

# ЗАГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДСТВА В МАШИНОСТРОЕНИИ

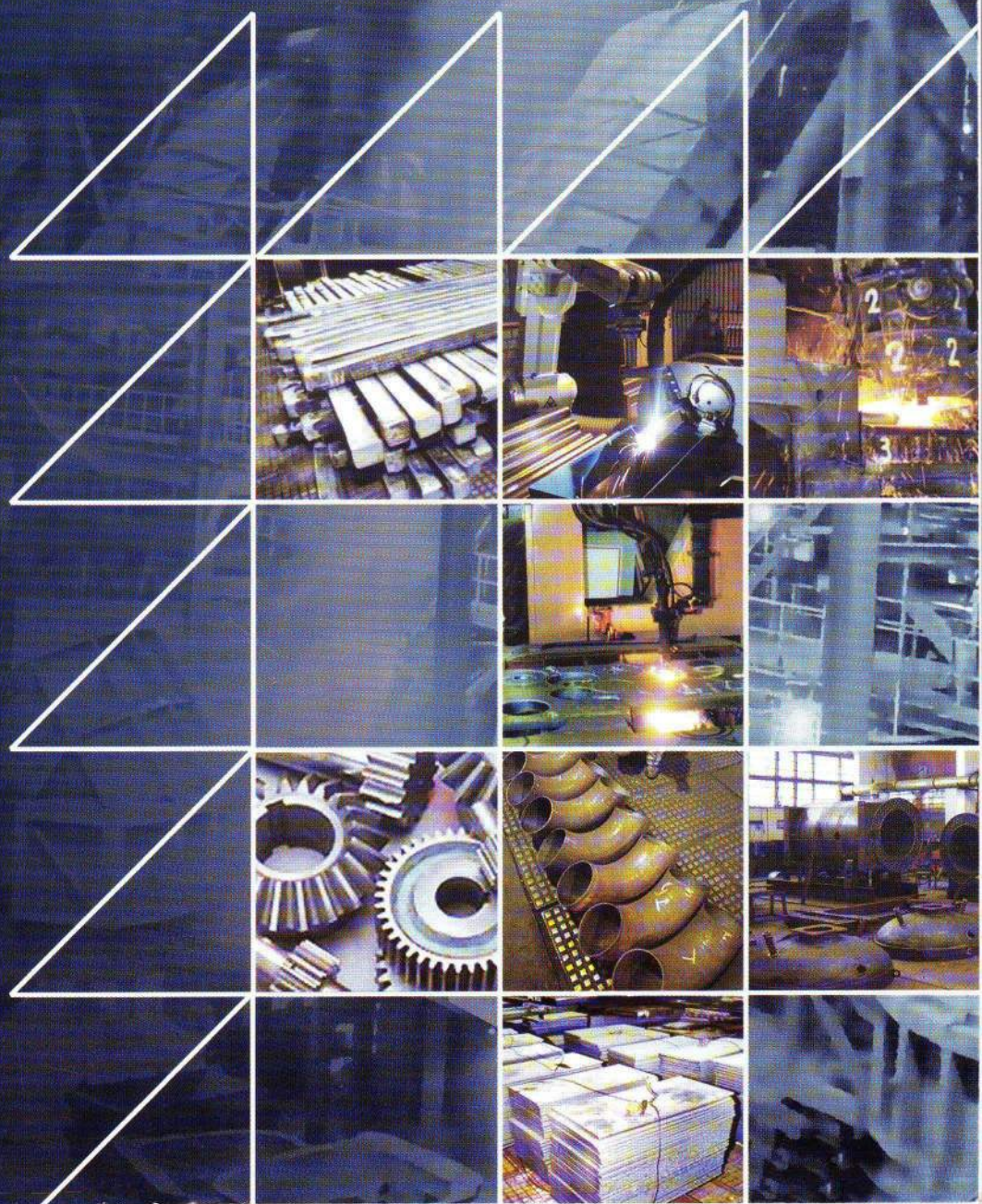
КУЗНЕЧНО-ШТАМПОВОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ И ДРУГИЕ ПРОИЗВОДСТВА

ISSN 1684-1107

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ  
И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ  
ЖУРНАЛ

8

2009



Председатель  
редакционного совета и  
Главный редактор  
СЕМЁНОВ Е.И.

Зам. председателя  
редакционного совета:  
ДЁМИН В.А.  
КОЛЕСНИКОВ А.Г.

Зам. Главного  
редактора:  
КЛЕЙЗЕР П.Е.  
СЕРИКОВА Е.А.

Редакционный совет:

БЕЛЯКОВ А.И.  
БЛАНТЕР М.С.  
БОГАТОВ А.А.  
БОКОВ А.А.  
ГРОМОВ В.Е.  
ГУН И.Г.  
ЖЕСТКОВА И.Н.  
ЗАРУБИН А.М.  
КАПУСТИН А.И.  
КАСАТКИН Н.И.  
КОШЕЛЕВ О.С.  
КРУК А.Т.  
МОРОЗ Б.С.  
МУРАТОВ В.С.  
НАЗАРЯН Э.А.  
ОВЧИННИКОВ В.В.  
ПАСЕЧНИК Н.В.  
ПОВАРОВА К.Б.  
ПОЛЕТАЕВ В.А.  
СЕМЁНОВ Б.И.  
СУБИЧ В.Н.  
ТРЕГУБОВ В.И.  
ТРУХОВ А.П.  
ШАТУЛЬСКИЙ А.А.  
ШЕРКУНОВ В.Г.  
ЯКОВЛЕВ С.С.  
ЯМПОЛЬСКИЙ В.М.

Ответственные  
за подготовку и выпуск  
номера:

ДЮБКОВА Н.В.  
СЕРИКОВА Е.А.  
МАКАРЕНКО Е.Д.  
ГАНЖЕНКО А.Г.

Журнал зарегистрирован  
в Государственном Комитете  
Российской Федерации по печати.

Свидетельство о регистрации  
ПИ № 77-12218 от 29.03.02

За содержание рекламных  
материалов ответственность  
несет рекламодатель

Журнал распространяется по  
подписке, которую можно  
оформить в любом почтовом  
отделении (индекс по каталогу  
агентства "Роспечать" 81580,  
по Объединенному каталогу  
"Пресса России" 39205,  
по каталогу "Почта России"  
60261) или непосредственно  
в издательстве.

