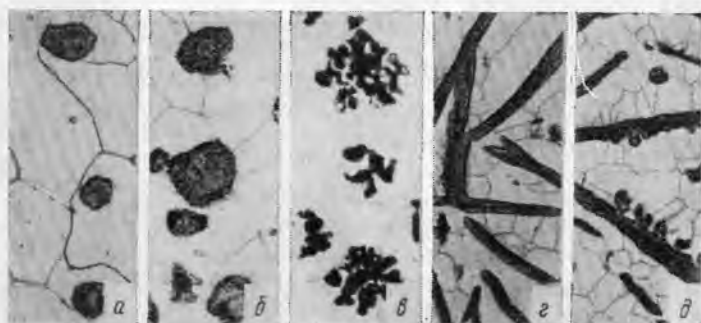


Рис. 340. Изменение формы графитных включений при термоциклировании:
а, г — до термоциклирования; *б, в, д* — после термоциклирования.
 Травление HNO_3 , $\times 200$

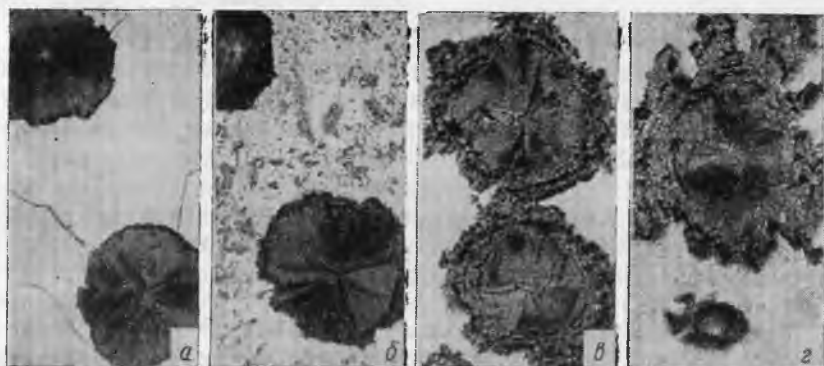


Рис. 341. Изменение формы шаровидных графитных включений при термоциклировании:
а — исходная структура; *б* — после двух циклов; *в* — после четырех циклов;
г — после восьми циклов. Травление HNO_3 , $\times 300$

дении) начинается на поверхности зазоров. При ускоренном охлаждении пересыщение углеродом велико и формируется сплошная графитная пленка. При медленном охлаждении и малых переохлаждениях графит выделяется лишь в отдельных участках поверхности зазора [8]. Затем он начинает расти и в сторону матрицы по мере притока к нему вакансий и атомов углерода. Зазор, таким образом, заполняется графитом лишь частично

(рис. 342, в). Размеры графитных включений при этом увеличиваются. Дополнительным источником углерода для их роста являются ближайшие мелкие растворяющиеся графитные включения. В результате одного полного цикла превращений ($\alpha + \Gamma \rightarrow \gamma + \Gamma$ при нагреве; $\gamma + \Gamma \rightarrow \alpha + \Gamma$ и $\text{Ц} \rightarrow \alpha + \Gamma$ при охлаждении) объем чугуна изменяется на величину суммарного объема пор, оставшихся незаполненными графитом и матрицей.

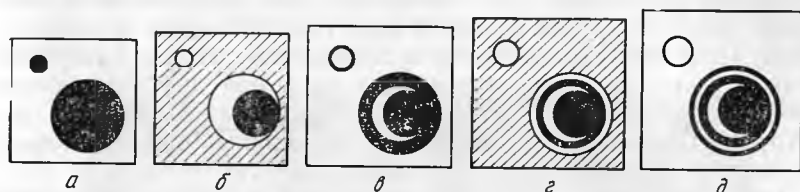


Рис. 342. Схема растворения и выделения графита при термоциклировании

Во время повторного нагрева опять растворяется часть периферийного слоя больших включений графита и образуются новые зазоры между ними и аустенитом (рис. 342, г). При охлаждении зазоры заполняются графитом не до конца, часть графита растет в матрице, размеры включений и их пористость увеличиваются (рис. 342, д).

Таким образом, при термоциклировании ядра крупных графитных включений остаются нетронутыми, тогда как периферийная часть разрастается, становится слоистой и все более рыхлой. Разветвлению наружной зоны при медленном охлаждении может способствовать неоднородное распределение кремния в матрице и неодновременность появления графита в разных участках поверхности зазоров. С ускорением охлаждения, когда роль сегрегации кремния ослабляется, что отмечалось и при рассмотрении эвтектоидного распада, а на поверхности зазоров сразу же образуется сплошная графитная пленка, включения растут равномерно, не теряя при термоциклировании шаровидной формы.

Повышение температуры нагрева при термоциклировании, увеличивающее количество растворяющегося и выделяющегося графита, усиливает разбухание графитных включений и рост чугуна.

Формирование металлической матрицы серых и ковких чугунов при термоциклировании определяется условиями охлаждения. В зависимости от скорости охлаждения она становится ферритной, феррито-перлитной, перлитной, бейнитной или мартенситной. Влияние степени переохлаждения на ход превращений аустенита рассматривалось в предыдущей главе. Следует лишь иметь в виду, что многократные нагревы чугуна уменьшают устойчивость аустенита.

Глава 9 СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ЧУГУНА

30. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ХОЛОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Чугуны подвергают пластическому деформированию сравнительно редко. Оно применяется при горячей ковке и прокатке литых заготовок из высоколегированных железных инструментальных сплавов ледебуритного класса и при деформационном упрочнении поверхности фасонного литья (например, при дробеструйном наклепе). В обоих случаях напряжения превышают предел текучести и структура чугунов меняется.

Деформирование чугуна при комнатной температуре изменяет внешний вид кристаллов и их внутреннюю тонкую структуру. Наиболее наглядно это можно показать на ковких и серых чугу-

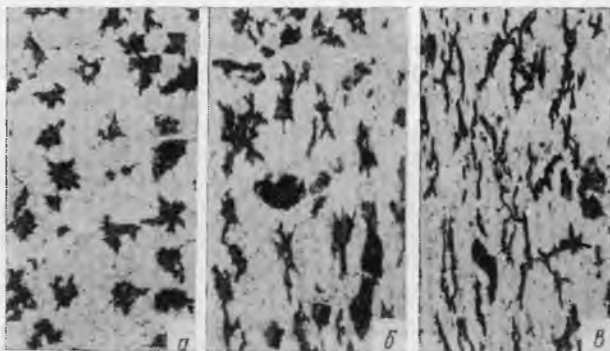


Рис. 343. Изменения структуры ковкого чугуна при деформировании, %: а — 0; б — 15; в — 40. Травление HNO_3 , $\times 100$

нах с однофазной матрицей (ферритной или аустенитной). В исходном состоянии чугуны содержат равноосные различно ориентированные зерна твердого раствора и графитные включения. При пластическом деформировании зерна матрицы, удлиняясь и утоняясь, утрачивают изомерность и в соответствии с характером деформирования приобретают форму волокон или дисков. Степень разориентации кристаллов при этом уменьшается. Меняется вид и графитных включений. В согласии с пластическим течением матрицы они также удлиняются и утоняются. На рис. 343 показаны изменения структуры ферритного ковкого чугуна с увеличением степени деформирования.

Об изменениях внутри зерен матрицы можно судить, изучая распределение дислокаций, выявляемых при помощи ямок, обра-

зующихся при специальных методах электролитического и теплового травления в местах выхода дислокаций на поверхность шлифа. Если при обычном травлении выявляются лишь границы зерен (рис. 344, *а*), то после электролитического травления видны субграницы и дислокации (рис. 344, *б, в*).

Феррит и аустенит. Изменения внутризеренной структуры матрицы при холодном деформировании рассмотрим на кремнистом феррите и Fe—Cr—Ni-аустените.

Основным механизмом пластической деформации кристаллов феррита и аустенита является скольжение. После самых слабых

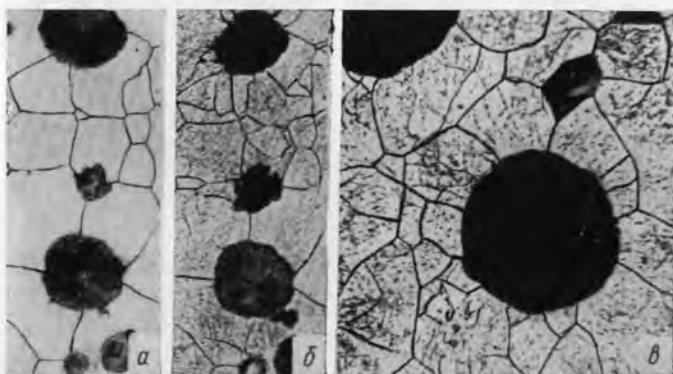


Рис. 344. Структура ферритной матрицы чугуна после обычного (*а*) и электролитического травления (*б, в*), $\times 500$
(*а* и *б* — одно и то же место шлифа)

деформаций следы скольжения видны как одиночные полосы, состоящие из отдельных ямок травления (рис. 345, *а*). На этом этапе полосы скольжения представляют собой короткие скопления дислокаций, задержанных у межзеренных и двойниковых границ и у препятствий внутри зерен. Расстояния между дислокациями у препятствий малы и ямки травления сливаются здесь в почти сплошные линии. Скольжение в феррите происходит по плоскостям (123), (110), (112), а в аустените — лишь по плоскости (111). С увеличением деформации число полос скольжения и число дислокаций в них растет (рис. 345, *б*). Кроме рядов, состоящих из отдельных ямок травления, появляются сплошные линии, пересекающие все зерно. Полосы скольжения, меняя направления, переходят и через границы зерен и двойников (рис. 345, *б, в*). Все больше встречается скольжение по пересекающимся плоскостям (рис. 345, *в, г*).

Помимо полос скольжения, в деформируемых кристаллах образуются двойники и складки. Особенно характерны они для феррита (рис. 346, *а, б*). Двойники имеют вид тонких пластинок и формируются в плоскости (112). Деформация аустенита двойникованием происходит при низких температурах и больших ско-

ростях деформирования; в этих условиях создается необходимый для двойникования уровень напряжений в аустените [108].

