

СТРУКТУРА МОДИФИКАТОРА И СВОЙСТВА ЧУГУНА*

Проводимые в Учреждении Российской академии наук Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН) работы по разработке новых видов ферросплавов на основе изучения их характеристик показали, что существует прямая зависимость структуры и свойств чугуна и стали от характеристик структурных составляющих вводимых ферросплавов.

Известно, что стали и чугуны, содержащие в своем составе повышенное количество алюминия, имеют высокие механические свойства, в том числе высокую жаростойкость, высокую прочность и др. [1; 2]. Жаростойкость, в свою очередь, в значительной степени зависит от металлической основы и характера (размера, формы и морфологии) графитных частиц [3]. Повлиять на металлическую основу и на графит можно путем использования так называемого явления структурной наследственности [4; 5] т.е. передачи структурных признаков шихтовых материалов (лигатуры) через жидкое состояние слиткам или отливкам.

Сплавы на основе системы Fe-Al начали использовать для обработки металла сравнительно недавно благодаря тому, что ферроалюминий является сплавом, применение которого способствует увеличению степени и стабильности полезного использования алюминия, что связано в основном с повышенной по сравнению с чушковым алюминием плотностью, обеспечивающей необходимое погружение сплава в объем металла. Прежде для раскисления и легирования стали и чугуна использовали в основном чушковый алюминий, структура которого, естественно, не представляла какого-либо интереса.

Целью данной работы было исследовать возможности дальнейшего повышения жаростойкости чугунов путем использования так называемого явления структурной наследственности. То есть передачи структурных признаков шихтовых материалов (в данном случае ферросплава на основе системы Fe-Al) через жидкое состояние слитка или отливки чугуна.

* Статья подготовлена при финансовой поддержке проекта РФФИ 11-08-12078-офи-м «Разработка рационального состава и научных основ технологии производства многокомпонентных жаростойких железоалюминиевых сплавов» и НШ «Физико-химические основы пирометаллургических процессов переработки комплексных руд и техногенных отходов»

На первом этапе исследования стояла задача определить, каким образом можно смоделировать структуру ферросплава, оптимальную с точки зрения дальнейшего ввода этого сплава в чугун и получения структуры, гарантирующей высокие показатели его жаростойкости.

Способов получения дисперсных фаз несколько, в том числе получение сплавов с оптимальным содержанием ведущих элементов, воздействие на жидкий металл (путем изменения скорости охлаждения) и выбор режима термической обработки твердого металла. Вероятно, для ферро-алюминия применимы первые два, поскольку ферросплавы температурной обработке не подвергаются.

В связи с вышесказанным, было решено с помощью различных методов металлографического анализа провести более тщательное изучение зависимости фазового состава сплавов, а именно, морфологии, размера, количества и состава фаз от содержания ведущих элементов и температурных условий охлаждения жидкого металла.

Ранее в лаборатории стали и ферросплавов ИМЕТ УрО РАН (ныне – пирометаллургии черных металлов) были изучены сплавы, имеющие в своем составе до 30 % Al, и сделан вывод о существовании некой связи структуры сплавов Fe-Al и содержания в них ведущих элементов (Al, C, Fe) [6]. Кроме того, обнаружено, что увеличение скорости охлаждения жидкого металла способствует измельчению структурных составляющих Fe-Al. По нашему мнению, дисперсные микро- и субмикро- (до 100 мкм) частицы на микро- и наноуровне могут служить зародышами в процессе кристаллизации чугуна или стали, в которую будет введен ферросплав, и способствовать получению мелкокристаллической однородной структуры.

Были исследованы сплавы системы Fe-Al, выплавленные в лабораторной печи и содержащие от 17 до 70 (масс.%) Al. Охлаждение жидкого металла проводили по трем вариантам: в воде – со скоростью около 180 град./мин., на воздухе – 20 град./мин. и с печью – 4 град./мин.

Для идентификации фаз были использованы оптический микроскоп НЕОФОТ-2, оборудованный компьютерной системой анализа изображений SIAMS-700, и рентгеновский микроанализатор PHILIPS SIM 535 с приставкой GENESIS 2000. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре «ДРОН-3,0» с автоматическим программным управлением в отфильтрованном монохроматизированном Cu K α -излучении. Дифрактограммы снимались в диапазоне углов 2 θ от 20 до 120°. Определение микротвердости фаз проводилось на микротвердомере Micromet 5103 с помощью программного обеспечения Thixomet Pro. Размер и количество фаз считали непосредственно на металлографических шлифах на микроскопе НЕОФОТ-2, оборудованном системой анализа изображений SIAMS-700.

С помощью вышеназванной системы анализа изображений определены параметры структурных составляющих в исследуемых сплавах, закристаллизованном с различной скоростью, и установлена зависимость

размера и количества оксидных частиц от скорости охлаждения жидкого металла и от содержания в нем алюминия.