Тел.: (499) 268-47-19, 268-69-19  
Факс: (499) 269-48-97  
Http://www.mashin.ru  
E-mail: zpm@mashin.ru



## СОДЕРЖАНИЕ

### Литейное и сварочное производства

- Фигуровский Д.К.** Применение электромагнитного перемешивания в процессе кристаллизации для повышения качества полуфабрикатов из сплавов БрОЦ4-3 и БрКМц3-1 . . . . . 3
- Семёнов В.И., Чайкин А.В.** Образование аустенитной и графитной фаз под воздействием порошкового Si + C модификатора при затвердевании серого чугуна . . . . . 11
- Тепляшин М.В., Ри Х., Ри Э.Х.** Разработка состава наплавочного материала для повышения износостойкости бил молотковых мельниц. . . . . 21
- Крайнев А.Ф.** Техника производства пластмассовых изделий в историческом и логическом развитии (2-я и 3-я полосы обложки)

### Кузнечно-штамповочное производство

- Мороз Б.С., Шипулин А.И.** Анализ напряженно-деформированного состояния металла на начальной стадии обратного прессования . . . . . 26
- Пасхалов А.С.** Оценка возможности интенсификации многоканального прессования с использованием активного действия сил трения . . . . . 29
- Гунин А.В.** Сила срабатывания исполнительных элементов предохранительных механизмов холодновысадочных автоматов . . . . . 34
- Клюка А.В.** Способ холодной сквозной закрытой прошивки . . . . . 36

### Прокатно-волочильное производство

- Марковцев В.А., Илюшкин М.В., Шмельков Н.А., Филимонов В.И.**  
О моделировании в технологии производства широкополочных деталей с продольной кривизной в роликах . . . . . 39

### Материаловедение и новые материалы

- Соловьёва С.С.** Магнитная память ферромагнитных материалов . . . . . 47
- Гарибов Г.С.** К вопросу о выборе технологии и оборудования для производства высококачественных гранул крупностью менее 100...70 мкм при изготовлении критических компонентов современных и перспективных авиационных газотурбинных двигателей . . . . . 52

**Журнал входит в перечень утвержденных ВАК РФ изданий для публикации трудов соискателей ученых степеней**

**Журнал выходит при содействии:**

Академии Проблем Качества Российской Федерации; Министерства образования и науки Российской Федерации; Воронежского завода тяжелых механических прессов; ЦНИИЧермет; ВНИИМЕТМАШ; ИМЕТ РАН; Каширского завода "Центролит"; АМУРМЕТМАШ

Перепечатка, все виды копирования и воспроизведения материалов, публикуемых в журнале "Заготовительные производства в машиностроении", допускаются со ссылкой на источник информации и только с разрешения редакции.

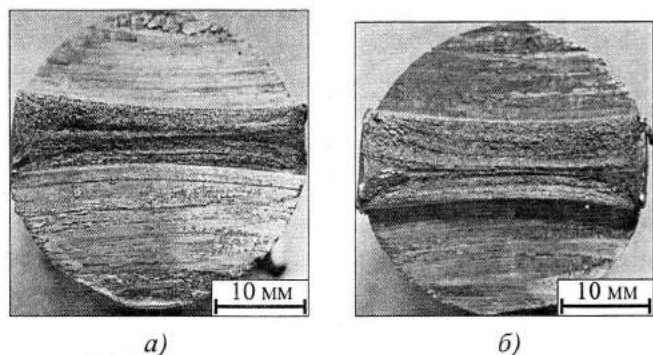


Рис. 12. Поверхность излома прутка сплава БрКМц3-1, полученного из слитка, выплавленного с ЭМП (схема AZVХСУ, ↓): а –  $U_n = 160$  В; б –  $U_n = 190$  В

фекты структуры (рис. 12). Все прутки, полученные из слитков после ЭМП, прошли технологический контроль практически без брака и были направлены на дальнейшую обработку.

На прутках сплава, полученных с использованием ЭМП, определяли плотность прессованной заготовки и относительное удлинение. Плотность прессованных заготовок составила 8,4...8,5 г/см<sup>3</sup>, а относительное удлинение горячепрессованных прутков – 25...30 %. Таким образом, полученные результаты для сплава БрКМц3-1 свидетельствуют о значительном улучшении качества структуры

сплава и прессованного полуфабриката при использовании в процессе выплавки слитков электромагнитного перемешивания.

### Выводы

1. Показано наследственное влияние дефектов литой структуры сплавов БрОЦ4-3 и БрКМц3-1 на качество горячепрессованных заготовок.

2. Воздействие электромагнитного поля в процессе кристаллизации слитков БрОЦ4-3 и БрКМц3-1 приводит к повышению плотности литых заготовок и рафинированию их от неметаллических включений.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Верте Л.А. МГД-технологии в производстве черных металлов. М.: Металлургия, 1990. 120 с.
2. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Технологии современной металлургии. М.: Новые технологии, 2004. 784 с.
3. Фигуровский Д.К. Применение магнитогидродинамических технологий для управления процессами структурообразования при кристаллизации сплавов на основе меди // Заготовительные производства в машиностроении. 2006. № 10. С. 3–9.
4. Фигуровский Д.К. Влияние воздействия электромагнитного поля в процессе кристаллизации на формирование структуры нейзильбера // Цветные металлы. 2007. № 2. С. 121–125.

*Дмитрий Константинович Фигуровский,  
канд. техн. наук*

УДК 621.74:669.131.6

В.И. Семёнов, А.В. Чайкин (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

## Образование аустенитной и графитной фаз под воздействием порошкового Si + C модификатора при затвердевании серого чугуна

*Рассмотрено влияние порошкового Si + C модификатора на образование графитной и аустенитной фаз серого чугуна.*

*The influence of powder Si + C inoculant on the formation of grey iron austenitic and graphite phases is considered.*

**Ключевые слова:** модификатор; порошок; углерод; кремний; чугун; фаза; аустенит; графит.

**Keywords:** inoculant; powder; carbon; silicon; iron; phase; austenite; graphite.

Серый чугун входит в сплавы системы железо – углерод и является широко применяемым машиностроительным материалом. Важнейшей характеристикой структуры, которая в значительной мере определяет свойства чугуновых отливок, являются размеры и форма графитных включений. При обычном микроанализе образцов промышленного серого чугуна наблюдаются изолированные и беспорядочно расположенные сечения графитных

пластинок в твердой металлической матрице. Результаты же стереометрического микроанализа показывают, что пластинки представляют собой части разветвленного графитного включения. Выделения первичного графита в форме слабо разветвленных розеток с пластиновидными лепестками создают неоднородность структуры и одновременно понижают пластичность и прочность сплава.

Проблема измельчения структуры и формирования благоприятной формы графитных включений остается в числе узловых вопросов в связи с растущими требованиями к свойствам серого чугуна. Очень важно, что накопленные количественные данные позволяют связать решение данной проблемы с природой самого железа, углерода и процессами в затвердевающем чугуне.

Углерод в твердом состоянии практически не растворяют в себе никакие другие элементы. Склонность к микроразделению углерода и железа сохраняется даже в расплавленном чугуне, но при небольших перегревах относительно точки плавления. Поэтому расплавы серого чугуна считаются микрогетерогенными [1]. Однако даже слабая растворимость не мешает другим элементам и железу охотно вступать в химические реакции с углеродом.