Двойникование феррита сильно осложняет картину деформации. При взаимодействиях друг с другом, с границами зерен, с

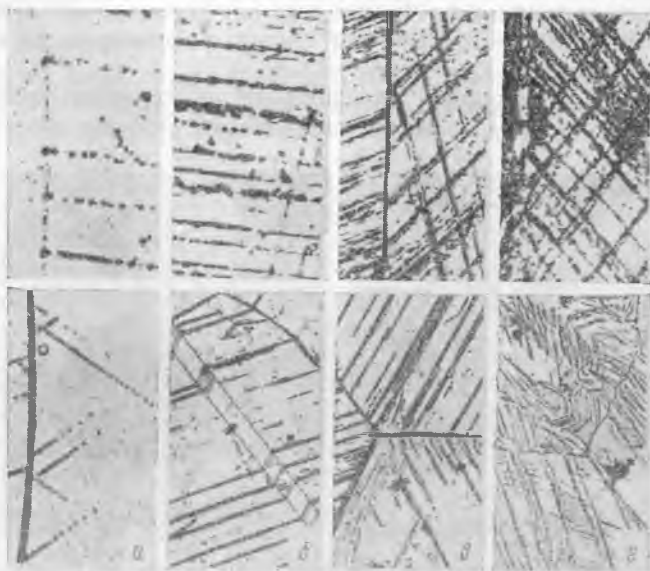


Рис. 345. Следы деформации в кремнистом феррите (вверху) и в аустените (внизу). Электролитическое травление, $\times 500$

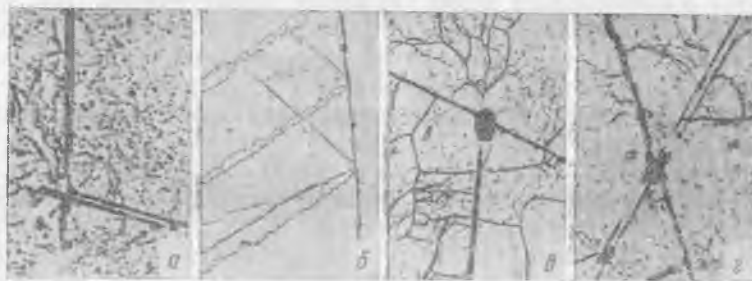


Рис. 346. Деформационные двойники в феррите. Электролитическое травление, $\times 500$

включениями графита двойники вызывают значительные перенапряжения и локальные деформации матрицы. Там, где двойник ударяет в межзеренную границу, образуются сильно деформированные факелообразные зоны, распространяющиеся в глубь зерна (рис. 347, а). Они состоят из многочисленных разветвлен-

ных линий скольжения, характерных для металлов с объемно-центрированной кубической решеткой. Судя по извилистости линий, они образуются главным образом винтовыми дислокациями в результате либо прорыва лавины через границу, либо активации дислокационных источников за границей.

При соударении двойников также возникает большая деформация. Начинаясь у их стыка, она распространяется в виде се-

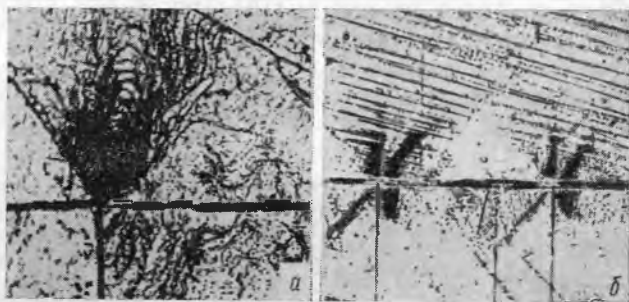


Рис. 347. Следы деформации в феррите. Электролитическое травление, $\times 500$

рий полос, сходных по виду с отраженными и преломленными лучами (рис. 347, б).

При взаимодействии двойников с препятствиями наблюдаются не только локальные деформации, но и трещинки. Металлографическое выявление их может быть осуществлено путем декорирования графитом. Нагрев и охлаждение чугуна после деформирования приводит к выделению графита в трещинах и они легко обнаруживаются под микроскопом. Графитные включения в трещинах в месте пересечения двойников друг с другом и с границей зерна показаны на рис. 346, г, в.

Деформация ферритной матрицы связана с содержанием кремния. Чем меньше концентрация кремния, тем легче развивается скольжение. Богатый кремнием феррит становится более жестким и при его деформировании увеличивается роль двойникования. Это проявляется и при неравномерном распределении кремния в матрице.

Перлит. При наличии в серых и ковких чугунах перлита пластическое деформирование матрицы затрудняется. Для начала и развития его требуются гораздо большие напряжения, о чем свидетельствует, например, повышение твердости чугуна при замене феррита перлитом.

Колонии перлита, основу которых составляет феррит, деформируются также скольжением, двойникованием и образованием складок [38]. Наличие в перлите цементитных прослоек затрудняет процессы скольжения в ферритных слоях и приводит к образованию складок. При малых напряжениях скольжение начи-

нается в феррите и идет преимущественно вдоль слоев. В отдельных местах, число которых растет с увеличением напряжений, начинается и поперечное скольжение. Благодаря присутствию цементита дислокации заклиниваются, и это ведет к изгибу цементитных пластин, к формированию складок и зарождению трещин (рис. 348). Поперечное скольжение в феррите может приводить к сдвигам в цементите, ведущим к делению пластин на части (рис. 348, б). Цементитные пластины могут разрушаться в складках и в местах наибольшего изгиба [121, 108]. Они могут, однако, и не разрушаться при изгибе (рис. 348, а, г). Деформируясь совместно с ферритом, цементит может быть более пластичным.

Цементит. Выявление дислокационной структуры перлитного цементита затруднительно ввиду тонкости строения колоний. Ин-

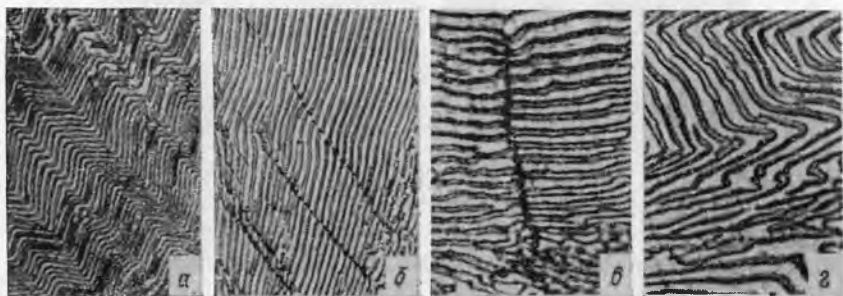


Рис. 348. Следы деформации в перлите:
а, б — $\times 600$; в, г — $\times 1200$. Травление HNO_3 .

тересная информация о поведении цементита при деформировании получена при исследовании крупных кристаллов первичного и эвтектического цементита [108, с. 105]. Нередко цементит рассматривают как фазу, проявляющую лишь упруго-хрупкое поведение при холодном деформировании. При обычных методах испытаний образцов растяжением или сжатием пластичность цементита трудно выявляется. Если, однако, пользоваться методом локального нагружения, удастся вызвать в цементите значительную пластическую деформацию и на холоду. На рис. 349, а—г показаны следы пластической деформации в первичном и эвтектическом карбиде белого чугуна. Деформация осуществляется скольжением. Чаще всего обнаруживается одна система скольжения, действующая в плоскости (001); возможны и две другие системы. Дислокации образуют короткие плоские скопления, характер распределения которых свидетельствует о трудностях поперечного скольжения.

После некоторой деформации кристаллы цементита разрушаются. Растрескивание начинается обычно на границе зерен, но может начаться и внутри их. В первичном цементите трещины растут, как правило, без расщепления, что обусловлено, по-ви-

димому, слоистостью строения цементита. В ледебуритном цементите обнаруживается много расщепленных трещин.

Образование трещин связано, по-видимому, с образованием в полосах скольжения мощных плоских скоплений дислокаций, что вызывает искривление и потерю устойчивости решетки в такой мере, что зарождаются трещины, лежащие в этих же плоскостях [228].

Как видно, из рис. 343, при холодной деформации чугуна значительную деформацию испытывают и включения графита. Ме-

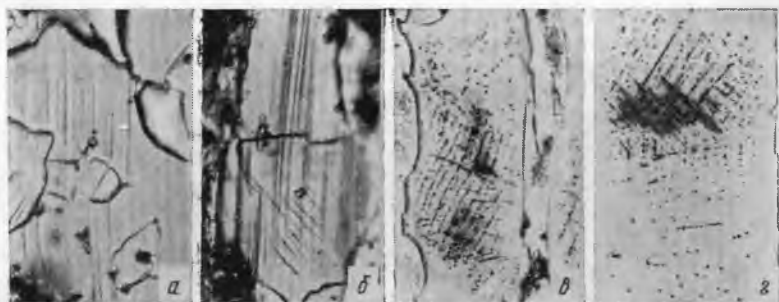


Рис. 349. Следы деформации в цементите. Тепловое травление, $\times 1000$

таллографических данных об изменении внутренней структуры графита, к сожалению, нет. На основании того, что он обладает слоистой структурой, можно предположить, что пластическое течение графита, как и цементита, происходит путем сдвига по базисным плоскостям, для чего требуются сравнительно низкие скалывающие напряжения.

31. СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ

Горячее деформирование происходит в условиях большой термической подвижности атомов и поэтому наряду с изменениями структуры и свойств, обусловленными деформацией кристаллов, идут и восстановительные процессы — возврат и рекристаллизация. При высоких температурах деформирования эти процессы устраняют следы деформации и восстанавливается поликристаллическая структура, характеризующаяся равноосностью зерен и малой плотностью дислокаций.

Феррит. Рассмотрим структурные изменения при горячем деформировании на примере кремнистого феррита с 3,27% Si, исследованного в работе [220]. При температурах в интервале 900—1270 °C кристаллы феррита деформируются в основном в результате скольжения. Генерирующиеся при этом дислокации и точечные дефекты в процессе самой деформации и после нее частично аннигилируют. Это происходит при встрече вакансий и

междузлеиных атомов и при сближении дислокаций разного знака.

При осаждении вакансий на дислокационных ступеньках становится возможным переползание дислокаций и их перестройка: они образуют ряды (стенки полигонов) в поперечном направлении скольжения. Сначала формируются короткие близко расположенные друг к другу стенки. Разные моменты этой начальной стадии полигонизации показаны на рис. 350, а. Дальнейшая перестройка дислокаций состоит в том, что некоторые из стенок удлиняются, а другие рассеиваются — их дислокации при помощи актов переползания и скольжения пристраиваются к длинным



Рис. 350. Структурные изменения при полигонизации и рекристаллизации кремнистого феррита. Электролитическое травление, $\times 1000$

рядам. Этот процесс рассеивания дислокационных стенок называют «рассыпанием» и «растворением». На этом этапе полигонизации длина дислокационных стенок и расстояния между ними увеличиваются (рис. 350, б). Происходящее при этом укрупнение полигонов приводит к формированию субзеренной структуры (рис. 350, в). Рост субзерен происходит и путем миграции границы вследствие диффузионного потока атомов через границу, обусловленного либо разной плотностью дефектов по обе стороны ее, либо ее кривизной и неравенством контактных углов, путем объединения соседних полигонов из-за рассыпания субграницы.

В дальнейшем идет рекристаллизация и формируются относительно крупные зерна феррита с малой плотностью дислокаций (рис. 350, г). Рекристаллизация происходит в основном из-за диффузионной миграции границ, но в отдельных участках возможно объединение субзерен и вследствие рассыпания границ. Остатки таких границ можно видеть на рис. 350, г. Миграция границ при рекристаллизации может быть вызвана различием контактных углов между зернами, кривизной границ, разной искаженностью решетки и различием плотности дефектов в соседних зернах.

Во время всех этих процессов плотность дефектов уменьшается, и при завершении рекристаллизации (рис. 350, г) она достигает уровня, имевшегося в исходных недеформированных кристаллах. Форма зерен при этом также восстанавливается — вместо продолговатых образуются равноосные кристаллы.