Предварительное определение состава фаз в сплавах проводили с помощью программного комплекса АСТРА-4 (TERRA), позволяющего сделать термодинамический расчет состава фаз произвольных гетерогенных систем с химическими и фазовыми превращениями.

На рис. 1 представлена микроструктура ферросплавов, охлажденных из жидкого состояния с различной скоростью, на исследования которой сделаны следующие выводы:

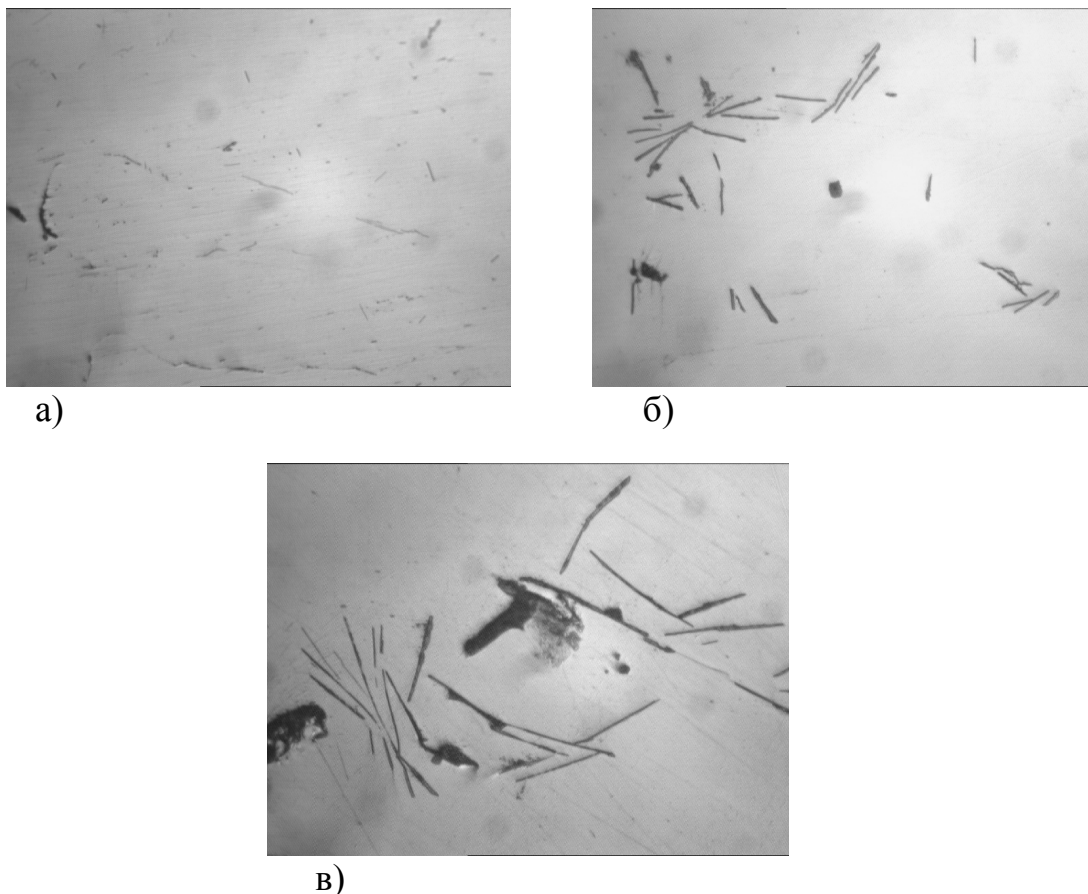


Рис. 1. Микроструктура ферроалюминия до травления при увеличении 500:
а) охлаждение в воде (25,4 % Al); б) охлаждение на воздухе (26,3 % Al);
в) охлаждение в печи (18,4 % Al)

1. Термодинамический расчет с помощью программного комплекса АСТРА-4 (TERRA) позволяет определить предварительный состав образующихся фаз, но не позволяет с достаточной точностью определить их количественное соотношение в металле, закристаллизованном с различной скоростью, т.к. вводимые в программу параметры определения для равновесных условий, а быстро охлажденные слитки особенно далеки от равновесия.

2. Результаты рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа в значительной степени подтвердили результаты металлографического анализа.

3. Все использованные в данном исследовании методы анализа позволили установить, что сплав с оптимальной структурой, необходимой для получения чугуна, обладающего высокой жаростойкостью, должен иметь в своем составе до 30–40 % алюминия и охлаждаться после выплавки с максимально высокой скоростью.

Более подробно о результатах исследования по выбору оптимального состава ферроалюминия можно прочесть в работе [7].