Основным компонентом сплавов системы железо — углерод является железо. В интервале температур 900...1400 °С, который включает плавление и затвердевание серого чугуна, атомы железа имеют внешнюю электронную оболочку, которая ведет себя как псевдосферическая. С ней связывают появление устойчивой высокотемпературной плотной упаковки атомов железа с характерной гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой, имеющей координационное число 12 ( $k = 12$ ). Эта модификация получила название  $\gamma$ -железа (аустенит). ГЦК-решетка кристаллического аустенита имеет ближний и дальний порядок.

Переход твердого аустенита в жидкий сопровождается ослаблением межатомных связей и возрастанием некоторого рода разупорядоченности. При плавлении исчезает дальний порядок, при нарастании перегрева — ближний и межатомные упаковки становятся хаотическими.

Равновесное существование углерода в  $\gamma$ -железе устанавливает диаграмма стабильного равновесия Fe—C. Соответствующий участок диаграммы, относящийся к серому чугуну дан на рис. 1. Выше линии  $BC'$  раствор Fe—C является жидким (Ж). При спадании температуры раствора состава  $x$  и переохлаждении его на  $\Delta T = T_M - T$  изменяется стабильное равновесие углерода и железа в  $\gamma$ -Fe. Из раствора выделяется фаза  $\gamma$ -Fe состава  $x_b$  с более низким содержанием углерода, а сам раствор обогащается соответственно углеродом до концентрации  $x_p$ . Тенденция разделения на две фазы с разным содержанием углерода продолжается пока температура понижается и остаток исходного расплава не приобретает эвтектический состав  $x_{C'}$ .

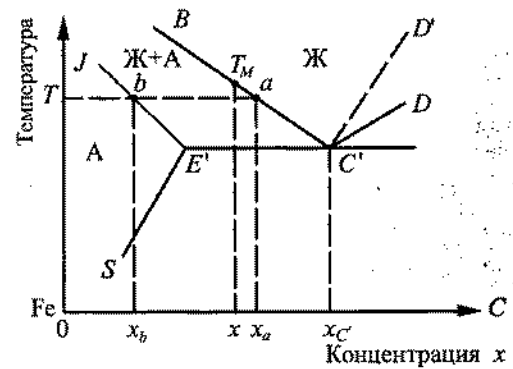


Рис. 1. Участок диаграммы стабильного равновесия Fe—C: Ж и А — соответственно жидкий и твердый раствор  $\gamma$ -Fe;  $T_M$  — равновесная температура плавления

С другой стороны, исследования показывают особенность поведения жидкого расплава системы  $\gamma$ -Fe, состав которого соответствует линии  $BC'$ . Даже в случае медленного охлаждения расплав переохлаждается. При переходе в метастабильное состояние нарушается равновесное существование углерода и в результате углерод может выделяться до определенного уровня, что зависит от степени переохлаждения, наличия примесей, скорости диффузии основных компонентов и других факторов. Твердый аустенит и кристаллический углерод начинают выделяться практически одновременно.

Помочь понять процессы образования структуры чугуна может рассмотрение механизма выделения твердых фаз из жидкого раствора  $\gamma$ -Fe. Будем исходить из того, что растворимость есть химическое свойство, характеризующее способность атомов растворяющегося вещества вступать во взаимодействие с атомами растворителя. Естественно, что в  $\gamma$ -Fe растворителем является железо.

Определенной характеристикой решетки  $\gamma$ -Fe могут служить междоузлия, которые изменяют в основном равноосную форму и разделены плотноупакованными атомами железа. Из-за возможности создавать ковалентные металлические связи и благодаря малым размерам ионы углерода могут размещаться в междоузлиях решетки  $\gamma$ -Fe. Науглероживание решетки  $\gamma$ -Fe по линии  $BC'$  проявляет себя в виде понижения равновесной температуры плавления  $T_M$ , что дает право говорить также об ослаблении в ней межатомных связей. Как известно, ослабление и усиление межатомных взаимодействий происходит при изменении свободной энергии атомов. Любой точный расчет свободной энергии атомов связан со значительными трудностями и

поэтому, когда требуются аналитические выражения, приходится пользоваться простой моделью. Большинство работ ограничивается рассмотрением бинарных растворов. В настоящей работе таким раствором является  $\gamma$ -Fe.

Для однородного бинарного раствора  $\gamma$ -Fe в модели электронного взаимодействия свободная энергия на атом  $f$  может быть выражена в виде

$$f = (1-x)f_{Fe} + xf_C, \quad (1)$$

где  $(1-x)$  и  $x$  — доли компонентов соответственно Fe и C в  $\gamma$ -Fe;  $f_{Fe}$  и  $f_C$  — свободные энергии на атом соответственно Fe и C, измеренные относительно некоторого выбранного нуля отсчета. Отметим, что сложно технически измерить величину  $f_C$ , поскольку ковалентные связи твердого углерода не позволяют ему образовать  $\gamma$ -фазу. Столь же дискуссионен вопрос значения  $f_{Fe}$ , так как в чистом виде железо существует в состоянии  $\alpha$ -фазы, а не  $\gamma$ -фазы.

В модели электронного взаимодействия принимается, что заряды ядер экранированы электронными оболочками атомов. Природа электронных оболочек позволяет им взаимодействовать между собой, создавать новые электронные межатомные связи и вносить вклад в дополнительное экранирование зарядов других ядер. Свободная энергия на атом (ион) бинарного раствора понижается на ту часть, которая переходит к коллективизированным электронным структурам — электронному "газу". Коллективизация валентных электронов и понижение свободной энергии атомов (ионов) подтверждают стремление к устойчивому межатомному взаимодействию. Изотермический обратимый процесс образования устойчивых межатомных конфигураций бинарного раствора идет путем перераспределения скрытой свободной энергии. Таким образом, средняя свободная энергия на атом  $f_{\gamma-Fe}$  бинарного раствора составит:

$$f_{\gamma-Fe} = (1-x)f_{Fe} + xf_C + \Delta_m f, \quad (2)$$

где  $\Delta_m f$  — свободная энергия смешения или свободная энергия образования раствора  $\gamma$ -Fe. В равенство (2) энергия смешения  $\Delta_m f$  входит со скрытым знаком минус, она должна отсчитываться от того же начала отсчета, который принят для  $f_{Fe}$  и  $f_C$ .

В графическом виде зависимости (1) и (2) схематически изображены на рис. 2. Для концентрации  $x$  линейная зависимость  $f$  проходит через точку  $R$ , а нелинейной зависимости соответствует точка  $S$ .