Аналогичные структурные изменения происходят и при нагреве холоднодеформированного кремнистого феррита. Благодаря этим изменениям упрочнение, полученное при холодной деформации, устраняется и кристаллы приобретают исходную пластичность.

Устранение следов деформации ведет к снижению свободной энергии сплава. Это снижение и является движущей силой рас-

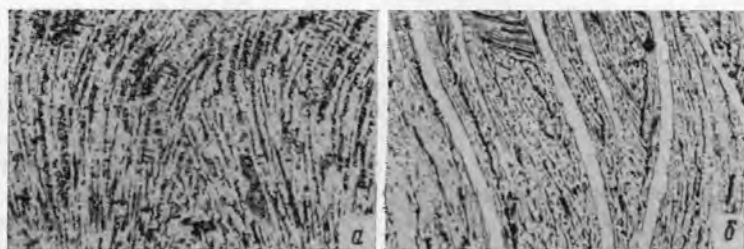


Рис. 351. Структура горячедеформированного белого чугуна. Травление HNO_3 , $\times 200$

смотренных выше процессов возврата и рекристаллизации деформированного феррита.

Цементит. В условиях горячего деформирования значительную пластичность проявляет и цементит. Как в доэвтектических, так и в заэвтектических чугунах цементитные пластины могут сильно изгибаться и утоняться без разрушения (рис. 351).

Горячая деформация цементита происходит односистемным скольжением по плоскостям, близким к плоскости спайности (001). Дислокации обнаруживаются в виде рядов плоских скоплений, направленных вдоль цементитных пластин (рис. 352, а). Лишь в местах большой концентрации напряжений (у трещин и неметаллических включений) встречается многосистемное скольжение и веерообразные скопления дислокаций.

При высоких температурах в деформированных кристаллах цементита обнаруживаются и признаки перестройки дислокаций; появляются короткие полигонизационные стенки, одни из них растут, а другие рассыпаются [267]. Дислокационные стенки направлены поперек цементитных пластин (рис. 352, б) и образуют замкнутые цепочки, ограничивающие субзерна (рис. 352, в). Раньше всего они появляются в наиболее напряженных областях. С удлинением высокотемпературной выдержки субзерна укрупняются (рис. 352, г). Рост происходит главным образом вследствие миграции границ (рис. 352, д). Этот процесс заметен лишь

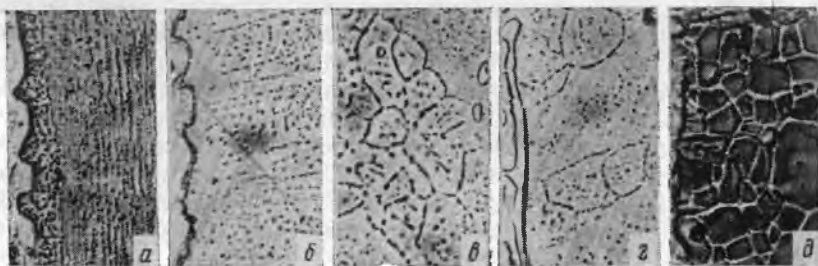


Рис. 352. Структурные изменения в цементите при полигонизации и рекристаллизации. Тепловое травление, $\times 1000$

при температурах выше 900°C . Эта температура составляет 0,6—0,65 от абсолютной температуры плавления цементита (для металлов, согласно соотношению А. А. Бочвара, она равна $0,35—0,45 T_{\text{пл}}^\circ\text{K}$). Из этого следует, что сильные ковалентные связи, характерные для карбидов, существенно затрудняют собирательную рекристаллизацию.

Как изменяется при нагреве структура графита деформированного чугуна, не известно. Заметных изменений внешнего вида деформированных графитных включений не происходит.

32. ВИДЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЧУГУНА

Из многочисленных видов термической обработки наибольшее применение для чугуна литья получили отжиг, нормализация, закалка и отпуск. Технология указанных обработок рассматривается в специальных монографиях [269]. Здесь отмечается лишь характер структурных изменений чугуна, связанных с термической обработкой.

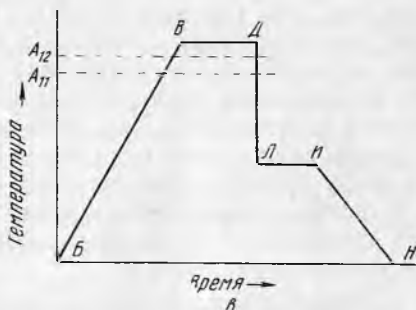
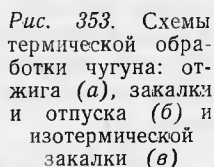
Отжиг, характеризующийся нагревом до определенной температуры, выдержкой при ней и медленным охлаждением, часто применяется для графитизации чугунных отливок частично или полностью отбеленных при кристаллизации.

Графитизирующий отжиг лежит в основе производства ковкового чугуна. В этом случае используются доэвтектические малокремнистые ($\sim 1\%$ Si) чугуны. В исходном состоянии они полностью отбелены, их структура состоит из перлита, вторичного и эвтектического цементита (см. рис. 228, б).

Режим графитизирующего отжига меняется в зависимости от того, какая требуется матрица — ферритная или перлитная (с пластинчатым либо сфероидизированным цементитом). При изготовлении ковких чугунов с ферритной матрицей применяют полный двухстадийный графитизирующий отжиг (рис. 353, кривая БЖЗИЛУ). Во время нагрева белого чугуна до температуры T_B

Ферритизация матрицы достигается во второй стадии графитизации в период *ИЛ*. Подбирается такая максимально возмож-

Ферритизация матрицы достигается во второй стадии графитизации в период *ИЛ*. Подбирается такая максимально возмож-



ная скорость охлаждения в интервале температур $T_H - T_L$, при которой эвтектоидный распад происходит без образования перлита, а лишь в результате реакции $A \rightarrow \Phi + G$. Эвтектоидный графит при этом наслаивается на имеющихся графитных включениях, а аустенитная матрица заменяется ферритной (см. рис. 267, г). После этого необходимости в медленном охлаждении нет, в интервале LU ферритный ковкий чугун охлаждается, не испытывая структурных изменений.

Медленное охлаждение в критическом интервале A_1 иногда заменяют длительной выдержкой *НЛ* при субкритической температуре T_H . В этом случае ферритизация матрицы чугуна происходит путем графитизации перлитного цемента, образовавшегося при охлаждении в интервале *ИН*.

Ковкий чугун с матрицей в виде пластинчатого перлита (см. рис. 271, б) получается при исключении второй стадии графитизации. При непрерывном охлаждении, характеризуемом кривой *ЗНО*, аустенит превращается в основном в перлит, степень дифференцировки которого определяется скоростью охлаждения. Матрица ковкого чугуна в виде зернистого перлита получается при субкритической выдержке *НР*. Пластины перлитного цемента, полученные в интервале температур $T_H - T_H$, делятся и сфероидизируются во время выдержки *НР*. При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры (участок *РС*) структура не меняется.

Графитизирующий отжиг применяется и для устранения отбела отливок из серого чугуна. Для этой цели обычно используют одностадийный отжиг по режиму *БЖЗО* (рис. 353). Температура отжига $T_{\text{ж}}$ в этом случае ниже ($\sim 850^\circ\text{C}$) и выдержка короче, поскольку серые чугуны содержат больше кремния, чем ковкие, и цементит графитизируется легче. В результате отжига отбел устраняется и матрица становится перлитной или перлито-ферритной (см. рис. 271, а, в), что определяется содержанием кремния и скоростью охлаждения в интервале *ЗН*.

Широко применяется в чугунолитейном производстве релаксационный отжиг для ослабления внутренних напряжений, возникающих в отливках при охлаждении после затвердевания. График его показан на рис. 353 (кривая *БЕКП*). Производится он при субкритических температурах, лежащих в интервале $400 - 650^\circ\text{C}$. Релаксация осуществляется путем пластических актов, происходящих при повышенных температурах под воздействием имеющихся в матрице напряжений. При этом идут и процессы полигонизации и рекристаллизации (см. рис. 350). При релаксационном отжиге могут происходить сфероидизация и графитизация цемента. Степень изменения при этом структуры матрицы определяется составом и исходным состоянием чугуна, температурой и длительностью отжига.

Нормализация — термическая обработка, включающая в себя нагрев чугуна до температур выше верхней границы A_{12} критического интервала (обычно до $850 - 900^\circ\text{C}$), небольшую выдержку и охлаждение на воздухе. Ее можно характеризовать кривой *БЖЗО* (рис. 353), если принять, что скорость охлаждения на этапе *ЗО* соответствует воздушному охлаждению.

Цель нормализации чугунных отливок — повышение прочности и твердости путем уменьшения количества феррита и увеличения доли перлита в структуре.

При нагреве до 850—900 °С в температурном интервале T_B — T_J происходит аустенитизация и науглероживание матрицы. При выдержке аустенит повсеместно приобретает слегка эвтектоидный состав. Если отливки невелики и содержание кремния в них невысокое, то при воздушном охлаждении эвтектоидная реакция $A \rightarrow \Phi + \Gamma$ происходит в незначительной мере и основная часть аустенита испытывает перлитное превращение; твердость и прочность матрицы после нормализации повышаются.

Для крупных отливок и высоких концентраций кремния охлаждения на воздухе недостаточно для задержки эвтектоидного распада $A \rightarrow \Phi + \Gamma$. В этом случае нормализация не дает желательного эффекта: доля перлита в матрице может не увеличиться и твердость не повышается.

Закалка и отпуск (улучшение) позволяют добиться большего упрочнения чугуновых отливок, чем нормализация. Схема улучшения чугуна показана на рис. 353, б. Температура аустенизации T_B обычно на 40—60 град превышает A_{12} . После выдержки при этой температуре аустенитная матрица приобретает слегка эвтектоидный состав. При охлаждении (участок DE) в закалочной среде (масло или вода) эвтектоидный распад подавляется, аустенит переохлаждается до температуры начала мартенситного превращения (точка M) и в интервале ME превращается в мартенсит (см. рис. 295, в). Некоторая доля аустенита, увеличивающаяся с повышением температуры закалки, остается непревращенной.

Закаленный чугун подвергают отпуску при 350—650 °С. Широко варьируется и выдержка ($ИЛ$ на рис. 353, б).

Как указывалось выше, мартенсит является пересыщенным твердым раствором углерода в α -Fe. При отпуске он распадается с образованием карбидных частиц разной дисперсности. С повышением температуры и длительности отпуска выделяются более крупные кристаллы карбида (или коалесцируют) и твердость чугуна падает. Феррито-карбидную матрицу, полученную в результате отпуска, называют трооститной ($T_{и} \sim 300 \div 450$ °С) или сорбитной ($T_{и} > 450$ °С). Однако указать четкую границу между трооститом и сорбитом невозможно, так как дисперсность карбидных частиц меняется непрерывно с повышением температуры и длительности отпуска.