Во второй части данной работы проведено исследование алюминиевого чугуна, полученного путем легирования сплавами системы Fe-Al (ферроалюминий) с близким составом, но закристаллизованного с различной скоростью.

Для подтверждения данного выбора были проведены три плавки чугуна, легированного либо техническим алюминием, либо ферроалюминием, закристаллизованным со скоростью 4 град./мин. (с печью) и 180 град./мин. (в воде).

Слитки чугуна массой до 1 кг были выплавлены в лабораторной печи Таммана. Тигли с жидким металлом охлаждали на воздухе со скоростью 20 град./мин.

Химический состав базового серого чугуна, взятого за основу для получения алюминиевого чугуна, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав серого чугуна

Содержание элементов (масс.%)						
C	Si	Al	P	S	Ti	Mn
4,09	1,52	0,0064	0,0302	0,023	0,061	0,115

В табл. 2 представлен химический состав ферроалюминия, использованного для легирования базового чугуна.

Таблица 2

Химический состав ферросплава, использованного для получения алюминиевого чугуна

№ плавки	Скорость охлаждения жидкого металла, град/мин	Содержание элементов (масс. %)								
		Al	Fe	C	Si	S	P	O	N	H
1	180	36,7	61,1	0,30	0,62	0,023	0,008	0,018	0,020	0,014
2	4	37,9	59,9	0,552	0,72	0,021	0,008	0,070	0,026	0,080

Результаты определения химического состава полученного алюминиевого чугуна приведены в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав полученного алюминиевого чугуна

№ плавки	Способ легирования	Содержание элементов (масс. %)								
		C	Si	Mn	Al	O	N	H	P	S
I	технический Al	2,30	2,00	0,076	33,20	0,041	0,0053	0,0190	0,050	0,058
II	ФА35 (180 град./мин.)	1,79	1,26	0,226	22,30	0,022	0,0100	0,0130	0,040	0,016
III	ФА35 (4 град./мин.)	1,85	1,22	0,214	20,95	0,011	0,0016	0,0033	0,042	0,022

Обнаружено, что основной фазой базового серого чугуна является железо, а углерод при высоких температурах находится в фазе Fe_3C . При снижении температуры металла количество карбида железа уменьшается, но увеличивается (с 2 до 4 %) количество графита. Фосфор находится в виде фосфида железа Fe_2P . Кремний связан с железом в силициды Fe_3Si и FeSi . Сера находится в виде MnS .

Матрицей алюминиевого чугуна является фаза FeAl , доля которой с повышением температуры уменьшается, а количество свободного алюминия возрастает. Кроме фазы-основы FeAl , в расплаве присутствует и фаза FeAl_2 . Содержание свободного железа остается на постоянном уровне – около 28–29 %. Доля фазы Fe_3C значительно меньше, чем в сером чугуне. За счет разбавления алюминием (ферроалюминием) общее количество углерода в металле уменьшается, но большое количество алюминия в чугуне приводит к появлению фазы Al_4C_3 .

На рис. 2 представлена микроструктура базового серого чугуна (табл. 1), взятого за основу для получения алюминиевого чугуна.

Выплавка алюминиевого чугуна была проведена путем ввода технического алюминия (плавка I, табл. 3). Тигель с жидким металлом охлаждался на воздухе со скоростью около 20 град./мин.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) алюминиевого чугуна приведены на рис. 3–5.

Рентгеноспектральный микроанализ алюминиевого чугуна (плавка I, табл. 3), легированного техническим алюминием, позволил идентифицировать в качестве матрицы фазу $\text{Fe}_{1,5}\text{Al}$ с находящимися внутри нее включениями оксикарбида алюминия (AlFeOC) и графита.