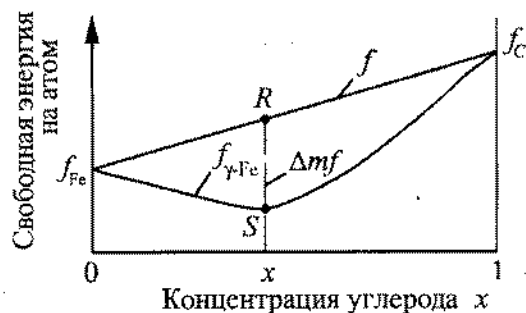


Рис. 2. Схематическая зависимость свободной энергии раствора  $\gamma$ -Fe от концентрации углерода

Отрезок  $RS$  выражает энергию смешения  $\Delta_m f$ . В зависимости от концентрации  $x$  значение  $\Delta_m f$  меняется. Если за начало отсчета значения  $\Delta_m f$  принять  $f$ , то кривые  $f_{\gamma-Fe}$  и  $\Delta_m f$  становятся эквивалентны друг другу, что следует их равенства (2) и изображено на рис. 2. Чтобы ГЦК-структура Fe—C состава  $x$  находилась в равновесии, точке  $S$  должен соответствовать минимум свободной энергии  $I$  на атом. Он обеспечивает растворение чистых компонентов Fe и C и их возможных сочетаний, если состав последних не отвечает концентрации  $x$  углерода в расплаве.

Свойства равновесной концентрации ГЦК-структуры Fe—C состава  $x$  меняются при изменении температуры путем изменения электронных связей и вклада в дополнительное экранирование зарядов ядер. Поэтому равновесия возможных конфигураций ГЦК-структуры Fe—C фиксированного состава прямо связана с уровнем энергии смешения  $\Delta_m f$ . Это означает, что, используя энергию смешения  $\Delta_m f$ , можно попытаться предсказать хотя бы относительную стабильность межатомного взаимодействия различных конфигураций Fe—C фазового перехода.

Спадание температуры жидкого раствора  $\gamma$ -Fe к равновесной температуре плавления  $T_M$  побуждает углерод увеличивать в ковалентно-металлической связи долю ковалентных электронных связей. С ростом доли этих связей структуры жидкого  $\gamma$ -Fe накапливают энергию смешения и остаются в равновесии, так как сохраняются условия поиска устойчивых равновесий, отвечающие минимуму свободной энергии на атом. Накопление (сгущение) энергии смешения ведет к некоторого рода дополнительной упорядоченности ГЦК-структур, что находит экспериментальное подтверждение в виде образования и увеличения числа кристаллопо-

добных структур из различного рода группировок атомов.

Правомерно, что эти же эволюционные равновесные изменения в составе ГЦК-структур жидкого  $\gamma$ -Fe будут продолжаться при переохлаждении  $\Delta T = T_M - T$  ниже равновесной температуры плавления  $T_M$ . Достаточно убедительно объяснение, что сгущение энергии смещения  $\Delta_m f$  способно обеспечивать сохранение межатомных равновесий до тех пор, пока темп сгущения не замедлится настолько, что устойчивость межатомных равновесий станет понижаться.

Проблема в том, что атомы Fe ГЦК-структур жидкого  $\gamma$ -Fe приходят в состояние, когда исчерпываются их энергетические возможности, определяющие способность в действующем сочетании (составе) усиливать ковалентные связи с углеродом, а состояние ковалентно-металлической связи продолжает требовать изменения состава ГЦК-структур Fe—C в сторону науглероживания. Стоит согласиться с тем, что с формальной стороны это можно рассматривать как естественную смену эволюционного пути на структурную перестройку, поскольку структуры жидкого  $\gamma$ -Fe должны начать избавляться от избыточного числа атомов железа, которые стали "лишними". Так начинается образование структур твердой металлической матрицы.

Система электронного межатомного взаимодействия начинает процесс структурной перестройки метастабильных ГЦК-структур жидкого  $\gamma$ -Fe с погашения дефицита свободной энергии атомов (ионов) Fe, поскольку само электронное взаимодействие не может находиться в устойчивом равновесии при избытке энергии смещения [2]. Со стороны электронного "газа" на "лишний" атом начинает действовать сила

$$\Phi = \frac{\partial \Delta_m f}{\partial r}, \quad (3)$$

где вектор  $r$  указывает направление наиболее активного действия силы  $\Phi$  при диффузионных перегруппировках атомов. При этом работа силы  $\Phi$  составит

$$A = \overline{\Phi \bar{r}}, \quad (4)$$

где черта указывает на среднее значение силы  $\Phi$  и среднее значение пути  $r$  диффузионного переноса. Работа  $A$  в полном объеме в виде эквивалентного количества теплоты сохраняется при "лишних" атомах. Самопроизвольный процесс структурной пе-

рестройки совершается поатомно, и будет продолжаться до тех пор, пока дефицит свободной энергии каждого "лишнего" атома не погашен.

Структурная перестройка включает самопроизвольное деление жидкого раствора  $\gamma$ -Fe на фрактальные микрообъемы – структурные центры фазовой перестройки межатомных конфигураций [2]. Перестройка состоит в том, что для науглероживания остатка термодинамические силы  $\Phi$  перемещают диффузионным переносом "лишние" атомы Fe к границам фрактальных микрообъемов. "Лишние" атомы Fe создают по границам фрактальных микрообъемов устойчивый раствор  $\gamma$ -Fe с пониженным содержанием углерода. Две области  $\gamma$ -Fe с разным содержанием углерода способны к квазиравновесному сосуществованию, так как их свободная энергия на атом отличается на величину энергии активации  $A$  [2].

Реализация самопроизвольного разделения компонентов раствора  $\gamma$ -Fe состава  $x$  на два раствора состава  $x_a$  и  $x_b$  имеет определенные существенные трудности, если помнить даже то, что сделать это можно только путем атомных сегрегационных перегруппировок. Диффузия атомов является медленным процессом и она должна быть согласована со скоростью охлаждения расплава в интервале кристаллизации. Как показывают многочисленные экспериментальные исследования, если требуется получение наиболее общих оценок фазового процесса, то достаточно принять скорость охлаждения постоянной. Это менее строго, но существенно упрощает получение закономерностей, которые способны характеризовать диффузионный перенос атомов Fe в составе фрактальных структурных центров фазовой перестройки раствора  $\gamma$ -Fe.

Ниже равновесной температуры плавления  $T_M$  устойчивость межатомных структур метастабильного раствора обеспечивала энергия смещения  $\Delta_m f$ . При спадании температуры ее сгущение шло в счет увеличения дефицита скрытой свободной энергии атомов (ионов) из-за перераспределения части скрытой теплоты плавления  $\Delta H$  в структуры электронного "газа". Особенно важно, что, представляя энергию смещения  $\Delta_m f$  как долю  $\Delta H$ , можно получить аналитическую зависимость для оценки приведенной дистанции диффузионного переноса фрактальных центров перестройки метастабильного раствора [3]

$$R_m \leq \sqrt{\frac{\Delta H \Delta T}{RT}} v_{\text{окл}}^{-1/2}, \quad (5)$$

где  $R_m$  — приведенная дистанция диффузионного переноса путем атомных перегруппировок;  $\Delta H$  — теплота плавления;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\Delta T$  — переохлаждение;  $T$  — температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $v_{охл}$  — скорость охлаждения в интервале кристаллизации.