При отпуске происходят изменения и кристаллов α -раствора. Они обедняются углеродом по мере выделения и укрупнения карбидных частиц, степень тетрагональности раствора при этом уменьшается, происходит аннигиляция дефектов, полигонизация, а при повышенных температурах и рекристаллизация.

Отпуская чугун при температурах, близких к A_{11} , можно получить матрицу, состоящую из равноосных зерен феррита и сфероидизированных кристаллов цементита, аналогичную зернистому перлиту.

Для упрочнения чугунового литья широко применяется изотер-

мическая закалка (рис. 353, в). Нагрев под закалку производится обычно до температур, слегка превышающих A_{12} . После небольшой выдержки *ВД* чугуны быстро охлаждают до температуры T_d и выдерживают в течение периода *ЛИ*, а затем охлаждают обычно на воздухе (*ИН*). При обработке по этому режиму происходят следующие структурные изменения чугуна. Нагрев на участке *БВ* приводит к аустенитизации матрицы. При охлаждении чугуна от температуры T_d превращения аустенита тормозятся вплоть до температуры изотермической ванны T_L . Эту температуру на практике изменяют от 500°C до точки M_H , в зависимости от уровня необходимой твердости. Чаще всего используют температуры в пределах $250\text{—}400^\circ\text{C}$. Во время выдержки *ЛИ* аустенит превращается в бейнит. После того, как основная часть матрицы становится бейнитной, чугуны охлаждают. В конечной структуре изотермически обработанных чугунов отливок, кроме бейнита, обнаруживается немного остаточного аустенита и мартенсита. Твердость, прочность и износоустойчивость чугуна с такой структурой выше, чем улучшенного чугуна со структурой сорбита и троостита отпуска.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авакян С. В. и др. ЖФХ, 1950, т. 24, № 9, с. 1057.
2. Арбузов М. П. и др. ФММ, 1965, т. 19, № 6, с. 835; 1966, т. 21, № 3, с. 464.
3. Ахматов Ю. С. и др. ДАН СССР, 1967, т. 169, № 6, с. 1231.
4. Байков А. А. Журнал русского металлургического общества, 1914, т. 4.
5. Бакли Г. Рост кристаллов. ИЛ, 1954.
6. Банди Ф. П., Стронг Г. М. Поведение металлов при высоких давлениях и температурах. Изд-во «Металлургия», 1965.
7. Баранов А. А., Бунин К. П. ДАН СССР, 1963, т. 151, № 6 с. 1393.
8. Баранов А. А. и др. Рост чугуна и стали при термоциклировании. Изд-во «Техника», 1967.
9. Баранов А. А., Гречный Я. В. В сб. «Развитие производства ковкого чугуна». Машгиз, 1963, с. 179.
10. Бартенев Г. М. Известия АН СССР, ОТН, 1961, № 3, с. 138.
11. Бартон В. и др. В сб. «Элементарные процессы роста кристаллов». ИЛ, 1959, с. 11.
12. Беликов А. М., Савинская А. А. ФММ, 1962, т. 14, № 2, с. 299.
13. Бельченко Г. И. В сб. «Металловедение и термическая обработка» (Приложение к журналу «Сталь»). Металлургиздат, 1959, с. 250.
14. Блантер М. Е. В сб. «Новое в металловедении». Машгиз, 1943, с. 36.
15. Блантер М. Е., Машков А. К. Металловедение и термическая обработка металлов. 1959, № 1, с. 6.
16. Бобро Ю. Г. Жаростойкие и ростоустойчивые чугуны. Машгиз, 1960.
17. Богачев И. Н. Металлографические основы получения качественного чугуна. Металлургиздат, 1941.
18. Богачев И. Н. Металлография чугуна. Машгиз, 1952.
19. Богачев И. Н. Металлография чугуна. Металлургиздат, 1962.
20. Богачев И. Н., Маханек Г. В. Литейное производство, 1963, № 2, с. 17.
21. Болотов И. Е. Сталь, 1963, № 3, с. 23; ФММ, 1965, т. 20, № 2, с. 259.
22. Болотов И. Е., Муравьев Е. А. В сб. «Рост и несовершенства металлических кристаллов». Изд-во «Наукова думка», 1966, с. 97.
23. Болотов И. Е. и др. В сб. «Рост кристаллов». АН СССР, 1957, с. 205.
24. Болховитинов Н. Ф. Металловедение и термическая обработка. Машгиз, 1961.
25. Борисов В. Т. В сб. «Рост кристаллов». АН СССР, 1961, т. 3, с. 187.
26. Борисов В. Т., Духин А. И. ФММ, 1961, т. 11, № 6, с. 893.
27. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. ОНТИ, 1935.
28. Бочвар А. М. и др. Вестник металлопромышленности, 1929, № 12, с. 81.
29. Бунин К. П. Металлург, 1938, № 5, с. 38.
30. Бунин К. П. Труды Уральского политехнического института. Металлургиздат, 1944, № 19, с. 80.
31. Бунин К. П. Известия АН СССР, ОТН, 1946, № 2, с. 305.
32. Бунин К. П. Отбеленный чугун. Металлургиздат, 1947.
33. Бунин К. П. Железоуглеродистые сплавы. Машгиз, 1949.
34. Бунин К. П. ДАН СССР, 1954, т. 95, № 1, с. 97.

35. Бунин К. П. Металловедение и обработка металлов, 1957, № 1, с. 17.
36. Бунин К. П. и др. Доповіді АН УРСР, 1958, № 10, с. 1070; 1959, № 9, с. 974; 1960, № 2, с. 188; 1961, № 10, с. 1063; 1963, № 5, с. 607; 1963, № 11, с. 1483.
37. Бунин К. П. и др. В сб. «Физико-химические основы металлургических процессов». Металлургиздат, 1964, с. 371.
38. Бунин К. П. и др. Графитизация стали. АН УССР, 1961.
39. Бунин К. П. и др. Литейное производство, 1966, № 4, с. 23.
40. Бунин К. П. и др. Литейное производство, 1960, № 7, с. 18.
41. Бунин К. П., Долинская Л. А. Доповіді АН УРСР, 1950, № 6, с. 457.
42. Бунин К. П., Иванцов Г. И. ДАН СССР, 1950, т. 72, № 6, с. 1051.
43. Бунин К. П. и др. Структура чугуна. Машгиз, 1952.
44. Бунин К. П., Калинин Л. Т. Доповіді АН УРСР, 1960, № 9, с. 1231.
45. Бунин К. П., Калинин Л. Т. Изв. вузов. Черная металлургия, 1961, № 7, с. 176.
46. Бунин К. П. и др. Изв. вузов. Черная металлургия, 1966, № 6, с. 161.
47. Бунин К. П. и др. В сб. «Структура металлических сплавов». Изд-во «Наукова думка», 1966, с. 67.
48. Бунин К. П. и др. В сб. «Структура и свойства чугуна и стали» (Научные труды Института черной металлургии, т. 26). Изд-во «Металлургия», 1967, с. 102.
49. Бунин К. П. и др. Литейное производство, 1953, № 9, с. 21.
50. Бунин К. П., Осада Н. Г. Литейное производство, 1963, № 6, с. 29.
51. Бунин К. П. и др. Литейное производство, 1956, № 4, с. 17.
52. Бунин К. П., Раппопорт С. Н. Металлург, 1938, № 5, с. 27.
53. Бунин К. П., Репин А. К. Литейное производство, 1959, № 4, с. 24.
54. Бунин К. П. и др. Литейное производство, 1966, № 5, с. 27.
55. Бунин К. П. и др. Литейное производство, 1965, № 9, с. 19.
56. Бунин К. П. и др. Доповіді АН УРСР, 1966, № 7, с. 887.
57. Бунин К. П., Таран Ю. Н. В сб. трудов Днепропетровского металлургического института. Гостехиздат УССР, 1955, т. 33, с. 292.
58. Бунин К. П., Таран Ю. Н. В сб. «Кристаллизация металлов». АН СССР, 1960, с. 180.
59. Бунин К. П. и др. Чугун с шаровидным графитом. АН УССР, 1955.
60. Бунин К. П. и др. ДАН СССР, 1955, т. 101, № 1, с. 65.
61. Бунин К. П., Федорова И. П. Известия АН СССР, Металлургия, 1964, № 3, с. 116.
62. Бунин К. П., Яценко А. И. В сб. «Получение и свойства чугуна с шаровидным графитом». Машгиз, 1962, с. 105.
63. Бунина Ю. К. и др. Изв. вузов. Черная металлургия, 1967, № 2, с. 152.
64. Бунина Ю. К., Таран Ю. Н. Заводская лаборатория, 1964, № 4, с. 463.
65. Бурцев В. Т. и др. Литейное производство, 1965, № 5, с. 27.
66. Быков В. Н., Виноградов С. И. Кристаллография, 1958, т. 3, № 3, с. 304.
67. Варма А. Рост кристаллов и дислокации. Ил, 1958.
68. Ващенко К. И. Модифицированный чугун. Машгиз, 1946.
69. Ващенко К. И., Головань Н. А. Литейное производство, 1956, № 7, с. 14.
70. Ващенко К. И. и др. Литейное производство, 1960, № 5, с. 28.
71. Ващенко В. И., Софрони Л. Магнийевый чугун. Машгиз, 1961.
72. Вейник А. И. Тепловые основы теории литья. Машгиз, 1953.
73. Вертман А. А. Литейное производство, 1964, № 8, с. 26.
74. Вертман А. А. и др. Литейное производство, 1964, № 10, с. 30.
75. Вертман А. А., Самарин А. М. ДАН СССР, 1960, т. 134, № 3, с. 326.
76. Витайкин Е. З. и др. Заводская лаборатория, 1954, № 2, с. 142.
77. Виттмозер А. В. В сб. «25-й Международный конгресс литейщиков». Машгиз, 1961, с. 476.