Параметр  $R_m$  является эквивалентом величины  $\bar{r}$  в формуле (4). На основании возможностей диффузионного переноса, которые должны находиться в согласии со скоростью охлаждения, параметр  $R_m$  определяет самопроизвольно устанавливающиеся субграницы фрактальных микрообъемов жидкой среды.

В жидкой метастабильной среде фрактальных микрообъемов под влиянием понижения температуры создается устойчивый рост концентрации "лишних" атомов железа. Избыток "лишних" атомов Fe сразу направляется к границам фрактальных микрообъемов. Вдоль границ образуется зона, где состав раствора  $\gamma$ -Fe смещается в сторону понижения содержания углерода. Более прочные межатомные связи железа помогают этому раствору кристаллизоваться. Зона границ из диффузной становится кристаллической. Благодаря прочности, пластичности и высокой вязкости участков пристеночной зоны фазовой границы в структурной перестройке наступает стадия локализации структурных центров кристаллизации. Локализовавшиеся центры кристаллизации интегрируются в зону кристаллизации. У стенки литейной формы зона кристаллизации узкая из-за высокой интенсивности охлаждения. Поскольку при продвижении зоны кристаллизации в расплаве происходит снижение интенсивности отвода тепла из-за прогрева стенок формы, то зона кристаллизации постепенно расширяется.

В зоне кристаллизации при разной скорости охлаждения образуются различные формы кристаллов  $\gamma$ -Fe — аустенита. У поверхности формы — это слой мелких кристаллов, за ним и даже у поверхности могут образоваться столбчатые дендриты; на некоторой глубине от поверхности формы дендриты прекращают свой рост и тогда за ними кристаллизуются случайно ориентированные дендриты [4].

Медленное охлаждение, как это происходит постоянно в песчаной литейной форме, позволяет углероду, о чем говорилось выше, начать кристаллизоваться одновременно с аустенитом. Кинетику диффузии его атомов и, соответственно, фрактальную зону диффузионного переноса и кристаллизации будут блокировать твердые пластичные грани-

цы фрактальных структурных центров кристаллизации аустенита. Этим можно объяснить то, что розетки первичного графита располагаются в междендритном пространстве аустенита при затвердевании серого чугуна.

В смысле возможности перекрытия диффузии других атомов границы фрактальных центров кристаллизации аустенита не являются сплошными и углерод эффективно диффундирует в междендритном пространстве к растущим розеткам графита. Высокая скорость диффузии углерода позволяет розеткам принимать равновесную форму и достигать крупных размеров. Очевидно, что добиться измельчения розеток первичного графита в этих условиях можно только при дополнительной и более эффективной блокировке диффузии углерода. Естественно предположить, что эффект измельчения будет максимальным, если фрактальные границы диффузии углерода приближаются к границе фрактальных центров кристаллизации аустенита.

В связи с растущими требованиями к свойствам литых заготовок не менее важно полнее использовать резервы измельчения кристаллизационных структур металлической матрицы. Определенные количественные данные можно получить из закономерности (5). Так, по экспериментальным данным значения  $\Delta H$ ,  $D$  и  $T$  у промышленных серых чугунов отличаются незначительно. Очевидно, что оптимизацией состава сплава можно оказать на них влияние, но оно будет не столь велико, чтобы служить убедительным рычагом измельчения металлической матрицы.

Среди отмеченных параметров, по-видимому, наиболее существенно влиять на кинетические и термодинамические свойства имеет возможность скрытая теплота плавления  $\Delta H$ . Естественно предположить, что эта возможность реализуется не прямо через абсолютное значение  $\Delta H$ , а косвенно через термостойкость. При затвердевании чистых металлов переохлаждение обычно высокое, у эвтектик же его практически нет. Достаточно убедительно предположение, что степень влияния теплоты плавления  $\Delta H$  связана с появлением переохлаждения  $\Delta T$ . Выявляется, что первоначальное переохлаждение  $\Delta T$  характеризует собой термостойкость скрытой свободной энергии фазового перехода, а величина  $\Delta H$  является всего лишь тепловым эквивалентом траты этой энергии. Важная роль первоначального переохлаждения  $\Delta T$  прямо видна из закономерности (5), так как на практике изменение значения  $\Delta T$  может составлять несколько порядков.

В этом аспекте естественно использовать оптимизацию термостойкости теплоты плавления  $\Delta H$  сплава как одну из возможностей, чтобы направить затвердевание на путь измельчения матричной кристаллизационной структуры.

Рассмотренный эффект принципиально может быть достигнут модифицированием. Рассматривая модифицирование с позиции смешиваемости с жидким раствором  $\gamma$ -Fe кристаллические углерод и кремний могут быть идеальными модификаторами, если при этом не увеличивается содержание обычных примесей и не изменяется состав промышленных серых чугунов.

Как известно, склонность к межатомному электронному взаимодействию определяется строением электронных оболочек атомов. Углерод и кремний имеют одинаковые внешние электронные оболочки, но у атома кремния существенно больше электронов. Это отражается на радиусе атома кремния и энергии связи внешних электронов с ядром атома. У кремния большой атомный радиус, но потенциал ионизации или энергия, которую необходимо затратить на отрыв внешних электронов, меньше, чем у углерода. Этим объясняется то, что кремний проявляет более слабые ковалентные связи по сравнению с углеродом.

Значительная разница строений электронных оболочек позволяет видеть причину отличия свойств и поведения кристаллических частиц C и Si, вводимых в жидкий раствор  $\gamma$ -Fe в качестве добавки. Оба модификатора одновременно вводятся в жидкий чугун и это дает возможность им дополнять друг друга. Рассмотренный выше механизм образования основных фаз серого чугуна (аустенита и графита) позволяет ответить на следующий вопрос: каким взаимодействием между собой и с жидким аустенитом атомы элементов C и Si, поступающие в расплав в качестве добавки при модифицировании и обладающие временной повышенной активностью, способны устранять отбел в отливках из серого чугуна?

Тройная система Fe–C–Si составляет основу промышленных чугунов. Для анализа концентрационных соотношений при фазовом равновесии могут быть использованы изотермические разрезы диаграммы этой системы. На рис. 3 показаны изотермические разрезы для температурного интервала модифицирования и затвердевания серых чугунов [1]. Линия ликвидуса проходит по точкам *ж*, *b*, *l*, а линия солидуса соответственно по *a*, *i*, *h*, *c*, где нижний индексы 1–4 точек указывают на порядко-

вый номер разреза. Интервал между линиями ликвидуса и солидуса имеет три области. Центр интервала занимает область трехфазного перетектического равновесия  $\alpha + \gamma + \text{Ж}$  в виде перетектического треугольника с вершинами *i*, *h*, *b*. Две другие области  $\alpha + \text{Ж}$  и  $\gamma + \text{Ж}$  являются двухфазными. Изменением концентрации одна двухфазная область может переходить в другую. В этом случае перетектический треугольник будет выполнять роль переходной зоны.

Из разрезов на рис. 3 видно, что понижение температуры ведет к смещению вверх и повороту по часовой стрелке переходной зоны – перетектического треугольника. Концентрационный диапазон двухфазной области  $\gamma + \text{Ж}$  расширяется, а вторая двухфазная область  $\alpha + \text{Ж}$  при расширении дополнительно смещается в сторону большего содержания кремния. Разделение двухфазных областей переходной трехфазной перетектической зоной сохраняется.

Замешанным в жидкий чугун кристаллическим модификаторам C и Si сообщается тепловая энергия, что создаст приращение внутренней энергии  $\Delta F$  или  $\Delta F > 0$ . По мере прогрева и приращения внутренней энергии  $\Delta F$  ковалентные кристаллы C и Si переходят в металлическое состояние. Происходит изменение электронного строения элементов C и Si и рост концентрации коллективизированных электронов. Наличие избыточной концентрации электронов в обеих кристаллических системах означает возможность растворения C и Si в жидком  $\gamma$ -Fe. Атомы (ионы) C и Si втягиваются в раствор с поверхности ковалентных кристаллов модификатора.

Кусочки кристаллического модификатора имеют асимметричную форму. На всякой искривленной поверхности раздела двух фаз возникает дополнительная некомпенсированность сил межатомного взаимодействия, возрастающая с уменьшением радиуса кривизны. Раствор  $\gamma$ -Fe хорошо смачивает кристаллы C и Si. При положительной смачиваемости ( $0 \leq \theta < 90^\circ$  и  $1 \geq \cos \theta > 0$ ) на выпуклых участках искривленной поверхности радиуса *r* создается направленное в сторону жидкой фазы избыточное давление

$$p = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta, \quad (6)$$

где  $\sigma$  определяется избытком свободной энергии  $\Delta F$  на единицу площади *S* поверхностного слоя или  $\sigma = \Delta F/S$ .



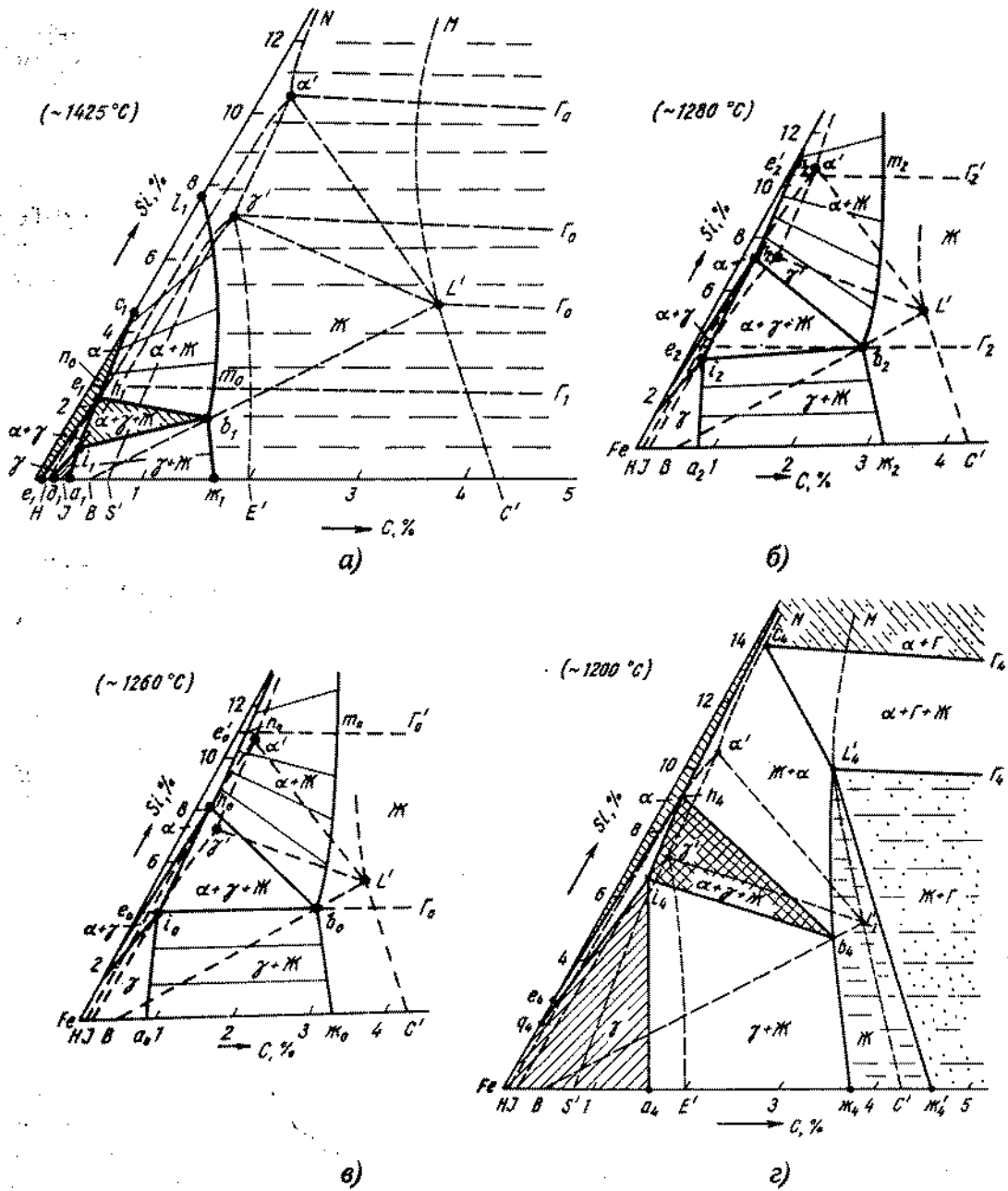


Рис. 3. Изотермические разрезы диаграммы Fe—C—Si при температурах: а — 1425 °С; б — 1280 °С; в — 1260 °С; г — 1200 °С [1]

Избыточное давление  $p$  обуславливает тот весьма важный эффект, что с выпуклых участков атомы модификатора должны быстрее переходить в жидкий раствор, чем с плоских и вогнутых. При высокой диффузионной подвижности атомов (ионов), которая устанавливается около кристаллической поверхности, и когда диффузия в глубь диффузионного слоя с плоских и вогнутых участков затруднена, атомы (ионы) находят для своего перемещения более легкий путь вдоль кристаллической поверхности к выпуклым участкам границы. На выпуклых

участках подвижные атомы (ионы) объединяются в поток с общей границей, который внедряется в жидкую фазу, где, теряя скорость, распадается на супермелкие области.

Такие области — образования с переменной концентрацией модификатора — независимые объекты с термодинамической точки зрения и в смысле своего перемещения. Хотя расплав становится менее термодинамически устойчивым, но устойчивые процессы в поверхностных слоях его частиц модификатора способны определенное время поддер-

живать ограниченную агрегатную устойчивость системы в целом.