78. Вишневский А. С. В сб. «Высокопрочный чугун». Гостехиздат УССР, 1964, с. 74.
79. Вишневский А. С., Батуринская Н. А. Литейное производство, 1962, № 12, с. 26.
80. Вишневский А. С. и др. Литейное производство, 1967, № 1, с. 33.
81. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Физмашгиз, 1962, т. 2.
82. Вульф Б. К., Ромадин К. П. Авиационное металловедение, Оборонгиз, 1962.
83. Галемина О. М. Научные доклады высшей школы, 1959, № 1, с. 168.
84. Гардин А. И. Кристаллография, 1962, т. 7, № 6, с. 854.
85. Гегузин Я. Е. Макроскопические дефекты в металлах. Metallurgizdat, 1962.
86. Геллер Ю. А. Инструментальные стали. Изд-во «Металлургия», 1968.
87. Гиршович Н. Г. Чугунное литье. Metallurgizdat, 1949.
88. Гиршович Н. Г. Современное состояние теории графитизации. Машгиз, 1959.
89. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. Изд-во «Машиностроение», 1966.
90. Гиршович Н. Г., Нехендзи Ю. А. Литейное производство, 1956, № 3, с. 14; № 4, с. 13; № 6, с. 14; № 12, с. 13.
91. Глазов В. М. Известия АН СССР. Metallurgia и топливо, 1961, № 2, с. 13.
92. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов. Metallurgizdat, 1962.
93. Горев К. В. и др. В сб. «Механические свойства литого металла». АН СССР, 1963, с. 91.
94. Горев К. В., Шевчук Л. А. В сб. «Металловедение и термическая обработка металлов». (Физико-технический институт АН БССР). Изд-во «Наука и техника», 1965, с. 12.
95. Горев К. В., Шевчук Л. А. ДАН БССР, 1966, № 10, с. 778.
96. Горшков А. А. Литейное производство, 1955, № 3, с. 17.
97. Горшков А. А. и др. Справочник по изготовлению отливок из высокопрочного чугуна. Машгиз, 1961.
98. Горшков А. А., Волощенко М. В. Литые коленчатые валы. Изд-во «Машиностроение», 1964.
99. Горшков А. И. и др. Литейное производство, 1956, № 4, с. 23.
100. Горшков А. А., Сидоренко Р. А. Изв. вузов. Черная металлургия, 1958, № 8, с. 39.
101. Горшков А. А., Сидоренко Р. А. Наукові праці інститута машинознавства АН УРСР, 1958, № 8, с. 45.
102. Грайфер Е. З., Салли И. В. ДАН СССР, 1954, т. 97, № 4, с. 663.
103. Грдина Ю. В., Лыхин Н. Д. Изв. вузов. Черная металлургия, 1965, № 10, с. 101.
104. Грейнер Е. С. и др. Сплавы железа с кремнием. ОНТИ Украины, 1936.
105. Гречный Я. В. Metallurg, 1939, № 10—11, с. 87.
106. Гречный Я. В. ДАН СССР, 1950, т. 74, № 5, с. 933.
107. Гречный Я. В., ЖФХ, 1956, т. 30, № 1, с. 184; № 2, с. 392.
108. Гречный Я. В. и др. В сб. «Физическая природа пластической деформации». Изд-во «Наукова думка», 1966, с. 53.
109. Григорович В. К. Литейное производство, 1964, № 12, с. 27.
110. Григорьев И. С. В сб. «Высокопрочные чугуны». Машгиз, 1954, с. 22.
111. Гриднев В. Н. В сб. «Металловедение и термическая обработка», Машгиз, 1955, с. 30.
112. Груздов П. Я. Литейное производство, 1953, № 4, с. 12.
113. Грузин П. Л. и др. В сб. «Проблемы металловедения и физики металлов». Metallurgizdat, 1955, вып. 4, с. 517.
114. Гольдштейн Я. Е. В сб. «Термическая обработка металлов». Урал НИТОМАШ, 1950, с. 273.

115. Гуляев А. П. Металловедение. Изд-во «Металлургия», 1966.
116. Гуляев А. П., Залкин В. М. ЖТФ, 1954, т. 24, № 2, с. 216.
117. Гуляев Б. Б. Затвердевание и неоднородность стали. Metallurgizdat, 1950.
118. Гуляев Б. Б., Магницкий О. Н. В сб. «Физико-химические основы производства стали». АН СССР, 1957, с. 659.
119. Данилов В. И., Радченко И. В. ЖЭТФ, 1937, т. 7, № 2, с. 21.
120. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости, АН УССР, 1956.
121. Данко И. С. РЖ Мет. 1957, № 1, с. 173.
122. Делингер У. Теоретическое металловедение. Перев. с нем. Metallurgizdat, 1960.
123. Довгалецкий Я. М. Чугуны с особыми свойствами. Metallurgizdat, 1957.
124. Долинская Л. А. В сб. трудов Днепропетровского металлургического института, Гостехиздат, УССР, 1954, т. 31, с. 275.
125. Духин А. И. В сб. «Проблемы металловедения и физики металлов». (ЦНИИЧМ) Metallurgizdat, 1959, вып. 6, с. 9.
126. Евдокимова В. В. Успехи физических наук, 1966, т. 88, № 1, с. 93.
127. Еремин К. А. Образование графита в чугуне. ГОНТИ, 1938.
128. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Металлургиздат, 1962, т. 1.
129. Есин В. О., Кралина А. А. ФММ, 1960, т. 9, № 2, с. 307.
130. Есин В. О., Кралина А. А. В сб. «Кристаллизация и фазовые переходы», АН БССР, 1962, с. 187.
131. Жуков А. А. Литейное производство, 1957, № 11, с. 21; № 12, с. 16; 1965, № 7, с. 47.
132. Жуков А. А. В сб. «Вопросы теории литейного производства». Машгиз, 1960, с. 163.
133. Жуков А. А. и др. Литейное производство, 1967, № 7, с. 46.
134. Зайцева Л. П. В сб. «Металловедение и теория металлургических процессов». (Труды ЛПИ). Metallurgizdat, 1955, т. 180, с. 13.
135. Зубарев В. Ф. Теоретические основы графитизации белого чугуна и стали, Машгиз, 1957.
136. Иванов Д. П. Литейное производство, 1954, № 3, с. 18.
137. Иванов Д. П. В сб. «Ковкий чугун». Машгиз, 1958, с. 45.
138. Иванов Д. П. Литейное производство, 1962, № 2, с. 12.
139. Иванцов Г. П. ДАН СССР, 1951, т. 81, № 2, с. 179.
140. Иванцов Г. И. Литейное производство, 1952, № 8, с. 29.
141. Калинович Д. Ф. ФТТ, 1961, т. 3, № 4, с. 1117.
142. Каменски Р. Литейное производство, 1962, № 11, с. 27.
143. Кауфман Л., Коэн М. В сб. «Успехи физики металлов». Metallurgizdat, 1961, т. 4, с. 192.
144. Кошеvníк П. Я., Кащенко Г. А. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1961, № 5, с. 165.
145. Кривошеев А. Е. и др. ФММ, 1963, т. 16, № 2, с. 313.
146. Кривошеев А. Е. и др. Металловедение термическая обработка металлов, 1966, № 4, с. 52.
147. Кризement О., Вефер В. В сб. «Фазовые превращения в стали». Metallurgizdat, 1961, с. 89.
148. Криштал М. А. ФММ, 1956, т. 2, № 2, с. 303.
149. Криштал М. А. Диффузионные процессы в железных сплавах. Metallurgizdat, 1963.
150. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. Гостехтеоретиздат, 1953.
151. Кузьмин И. В., Чернобровкин В. П. Литейное производство, 1962, № 5, с. 34; 1963, № 6, с. 28; 1964, № 5, с. 31.
152. Кузьмин И. В. и др. Изв. вузов. Черная металлургия, 1963, № 6, с. 161.

153. Кунявский М. Н., Демидова Т. Г. В сб. «Получение отливок из высокопрочного чугуна». АН СССР, 1955, с. 63.
154. Курдюмов Г. В. Явления закалки и отпуска стали. Металлургиздат, 1960.
155. Лашко Н. Ф. Труды ЦНИИТМАШ. Машгиз, 1951, т. 46, с. 58.
156. Лев И. Е. Карбидный анализ чугуна. Металлургиздат, 1962.
157. Лев И. Е. ДАН УССР, 1956, № 5, с. 538.
158. Лев И. Е. и др. ФММ, 1965, т. 20, № 2, с. 236.
159. Лев И. Е. и др. В сб. «Свойства металлических расплавов» АН СССР, 1968, с. 121.
160. Леммлейн Г. Г., Дукова Е. Д. Кристаллография, 1956, т. 1, № 1, с. 112.
161. Лившиц Б. Г. Металлография. Металлургиздат, 1963.
162. Льяной В. Н. Изв. вузов. Черная металлургия, 1961, № 7, с. 162.
163. Любченко А. П. и др. Металловедение и термическая обработка металлов, 1962, № 8, с. 15.
164. Любченко А. П., Можаров М. В. ФММ, 1963, т. 15, № 4, с. 235.
165. Любченко А. П. и др. Литейное производство, 1963, № 6, с. 35.
166. Лященко Б. Г., Сорокин Л. М. Кристаллография, 1963, т. 3, № 3, с. 382.
167. Малиночка Я. Н. Литейное производство, 1951, № 9, с. 28.
168. Малиночка Я. Н. Литейное производство, 1957, № 10, с. 19.
169. Малиночка Я. Н. Сталь, 1958, № 12, с. 1130.
170. Малиночка Я. Н. Известия АН СССР. Металлургия и топливо, 1959, № 6, с. 92.
171. Малиночка Я. Н. Литейное производство, 1960, № 1, с. 32.
172. Малиночка Я. Н. В сб. «Металловедение и термическая обработка стали и чугуна» (Труды ИЧМ). Изд-во АН УССР, 1961, т. 14, с. 100.
173. Малиночка Я. Н. В сб. «Металловедение и термическая обработка стали и чугуна» (Труды ИЧМ). Изд-во АН УССР, 1962, т. 18, с. 109.
174. Малиночка Я. Н. Изв. вузов. Черная металлургия, 1962, № 7, с. 165.
175. Малиночка Я. Н. Литейное производство, 1962, № 12, с. 19.
176. Малиночка Я. Н. Литейное производство, 1963, № 10, с. 28.
177. Малиночка Я. Н. Известия АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, № 4, с. 100.
178. Малиночка Я. Н. Литейное производство, 1963, № 12, с. 22.
179. Малиночка Я. Н. Металловедение и термическая обработка металлов, 1963, № 11, с. 20.
180. Малиночка Я. Н. Известия АН СССР. Металлургия и горное дело, 1964, № 3, с. 125.
181. Малиночка Я. Н. и др. Литейное производство, 1967, № 10, с. 28.
182. Малиночка Я. Н. и др. Литейное производство, 1966, № 6, с. 48.
183. Малиночка Я. Н. и др. Известия АН СССР, Металлы, 1967, № 2, с. 189.
184. Малиночка Я. Н., Егоршина Г. В. Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело, 1963, № 1, с. 138.
185. Малиночка Я. Н., Ковальчук Г. З. Сталь, 1963, № 6, с. 555.
186. Малиночка Я. Н., Ковальчук Г. З. Доповіді АН УРСР, 1961, № 1, с. 25.
187. Малиночка Я. Н., Ковальчук Г. З. Заводская лаборатория, 1964, № 3, с. 315.
188. Малиночка Я. Н. и др. Литейное производство, 1963, № 1, с. 22.
189. Малиночка Я. Н. и др. Сталь, 1963, № 10, с. 937.
190. Малиночка Я. Н., Осада Н. Г. Заводская лаборатория, 1959, № 12, с. 1523.
191. Малиночка Я. Н., Осада Н. Г. Заводская лаборатория, 1962, № 3, с. 315.
192. Малиночка Я. Н., Осада Н. Г. Литейное производство, 1960, № 7, с. 21.

193. Малиночка Я. Н. и др. Металловедение и термическая обработка металлов, 1961, № 7, с. 15.
194. Малиночка Я. Н. и др. Металловедение и термическая обработка металлов, 1960, № 10, с. 19.
195. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. Изд-во «Химия», 1966.
196. Мейл Р. Ф., Хагель У. К. В сб. «Успехи физики металлов». Металлургия, 1960, т. 3, с. 88.
197. Меньшиков А. З., Немнонов С. А. ФММ, 1965, т. 19, № 1, с. 115.
198. Меськин В. С. Основы легирования стали. Изд-во «Металлургия», 1964.
199. Мигай В. П. В сб. «Газы в литом металле». Изд-во «Наука», 1964, с. 115.
200. Мильман Б. С. Литейное производство, 1958, № 6, с. 13.
201. Минков И., Голдис Д. В сб. «27-й международный конгресс литейщиков». Гостехиздат, 1961, с. 316.
202. Миркин И. Л., Блантер М. Е. Металлург, 1937, № 1, с. 63.
203. Мирошниченко И. С., Салли И. В. Заводская лаборатория, 1959, № 11, с. 1253.
204. Мирошниченко И. С., Салли И. В. Известия АН СССР. Металлургия и топливо, 1961, № 1, с. 35.
205. Мовчан Б. А. Микроскопическая неоднородность в литых сплавах. Гостехиздат УССР, 1962.
206. Моделевич Д. М. Литейное производство, 1952, № 3, с. 23.
207. Мольтенке Р. Чугунолитейное дело. ОНТИ, 1934.
208. Морроф Г. В. сб. «Поляризованный свет в металлографии». Металлургия, 1957, с. 99.
209. Некас О., Каменски Р. В сб. «26-й Международный конгресс литейщиков». Машгиз, 1961, с. 102.
210. Никонова В. В. В сб. «Рост кристаллов». Изд-во «Наука», 1965, т. 5, с. 83.
211. Никонова В. В., Бартенев Г. М. Известия АН СССР. Металлургия и топливо, 1962, № 1, с. 100.
212. Ньюкирк Д. В., Верник Д. Х. Прямое наблюдение несовершенств в кристаллах. Изд-во «Металлургия», 1964.
213. Окнов М. Г. Металлография чугуна. ОНТИ, 1938.
214. Ототони Тохэй и др. РЖМет, 1964, 10И, с. 59.
215. Пархутик П. Я. ФММ, 1964, т. 18, № 2, с. 307.
216. Петров Д. А. Тройные системы. АН СССР, 1953.
217. Пивоварский Е. Высококачественный чугун. Изд-во «Металлургия», 1965.
218. Пинес Б. Я. ЖТФ, 1948, т. 18, № 6, с. 831.
219. Погодин-Алексеев Г. И., Савельева Г. И. В сб. «Теоретические основы производства ковкого чугуна и графитизированной стали». Ростовский университет, 1966.
220. Погребной Э. Н., Жак К. М. Известия АН СССР. Металлы, 1966, № 6, с. 145.
221. Погребной Э. Н., Таран Ю. Н. Металловедение и термическая обработка металлов, 1960, № 5, с. 48.
222. Раддл Р. У. Затвердевание отливок. Машгиз, 1960.
223. Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии. Металлургия, 1961.
224. Раттер Д. В. В сб. «Жидкие металлы и их кристаллизация». Металлургия, 1962, с. 272.
225. Рашеев Д. Металловедение и термическая обработка металлов, 1958, № 10, с. 5.
226. Репин А. К., Таран Ю. Н. В сб. трудов Днепропетровского металлургического института, Гостехиздат УССР, 1958, т. 37, с. 24.
227. Репина Н. И. и др. Доповіді АН УРСР, 1967, № 2, с. 186.
228. Рожанский В. Н. ДАН СССР, 1958, с. 648, с. 123.
229. Розанов А. В. Литейное производство, 1960, № 5, с. 33.

230. Русин П. И. Вестник машиностроения, 1952, № 9, с. 36; 1953, № 5, с. 52.
231. Сазонов Б. Г., Садовский В. Д. ЖТФ, 1951, т. 21, № 6, с. 693.
232. Салли И. В. Физические основы формирования структуры сплавов. Металлургиздат, 1963.
233. Салтыков С. А. Литейное дело, 1935, № 4, с. 7.
234. Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация. Металлургиздат, 1956.
235. Свечников В. Н., Яковчук Ю. Е. Изв. вузов. Черная металлургия, 1958, № 5, с. 163.
236. Семкин И. Д., Гольдфарб Э. М. Литейное производство, 1956, № 2, с. 16.
237. Сенкевич В. Ф. Металловедение и термическая обработка металлов, 1966, № 4, с. 35.
238. Сидоренко Р. А. ФММ, 1965, т. 20, № 3, с. 412.
239. Сорокин П. И. и др. Литейное производство, 1964, № 9, с. 27.
240. Справочник «Металловедение и термическая обработка металлов», т. I. Металлургиздат, 1960.
241. Стародубов К. Ф., Свечников В. Н. Изложницы. Изд-во «Сталь», 1932.
242. Степин П. И. Труды НАМИ. Машгиз, 1950, № 64.
243. Степин П. И. Условия получения в литье структуры чугуна с глобулярным графитом. Машгиз, 1952.
244. Суровой Ю. Н. и др. ФММ, 1965, т. 20, № 2, с. 251.
245. Таран Ю. Н. ДАН СССР, 1954, т. 96, № 3, с. 507.
246. Таран Ю. Н. В сб. «Термодинамика и физическая кинетика структурообразования в стали и чугуне». Приокское изд-во, Тула, 1967, с. 175.
247. Таран Ю. Н. и др. Изв. вузов. Черная металлургия, 1966, № 6, с. 145.
248. Таран Ю. Н. и др. Известия АН СССР, Металлы, 1965, № 3, с. 131.
249. Таран Ю. Н. и др. Литейное производство, 1965, № 8, с. 31.
250. Таран Ю. Н. и др. Известия АН СССР, Металлы, 1967, № 1, с. 181.
251. Таран Ю. Н., Новик В. И. Кристаллография, 1965, т. 10, № 6, с. 901.
252. Таран Ю. Н., Новик В. И. Литейное производство, 1967, № 1, с. 34.
253. Таран Ю. Н. и др. Доповіді АН УРСР, 1967, серия А, № 1, с. 79.
254. Таран Ю. Н., Снаговский В. М. Металловедение и термическая обработка металлов, 1966, № 4, с. 27.
255. Таран Ю. Н., Черновол А. В. Доповіді АН УССР, 1964, № 11, с. 1486.
256. Таран Ю. Н., Черновол А. В. Литейное производство, 1963, № 4, с. 19.
257. Таран Ю. Н., Черновол А. В. Изв. вузов. Металлургия, 1963, № 9, с. 181.
258. Таран Ю. Н. и др. Известия АН СССР. Металлы, 1966, № 6, с. 94.
259. Таран Ю. Н. и др. Литейное производство, 1965, № 7, с. 24.
260. Ткаченко Ф. К. Известия АН СССР. Металлургия и топливо, 1964, № 1, с. 108.
261. Ткаченко Ф. К., Зубарев В. Ф. Литейное производство, 1957, № 11, с. 20.
262. Троицкий Г. Н. Свойства чугуна. ГОНТИ, 1941.
263. Уббелоде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Изд-во «Мир», 1965.
264. Уманский Я. С., Чеботарев Н. Т. Известия АН СССР. Серия физическая, 1951, т. 15, с. 24.
265. Федорова С. А. В сб. «Научные труды института черной металлургии». АН УССР, 1957, с. 112.
266. Фридляндер И. Н. Труды № 95, Министерство авиационной промышленности, 1949.
267. Фомичев О. И. и др. Известия АН СССР, Металлы, 1966, № 6, с. 73.
268. Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1946, т. 16, № 1, с. 341.

269. Фукс С. И. Термообработка чугуна. Машгиз, 1954.
270. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Metallurgizdat, 1962, т. 1; т. 11.
271. Хворинов И. Н. Кристаллизация и неоднородность стали. Машгиз, 1958.
272. Хейфец И. Г. Изв. вузов. Черная металлургия, 1963, № 3, с. 153.
273. Херл Д. Т. В сб. «Процессы роста и выращивания монокристаллов». ИЛ, 1963, с. 303.
274. Холломон Д. Х. В сб. «Структура металлов и свойства». Metallurgizdat, 1957, с. 185.
275. Холломон Д. Х., Тарнбалл Д. В сб. «Успехи физики металлов». Metallurgizdat, 1956, т. 1, с. 304.
276. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. ИЛ, 1961.
277. Чалмерс Б. Примеси и дефекты. Metallurgizdat, 1960.
278. Чалмерс Б. Физическое металловедение. Metallurgizdat, 1963.
279. Черкасов Л. М., Колесник Л. А. В сб. трудов Днепропетровского металлургического института. Гостехиздат УССР, 1962, т. 49, с. 97.
280. Черкасов Л. М., Колесник Л. А. В сб. «Литейные свойства металлов и сплавов». АН СССР, 1967, с. 112.
281. Черновол А. В., Панчина Г. А. В сб. «Конструкционные и жаропрочные сплавы». АН УССР, 1963, с. 144.
282. Черновол А. В., Панчина Г. А. В сб. «Легированные сплавы». АН УССР, 1963, с. 37.
283. Черновол А. В., Панчина Г. А. Доповіді АН УРСР, 1962, № 4, с. 478.
284. Шапранов И. А., Петрова Э. В. В сб. «Современные достижения литейного производства». Машгиз, 1960.
285. Шкавро В. Г. Изв., вузов. Черная металлургия, 1964, № 11, с. 29.
286. Штейнберг С. С. Основы термической обработки стали. Машгиз, 1945.
287. Энтин Р. И. Превращения аустенита в стали. Metallurgizdat, 1960.
288. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. Структура металлов и сплавов. Metallurgizdat, 1960.
289. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. Metallurgizdat, 1963.
290. Alexander B. H., Rhines F. N. J. Metals, 1950, v. 188, p. 10.
291. Amelinckx S., Delavignette P. Nature, 1960, v. 185, p. 603.
292. Amelinckx S., Delavignette P. Phil. Mag., 1960, № 5, p. 533.
293. Aust K. T., Chalmers B., Canadien J. Phys., 1960, v. 36, p. 977.
294. Ballinger J. a.o. BCIRA J., 1960, v. 8, № 2, p. 232.
295. Barton R., BCIRA J., 1960, v. 8, № 4, p. 567.
296. Bell J. A. E., Winegard W. C. Nature, 1965, v. 208, p. 177.
297. Benz M. G., Elliott I. F., Trans. Met. Soc. ASME, 1961, v. 2, p. 1151.
298. Bishop H. F. a.o. Trans. Amer. Foundr. Soc., 1951, v. 59, p. 435; Trans. AIME, 1952, v. 194, p. 44.
299. Brady F. L. J. Inst. Metals, 1922, v. 28, p. 369.
300. Bramley A. Trans. Faraday Soc., 1935, v. 31, p. 851.
301. Brown G. T., Allsop R. T., British Foundr., 1958, v. 51, № 5, p. 251.
302. Brown G. T., Hawkes M., Trans. Amer. Foundr. Soc., 1951, v. 59, p. 181.
303. Buckley R. A., Hume-Rothery W. J. Iron and Steel Inst., 1960, v. 196, № 4, p. 403.
304. Bundy F. P. Science, 1962, v. 137, p. 1057.
305. Bundy F. P. a.o. Nature, 1955, v. 176, p. 151.
306. Bungart K. u.a. Arch. Eisenhüttenwesen, 1958, № 3, s. 280.
307. Burke J., Owen W. J. Iron and Steel Inst., 1954, v. 176, № 2, p. 147.
308. Buttner F. N. a.o. American Foundr., 1951, v. 20, № 4, p. 77.
309. Chadwick G. A., J. Inst. Metals, 1962, v. 91, p. 169.
310. Chadwick G. A. J. Inst. Metals, 1962, v. 91, p. 298.
311. Chadwick G. A. Progress in Materials Science, 1963, № 12, p. 97.
312. Chadwick G. A., J. Inst. Metals, 1963, v. 91, p. 255.