Различие свойств атомов С и Si должно начать проявлять себя сразу с момента растворения частиц С и Si и продолжаться все время, пока они полностью не растворятся. Близость предельного насыщения аустенита углеродом должна мешать атомам С диффундировать в жидкий раствор  $\gamma$ -Fe, что следует из диаграмм на рис. 1 и 3. Так как углерод не растворяет в себе другие элементы и переход его атомов в  $\gamma$ -Fe затруднен насыщением, то одним из возможных способов сохранения структурной стабильности графитных частиц модификатора при возросшей свободной энергии  $\Delta F$  может быть увеличение графитной поверхности раздела до определенного максимума. Допуская  $\sigma = \text{const}$ , условием преимущественного развития такого процесса является

$$\Delta F = \sigma \Delta S, \quad (7)$$

где  $\Delta F$  — приращение свободной энергии при нагреве;  $\Delta S$  — приращение поверхности графитовых частиц. Наличие кристаллической решетки у графита налагает условие, что частицы С модификатора без растворения сразу трансформируются в свободные дисперсные пластины графита. Развитая поверхность пластин графита способна поддерживать металлическую связь с жидким  $\gamma$ -Fe. В такой системе сгущение поверхностной энергии предельно понижено и металлическая связь способна выступать стабилизатором свободных пластин графита.

Качественно другой эффект создается при растворении кремния. Атомы кремния способны замещать атомы железа в ГЦК-структурах раствора  $\gamma$ -Fe и будут частично вытеснять из них атомы углерода благодаря более сильным металлическим связям с Fe. Такое действие, что следует из диаграммы Fe—C—Si, оказывается особенно сильным при избытке кремния. В этом случае ГЦК-структуры  $\gamma$ -Fe получают возможность самопроизвольно трансформировать в ОЦК-структуры  $\alpha$ -Fe. Железо с объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой имеет плотную упаковку и кристаллизуется при температурах выше 1400 °С.

Кристаллические структуры  $\alpha$ -Fe вызывают сильную стабилизацию локальных жидких структур  $\gamma$ -Fe, так как во всех структурах как  $\alpha$ -Fe, так и структурах  $\gamma$ -Fe присутствует в избытке кремний, обеспечивающий взаимодействие между ними. Замещая атомы железа, кремний расходует часть своих энергетических возможностей и уменьшает диффузионную подвижность. Поэтому совместные структуры  $\alpha$ -Fe с жидким раствором  $\gamma$ -Fe по своим химическим свойствам приближаются к твердо-

тельным, а термовременной интервал их агрегатной устойчивости расширяется. По-видимому, квазитвердотельные структуры, которые распадаются под действием диффузии, заменяются на новые при растворении частиц кремния.

Принципиальная возможность повышения агрегатной устойчивости структур  $\alpha$ -Fe к жидкому раствору исходит из области трехфазного перетектического равновесия. Перетектическая реакция обеспечивает существование в одной системе с жидкой фазой двух твердых фаз  $\alpha$ -Fe и  $\gamma$ -Fe, отличающихся концентрацией кремния. Агрегатная устойчивость таких тройных структур может оказаться особенно сильной, поскольку площадь перетектического треугольника заметно расширяется при понижении температуры.

Для изучения растворимости и оценки роли модификаторов в процессе кристаллизации чугуна проведены исследования на чугуне следующего состава, % мас.: 3,12 С; 1,87 Si; 0,56 Mn; 0,12 Cr; 0,025 S; 0,08 P. В качестве шихты использовали возврат, стальной и чугунный лом. Изменение состава по углероду и кремнию корректировали добавками в шихту графита и ферросилиция марки ФС45. Для полного растворения графита проводили термовременную обработку расплава при 1500 °С в течение 30 мин. Расплав модифицировали в ковше смесью порошков графита и кремния в соотношении 1:1 в количестве 0,3 % от металлоемкости ковша.

Расплав заливали при 1500 °С на металлическую плиту в установленную на ней сухую песчаную форму. При заливке происходил нагрев металлической плиты и образование потоков расплава разной температуры. Как только залитый расплав покрывался устойчивой пленкой, что означало снижение температуры до 1340...1350 °С и приобретение им твердообразных свойств, его вместе с формой бросали в холодную воду. Форма разрушалась, а металл закаливался в воде. Средняя скорость охлаждения в воде составляла 110...130 °С/с. Образцы разрезали по толстому сечению и изготавливали шлифы. Анализ на рентгеноспектральном анализаторе Camebax SX-50 подвергали нестравленную полированную поверхность шлифов.

Качественный эффект закалки представлен микроструктурой образца на рис. 4, а соответствующие результаты рентгеноспектрального анализа в таблице. Номер точки на рис. 4 отвечает номеру спектра в таблице.

Выделившийся на момент закалки графит позволяет сопоставлять структурные зоны по сечению образца. Сам графит представлен хаотично ориентированными сечениями пластинок с малым числом ответвлений. В нем присутствует агрегация в виде

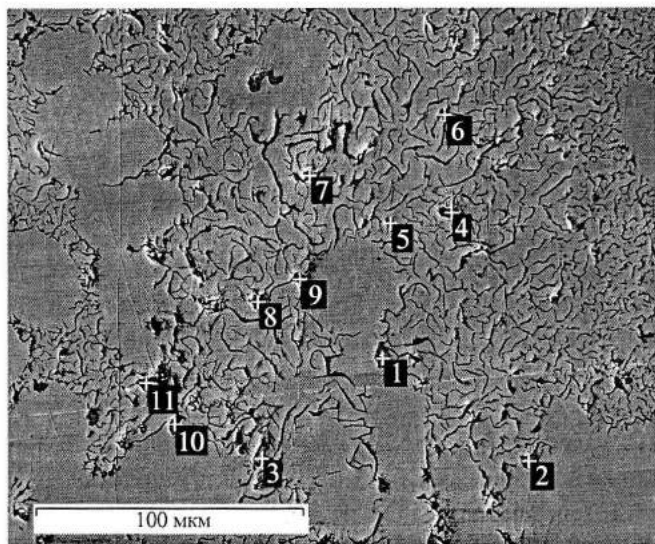


Рис. 4. Рентгеноспектральный анализ закаленного образца

слипания пластин концами при контакте. Характер агрегации показывает, что их количество на единицу объема достигло уровня образования в жидкости пространственной структурной графитной сетки "Лишние" атомы графита имели возможность ликвидировать и адсорбироваться на графитной сетке. Обедненная и необедненная углеродом жидкость превратилась при закалке в тонкую аустенитно-цементитную эвтектику. На ее фоне виден графит и

включения, подвергнутые рентгеноспектральному анализу.