313. Charbonnier J., Margerie J. C., Fonderie, 1963, v. 207, p. 161; 1963, v. 213, p. 412.
314. Cooksey D. J. S. a.o. Phil. Mag., 1964, v. 107, № 10, p. 745.
315. Coolins W. T., Mondolfo L. F. Trans. Met. Soc. AIME, 1965, v. 233, p. 1671.
316. Comersall D. W. a.o. J. Austral. Inst. Metals, 1965, № 10, p. 3.
317. Cottrell A. H. Birmingham Met. Soc., 1964, v. 44, № 1—2, p. 21.
318. D'Amico C., Schneidewind K. Trans. Amer. Foundr. Soc., 1941, v. 58, № 4, p. 435.
319. Darken L. S. Trans. AIMME, 1949, v. 180, p. 430.
320. Davies V. de L. J. Inst. Metals, 1964, v. 93, p. 10.
321. Decrop M. Fonderie, 1966, v. 246, p. 299.
322. De-Sy A. Foundry, 1949, v. 37, p. 149.
323. De-Sy A. Metal Progr., 1954, v. 66, № 1, p. 92.
324. De-Sy A. Foundry, 1963, v. 91, № 6, p. 60.
325. De-Sy A. Fonderia Italiana, 1963, v. 2, № 12.
326. Devis J. W., Fuller A. G., BCIRA J., 1958, v. 7, № 9, p. 392.
327. Drapal S. Hutnické Listy, 1957, № 9, s. 769, 1957, № 10, s. 899.
328. Drapal S., Hutnické Listy, 1957, № 12, p. 1010.
329. Drapal S., Slevarenstvy, 1961, № 10, s. 359.
330. Drapal S., Giesserei, 1963, Bd. 15, № 2, S. 89.
331. Dunphy R. P. a.o. Foundry, 1954, v. 82, № 6, p. 108.
332. Dunphy R. P., Pellini W. S., Foundry, 1952, v. 80, № 1, p. 56.
333. Elbaum C., Chalmers B., Canadien J. Phys., 1955, v. 33, p. 196.
334. Embury J., Nickolson R. Acta Metallurgica, 1965, v. 13, № 4, p. 403.
335. Eppe R. a.o. Polymer Science, 1959, v. 37, p. 721.
336. Estwood R. W. Trans. AIMME, 1934, v. 111, p. 681.
337. Estwood R. W., Bagley K. Q. J. Inst. Metals, 1949, v. 78, p. 631.
338. Fehling J., Scheil E. Z. Metallkunde, 1962, Bd. 53, № 9, s. 593.
339. Ferry M., Margerie J. C. Fonderie, 1954, v. 108, p. 4299.
340. Foldina V., Wornick J. Hurnické Listy, 1959, № 1, s. 33.
341. Frank F. C., Acta Metallurgica, 1952, v. 1, № 15, p. 1253.
342. Frank F. C., Read W. T. Physics Revue, 1950, v. 79, p. 723.
343. Fuller A. G. BCIRA J., 1958, v. 7, № 4, p. 157.
344. Fuller A. G., Hughes I. C. H., BCIRA J., 1958, v. 7, № 7, p. 288.
345. Fullman R. L. Acta Metallurgica, 1957, v. 5, № 11, p. 953.
346. Hanemann H., Schröder A. Arch. Eisenhüttenwesen, 1938/39, № 12, S. 603.
347. Harrison D. E. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 10, p. 3150.
348. Harry E. D. J. Iron and Steel Inst., 1951, v. 167, № 3, p. 241.
349. Hehemann R. F., Troiano A. R. Metal Progr., 1956, № 8, p. 830.
350. Hellawell A., Wilkinson M. P. Iron and Steel Inst., 1965, v. 204, № 8, p. 835.
351. Hendricks S. Z. Kristallographie, 1930, Bd. 74, S. 121.
352. Heyke W., May G., Giesserei, 1929, № 28—29, S. 315.
353. Hillert M., Lindblom V. J. Iron and Steel Inst., 1954, v. 176, № 4, p. 388.
354. Hillert M. Acta Metallurgica, 1955, v. 3, № 1, p. 37.
355. Hillert M. Trans. ASM, 1961, v. 53, p. 555.
356. Hillert M., Steinhäuser H., Jernkontorets Ann., 1960, v. 144, H. 7, p. 520.
357. Hilliard J. E., Owen W. S., J. Iron and Steel Inst., 1952, v. 172, № 3, p. 268.
358. Hoffman W., Sistiaga J. M. Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, Bd. 26, № 2, S. 109.
359. Hogan L. M. J. Austral. Inst. Metals, 1964, № 9, p. 228.
360. Homma M., Hashimoto Y. J. Japan Inst. Metals, 1952, v. 16, p. 486.
361. Homma M., Hashimoto Y., J. Japan Inst. Metals, 1953, v. 17, p. 375.
362. Homma M., Minato A. J. Japan Foundrymen's Soc., 1956, v. 28, p. 712.

- 363 Horn F. H. *Phil. Mag.*, 1952, v. 43, p. 1210.
- 364 Hornbogen E., *Trans. ASM*, 1962, v. 60, p. 21.
- 365 Horwath J. A., Mondolfo L. F., *Acta Metallurgica*, 1962, v. 10, № 11, p. 1037.
- 366 Hughes I. C. H. *Foundry Trade J.*, 1952, № 1882, p. 349; № 1883, p. 385; № 1884, p. 417.
- 367 Hughes I. C. H. *BCIRA J.*, 1955, v. 5, № 10, p. 537.
- 368 Hughes I. C. H. *BCIRA J.*, 1957, v. 7, № 1, p. 10.
- 369 Hughes I. C. H. *J. Austral. Inst. Metals*, 1963, № 10, p. 11.
- 370 Hughes I. C. H., Oldfield W. *BCIRA J.*, 1962, v. 10, № 4, p. 475.
- 371 Humphreys J. G. *BCIRA J.*, 1962, v. 10, № 5, p. 551.
- 372 Humphreys J. G., Owen W. S. *J. Iron and Steel Inst.*, 1961, v. 193, № 1, p. 38.
- 373 Hulme K. F. *Acta Metallurgica*, 1954, v. 2, № 8, p. 810.
- 374 Hultgren A. a.o. *J. Iron and Steel Inst.*, 1954, v. 176, № 4, p. 365.
- 375 Hunt J. D. *J. Inst. Metals*, 1964, v. 94, p. 125.
- 376 Hunt J. D., Jackson K. A., *Trans. Met. Soc. AIME*, 1966, v. 236, p. 843.
- 377 Hunt J. D., Chilton J. P. *J. Inst. Metals*, 1962, v. 91, p. 260.
- 378 Hurst J. E., Riley R. V. *J. Iron and Steel Inst.*, 1944, v. 149, № 1, p. 213.
- 379 Geilenberg H. *Giesserei techn.-wiss. Beihefte*, 1964, № 1, S. 86.
- 380 *Giesserei Kalender*, Giesserei-Verlag, G.M.B.H. Düsseldorf, 1962.
- 381 Gilbert G. N. *J. BCIRA J.*, 1957, v. 6, № 11, p. 516; 1959, v. 7, № 12, p. 692; 1959, v. 7, № 13, p. 745.
- 382 Gittus J. H., Hughes I. C. H. *BCIRA J.*, 1955, v. 5, № 2, p. 437.
- 383 Goldschmidt H. J. *J. Iron and Steel Inst.*, 1948, v. 160, p. 345.
- 384 Goldschmidt H. J., *J. Iron and Steel Inst.*, 1952, v. 170, p. 288.
- 385 Grant J. *Foundry Trade J.*, 1953, № 1931, p. 281.
- 386 Griffing N. R. a.o. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1962, v. I, p. 158.
- 387 Crossman M. A. *Trans. ASM*, 1933, v. 21, p. 271; 1934, v. 22, p. 35.
- 388 Ibaraki M., Okamoto T. *J. Japan Foundrymen's Soc.*, 1960, v. 32, № 7, p. 482.
- 389 Jamieson J. C., *Science*, 1963, v. 139, p. 762.
- 390 Jass H., Hanemann H., *Giesserei*, 1939, Bd. 25, № 12, S. 293.
- 391 Jayaraman A. a.o. *Physics Revue*, 1963, v. 130, № 2, p. 540.
- 392 Jones B., Grey N. *J. Iron and Steel Inst.*, 1938, v. 137, № 1, p. 214.
- 393 Kash F. E. *Modern Castings*, 1963, v. 43, № 6, p. 266.
- 394 Keep W. J., *Trans. AIMME*, 1894, v. 23, p. 615.
- 395 Keil O., Mitsche R., *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1929/30, Bd. 3, № 2, S. 149.
- 396 Keith H. D., Padden F. J. A. *J. Appl. Phys.*, 1963, v. 34, № 8, p. 115; 1964, v. 35, № 4, p. 180.
- 397 Keller A., Waring J. R. S. *J. Polymer Science*, 1955, v. 17, p. 447.
- 398 Kellerman C. R., Heine R. W., *Modern Castings*, 1964, v. 46, № 2, p. 113.
- 399 Kerr H. W., Winegard W. C., *J. Inst. Metals*, 1966, v. 206, p. 563.
- 400 Keverian J. *American Foundry*, 1953, v. 23, № 6, p. 85.
- 401 Ko T., Cottrell S. J. *J. Iron and Steel Inst.*, 1952, v. 172, № 2, p. 130.
- 402 Kohn A., Philibert J. *Metal Treatment*, 1960, v. 27, № 179, p. 327; № 180, p. 351.
- 403 Körber E. *Z. für anorg. allg. Chemie*, 1926, Bd. 154, S. 87.
- 404 Kraft R. W., Albright D. Z. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1961, v. 221, p. 95.
- 405 Kriz A., Poboril F. *J. Iron and Steel Inst.*, 1930, v. 122, p. 191; 1932, v. 126, p. 323.
- 406 Künkele M. *Mitteilungen Inst. Eisenforschung*, 1930, Bd. 12, № 4, S. 23.
- 407 Lakeland K. D. *BCIRA J.*, 1964, v. 12, № 5, p. 634.
- 408 Lakeland K. D. *British Foundry*, 1963, v. 56, № 12, p. 508.
- 409 Laves F., Baskin Y. Z. *Kristallographie*, 1956, Bd. 107, S. 22.

410. Lipson H., Parker A. M. B. J. Iron and Steel Inst., 1944, v. 149, p. 123.
411. Lipson H., Petch N. J., J. Iron and Steel Inst., 1940, v. 142, p. 95.
412. Löberg K. Arch. Eisenhüttenwesen, 1961, Bd. 32, № 6, S. 409.
413. Loper C. R., Heine R. W. Trans. ASM, 1963, v. 56, p. 135.
414. Loper C. R., Heine R. W. Modern Castings, 1961, v. 40, № 5, p. 117; p. 198.
415. Marles D. J. Iron and Steel Inst., 1948, v. 158, p. 433.
416. Marryama M., Imono J. Japan Found. Soc., 1961, v. 33, p. 412.
417. Matuschka A. J. Iron and Steel Inst., 1931, v. 124, p. 361.
418. Matnyama E. Nature, 1959, v. 183, p. 670.
419. Maurer E. Arch. Eisenhüttenwesen, 1940, Bd. 13, № 2, S. 135.
420. Meinhardt D. Arch. Eisenhüttenwesen, 1951, Bd. 30, № 1, S. 51.
421. Mehl R. F. a.o. Trans. AIMME, 1933, v. 105, p. 215.
422. Mehl R. F., Hagel W. C. Progr. in Metall Phys., 1956, v. 6, p. 74.
423. Minkoff I., Phil. Mag., 1965, v. 12, № 119, p. 1083.
424. Minkoff I. Acta Metallurgica, 1966, v. 14, № 4, p. 551.
425. Minkoff I., Einbinder I., Nature, 1962, v. 194, p. 765.
426. Minkoff I., Einbinder I. 30-eme Congress International de fonderie, Praha, 1963, p. 217.
427. Mitsche R., Dichtl H. J. Microchim. ichnoanal. Acta, 1965, v. 3, p. 508.
428. Molinder G. Acta Metallurgica, 1956, v. 4, № 6, p. 566.
429. Moore C. T. BCIRA J., 1961, v. 9, № 2, p. 244.
430. Morrogh H. J. Iron and Steel Inst., 1941, v. 143, p. 214.
431. Morrogh H. British Foundr., 1960, v. 53, № 5, p. 214.
432. Morrogh H., Oldfield W., Iron and Steel, 1959, v. 32, № 9—10, p. 830.
433. Morrogh H., Williams W. J. J. Iron and Steel Inst., 1947, v. 155, № 3, p. 321.
434. Morrogh H., Williams W. J. J. Iron and Steel Inst., 1954, v. 176, № 4, p. 375.
435. Müllberger H. Arch. Eisenhüttenwesen, 1962, Bd. 33, № 10, S. 232.
436. Murray W. Y., Protheroe H. T. British Foundr., 1963, v. 56, № 6, p. 315.
437. Neumann F. u.a. Giesserei techn.-wiss. Beihefte, 1959, № 23, S. 320.
438. Neumann F. u.a. Giesserei, 1960, Bd. 47, № 2, S. 120.
439. Norbery A. J. Iron and Steel Inst., 1939, v. 140, № 3, p. 216.
440. Okumoto T., Iijima S. J. Japan Foundr. Soc., 1963, v. 35, № 12, p. 880.
441. Okumara T., Memories Inst. Scientific and Industrial Research, Osaka University, 1958, v. 15, p. 159; 1959, v. 16, p. 139; 1961, v. 17, p. 149.
442. Oldfield W. BCIRA J., 1961, v. 9, № 4, p. 506.
443. Olette M. a.o. Fonderie, 1965, № 229, p. 151.
444. Östberg G. J. Iron and Steel Inst., 1958, v. 189, p. 57.
445. Owen W. S. J. Iron and Steel Inst., 1951, v. 167, p. 117.
446. Owen W. S., Street B. G. J. Iron and Steel Inst., 1952, v. 171, p. 237.
447. Owen W. S., Street B. G. J. Iron and Steel Inst., 1952, v. 172, p. 15.
448. Papapetrou A. Z. Kristallographie, 1935, Bd. A92, S. 89.
449. Parthasarathi M., Nühawan B. Foundry Trade J., 1953, № 1948, p. 809.
450. Patterson W., Amman D. Giesserei techn.-wiss. Beihefte, 1961, № 2, S. 65.
451. Pelhan C. Giesserei-praxis, 1962, № 11, S. 183.
452. Pelhan C. Giesserei, 1963, № 15, S. 449.
453. Pelleg J. Modern Castings, 1963, v. 43, № 2, p. 81.
454. Pelleg J. J. Iron and Steel Inst., 1964, v. 202, p. 93.
455. Penfold D., Hellawell A. J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, № 3, p. 133.

456. Pohl D. u. a. Giesserei techn.-wiss. Beihefte, 1960, № 27, S. 131.
457. Portvin A. J. Inst. Metals, 1923, v. 29, p. 239.
458. Radcliffe S. V., Rollason E. C. J. Iron and Steel Inst., 1959, v. 191, p. 56.
459. Rehder J. Amer. Foundryman, 1952, № 2, p. 89.
460. Rickard J. BCIRA J., 1960, v. 8, № 2, p. 200.
461. Rickard J., Hughes I. C. H. BCIRA J., 1961, v. 9, № 1, p. 56.
462. Rose A., Strassburg W. Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, Bd. 27, № 8, S. 513.
463. Rose A., Strassburg W. Stahl u. Eisen, 1955, № 15, S. 976.
464. Rosenberg A., Tiller W. A. Acta Metallurgica, 1957, v. 5, № 3, p. 565.
465. Rosenstein A. P., Bakkerus H. Giesserei techn.-wiss. Beihefte, 1964, № 3, S. 130.
466. Ruddle R. W. J. Inst. Metals, 1950, v. 77, p. 37.
467. Ruhl R. C., Cohen M. Acta Metallurgica, 1967, v. 15, № 1, p. 35.
468. Rutter J. W., Chalmers B. Canadian J. Phys., 1953, v. 31, p. 15.
469. Sato I., Nisidzawa N. J. Japan Inst. Metals, 1955, № 6, p. 340.
470. Scheil E. Stahl und Eisen, 1930, Bd. 50, S. 1725.
471. Scheil E. Z. Metallkunde, 1949, Bd. 40, S. 246.
472. Scheil E. Z. Metallkunde, 1954, Bd. 45, S. 29.
473. Scheil E., Hütter L. Arch. Eisenhüttenwesen, 1953, Bd. 24, № 5—6, S. 237.
474. Scheil E., Pohl D. Arch. Eisenhüttenwesen, 1955, Bd. 26, № 3, S. 105.
475. Schenk H. u. a. Arch. Eisenhüttenwesen, 1962, Bd. 33, № 4, S. 198.
476. Schichtel K., Piwowarsky E. Arch. Eisenhüttenwesen, 1929, Bd. 3, № 2, S. 139.
477. Schneble A., Chipman J. Trans. Amer. Foundr. Soc., 1944, № 9, p. 931.
478. Schröder A., Wever D. Arch. Eisenhüttenwesen, 1952, Bd. 23, № 1, S. 87.
479. Schwartz H. A., Junge C. H. Trans. Amer. Foundr. Soc., 1934, № 42, p. 340.
480. Schwach N., Gerbery D. Trans. ASM, 1948, v. 40, p. 257.
481. Simonsen B., Brown E., Foundry Trade J., 1955, № 2044, p. 499.
482. Smith A. A., Smith G. C. J. Iron and Steel Inst., 1960, v. 196, p. 29.
483. Spertnak J. W. Trans. ASM, 1947, v. 39, p. 569.
484. Stanley I. K. Trans. AIMME, 1949, v. 185, p. 752.
485. Takachashi T., Basset W. A. Science, 1964, v. 145, p. 483.
486. Takeda I. Technological Reports Tôhoku University, 1930, № 9, p. 563.
487. Tamman G. A. Textbook of Metallography, Chem. Cat. Co, New-York, 1925.
488. Tamman G. A., Moritz R. Z. anorg. allgem. Chemie, 1933, Bd. 216, S. 115.
489. Tiller W. A. J. Metals, 1957, № 9, p. 847.
490. Tiller W. A. J. Appl. Phys., 1958, v. 29, p. 611.
491. Tiller W. A. J. Iron and Steel Inst., 1959, v. 192, № 4, p. 295.
492. Tiller W. A. a.o. Acta Metallurgica, 1953, v. 1, № 5, p. 428.
493. Tiller W. A., Rutter J. W. Canadian J. Phys. 1956, v. 34, p. 96.
494. Thomas J. M. a.o. Phil. Mag., 1964, v. 11, № 104, p. 632.
495. Tsuchikura H. a.o. J. Electron Microscopy Japan, 1955, v. 4, № 26, p. 117.
496. Yue A. S. J. Inst. Metals, 1963, v. 92, p. 248.
497. Varga E., Wörös E. 31-th International Foundry Congress, Amsterdam, 1964.
498. Vogel R. Arch. Eisenhüttenwesen, 1929, Bd. 3, № 5, S. 369.
499. Walker P. L., Imperial G. Nature, 1957, v. 180, p. 1184.
500. Walton D. a.o. J. Inst. Metals, 1955, v. 7, p. 1023.
501. Weart H. W., Mack D. I. Trans. Met. Soc. AIME, 1958, v. 212, p. 664.
502. Weld H. a.o. J. Inst. Metals, 1952, v. 4, № 7, p. 738.

- 503. Westgren A. Jernkontorets Annaler, 1932, v. 87, p. 135.
- 504. Westgren A. Jernkontorets Annaler, 1933, v. 88, p. 230.
- 505. Wilkinson M. P., Hellawell A. BCIRA J., 1963, v. 11, № 4, p. 439.
- 506. Wilkinson M. P., Hellawell A. J. Iron and Steel Inst., 1965, v. 205, № 8, p. 530.
- 507. Wittmoser A. Giesserei, 1951, № 19—20, S. 315.
- 508. Wittmoser A., Gras W. D., Giesserei techn.-miss. Beihefte, 1963, № 2, S. 412.
- 509. Zeedijk H. B., J. Iron and Steel Inst., 1965, v. 203, № 7, p. 685.

**БУНИН Константин Петрович, МАЛИНОЧКА Яков Никифорович,
ТАРАН Юрий Николаевич**

ОСНОВЫ МЕТАЛЛОГРАФИИ ЧУГУНА

Редактор издательства **А. Л. Озерская**. Технический редактор
Л. В. Добужинская. Переплет и суперобложка художника
В. В. Тирдатов

Сдано в набор 24/1 1969 г. Подписано в печать 16/VII 1969 г.
Бумага № 1 типографская 60×90¹/₁₆ = 13 + 1 цветн. вкл. с обор.
0,06 = 13,06 бум. л. = 26,13 печ. л. Уч.-изд. л. 27,02 Заказ 190.
Изд. № 4963. Т-10161. Тираж 4000 экз. Цена 2 р. 97 к.

Издательство «Металлургия», Москва Г-34, 2-й Обыденский
пер., 14.

Московская типография № 21 Главполиграфпрома Комитета
по печати при Совете Министров СССР, Москва, 88, Угреш-
ская, 12.