Включения под номерами 1–3 являются сульфидами марганца. Процентное отношение серы и марганца в их составе близко к стехиометрическому. Включение 10 близко по составу к сложному карбиду  $(Cr, Fe)_7C_3$ . При большом увеличении его форма больше напоминает включение графита, чем сложного карбида. Номерами 4–6, 9–11 отмечены включения графита. В компактном графите 4, 6, 9 преобладает углерод и он может быть отнесен к нерастворившимся частицам графитного модификатора. Состав включения 10 близок к графитным спелам. Включения 7 и 8 представляют остатки частиц кремниевого модификатора. Вокруг них существует ферритная оторочка. В поле на рис. 4 не попали более крупные компактные включения графита, представляющие остатки графитного модификатора и достаточно равномерно распределенные по полю микрошлифов. Для углерода можно говорить о частичном, а для кремния – о практически полном усвоении модификатора.

Специфическое состояние характерных структурных зон, образовавшихся после закалки, говорит о том, что имел место распад на струи потока жидкости при заливке на холодную металлическую плиту. При оценке роли такого распада необходимо принимать во внимание возможность резкого переохлаждения одних струй потока относительно других.

#### Результаты рентгеноспектрального анализа

Номер точки	Содержание элементов, % мас.						
	C	Si	P	S	Cr	Mn	Fe
1	2,55	0	0	37,7	0	56,76	2,99
2	3,16	0	0	37,08	0	55,96	3,8
3	3,76	0	0	37,1	0	55,96	3,18
4	84,47	0,57	0	0,19	1,1	0,18	13,49
5	49,88	0,84	0	22,0	0,49	0,22	48,35
6	85,01	0,32	0	0,26	0,13	0,21	14,07
7	17,51	60,52	0	0,24	0,82	0	20,91
8	18,67	65,3	0	0,41	0,13	1,83	13,66
9	86,17	0,67	0	0,53	1,54	0,33	10,76
10	52,97	0,35	0	0,08	32,64	0	13,96
11	58,15	0,46	0	0,28	0,48	0,47	40,16
Максимальное значение	86,17	65,30	0	37,70	32,64	56,76	48,35
Минимальное значение	2,55	0	0	0,08	0	0	2,99
Среднее значение	42,02	11,73	0	12,35	3,39	15,62	16,84
Среднеквадратичное отклонение	34,23	25,32	0	17,26	9,71	26,08	14,75
Дисперсия	1171,89	641,51	0	297,90	94,34	680,15	217,59

Струи потока разной температуры не смешиваются и образуют микрообласти с разным характером и кинетикой кристаллизации. Охлаждение отдельных струй оказалось настолько интенсивным, что предположительно возникло локальное состояние жидкой фазы с низкой общей диффузионной подвижностью атомов углерода и оно не успело размыться при выдержке в форме перед закаливанием.

В качестве заключения отметим следующее. В модифицированном смесью порошков C и Si сером чугуна возник аномальный характер кристаллизации в виде опережающего выделения графитной фазы по отношению к аустенитной. При таком характере затвердевания не образуются барьеры, способные мешать диффузии ликвидующим атомам углерода. Кристаллический углерод образует первым гетерофазную структурную сетку в метастабильном жидком растворе чугуна.

В этом аспекте естественно считать, что кристаллический углерод достаточно быстро уступает место ведущей фазы аустениту по мере выделения последнего из жидкости и уже в начале кристаллизации чугуна. По крайней мере, на это существуют две причины. При ковалентных связях компактный кристаллический углерод структурной сетки становится хрупким. Протяженные тонкие участки углеродной сетки периодически разрушаются и восстанавливаются. Другая причина в относительно небольшой массовой доле графита по отношению к общей массе затвердевающего расплава. Стоит принимать во внимание также, что благодаря металлической связи структурная сетка аустенита обладает пластичностью и быстро набирает прочность. Интенсивный набор прочности делает аустенитную фазу ведущей и способной оказывать влияние на углеродную сетку.

Углеродная сетка решает проблему стабильности своего существования в жидкости через сохранение металлической связи в структуре ковалентно-металлических связей графита. Спадание температуры уменьшает долю металлической связи, что приводит к охрупчиванию связей и распаду углеродной сетки на части.

При общей высокой подвижности атомов углерода распад позволяет свободным агрегатам углеродной сетки значительно быстрее трансформироваться в розеточный графит. На таком примере ясно видно, что образование розеточного графита будет зависеть в значительной мере от состояния межфазных слоев углеродной сетки. Сгущение свободной энергии в межфазном слое графитной сетки может быть понижено не столько за счет уменьшения межфазной поверхности, сколько понижением поверхностного натяжения путем образования адсорбционного слоя, действующего так, что обеспечивается согласование

ковалентной и металлической связей. Такой адсорбционный слой способен вызывать сильную стабилизацию структурной сетки первичного графита. Характер и степень влияния адсорбционного слоя можно установить только экспериментально.

Значительный интерес представляет получение при затвердевании аустенитной фазы равноосных разориентированных дендритов. Для этого требуется диспергирование аустенитной структурной сетки в момент ее образования на равновеликие агрегаты. Структурная сетка агрегатов способна определять размеры дендритного зерна вследствие того, что имеет возможность удерживать вместе локализовавшиеся соседние фрактальные микрообъемы, где кристаллическая ориентация упорядочена за счет структурной сетки. Основой самопроизвольного диспергирующего эффекта может служить смещение локальных концентраций в сторону более высоких значений кремния, которое возникает при растворении кремниевого модификатора. Представляется, что другой основой диспергирующего эффекта может быть образование при модифицировании дисперсных трехфазных перетектических комплексов ( $\alpha+\gamma+Ж$ ).

Перепектическая реакция способна вызвать сильную стабилизацию, поскольку в такой системе предельно понижено поверхностное натяжение. В условиях достаточной плотности таких образований на единицу жидкости объема фронта кристаллизации они способны выполнять работу по диспергированию диффузной (концентрационной) структурной сетки, поскольку уже имеют в своем составе две кристаллические фазы, каждая из которых способна определять кристаллографическую ориентацию в момент, когда субграницы превращаются в гетерогенные границы. Этот эффект требует изучения и накопления количественных данных.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бунин К.П., Малипочка Я.Н., Тарап Ю.Н. Основы металлографии чугуна. М.: Металлургия, 1969. С. 416.
2. Семёнов В.И. Фазовый переход при плавлении и затвердевании металлов // Заготовительные производства в машиностроении. 2009. № 5. С. 33–38.
3. Семёнов В.И. Измельчение кристаллизационной структуры сплавов путем управления межатомным взаимодействием // Заготовительные производства в машиностроении. 2008. № 11. С. 10–15.
4. Семёнов В.И. Ключевые факторы адаптации дендритной структуры отливок к однонаправленному теплоотводу // Заготовительные производства в машиностроении. 2007. № 10. С. 7–14.

*Вячеслав Иванович Семёнов, канд. техн. наук;  
Андрей Владимирович Чайкин, инженер*