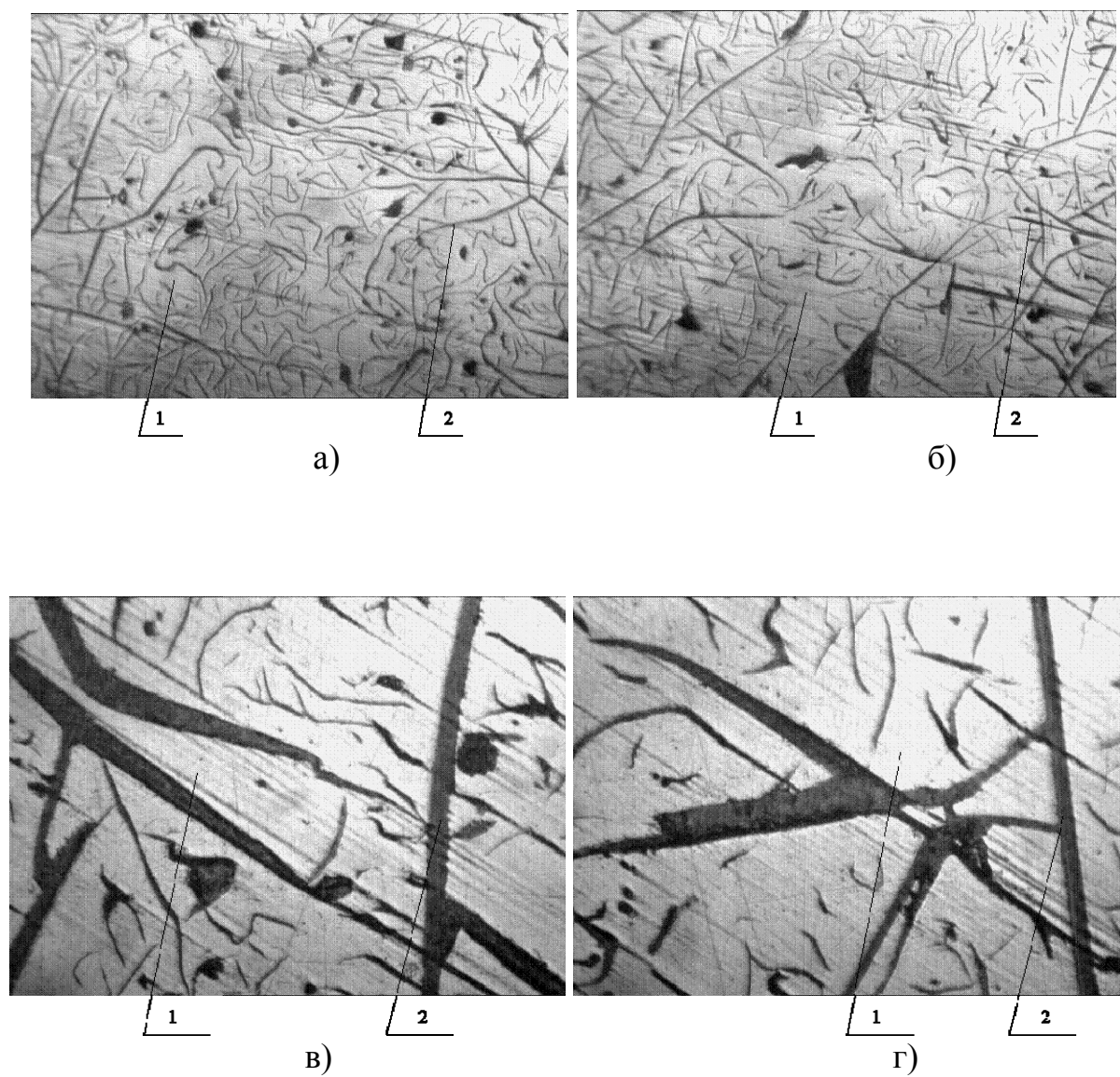


Рис. 2. Структура базового серого чугуна. Образец до травления:
1 – матрица; *2* – пластинчатый графит
а), б) край и центр образца, соответственно; при увеличении 100;
в), г) край и центр образца, соответственно; при увеличении 500

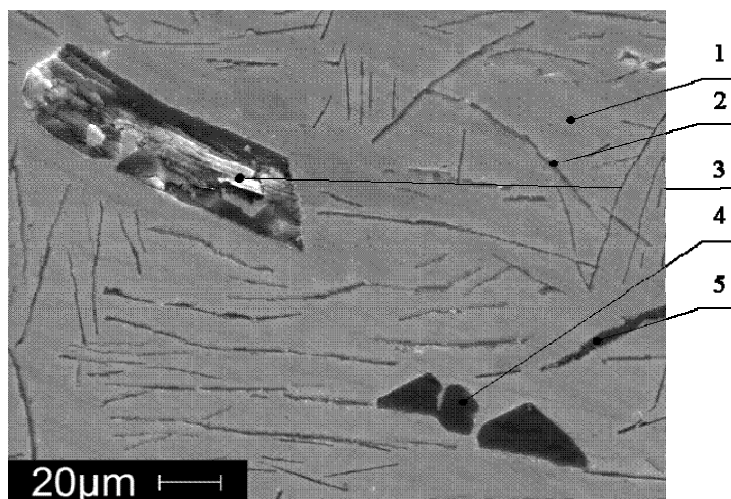


Рис. 3. Микроструктура алюминиевого чугуна, обработанного техническим алюминием, по результатам рентгеноспектрального микроанализа: 1 – фаза ($\text{Fe}_{1,5}\text{Al}$), содержащая (ат.%): Fe – 51,9; Al – 38,1; O – 5,1; Si – 2,7; C – 2,2; 2 – фаза (AlFeOC), содержащая (ат.%): C – 29,3; Al – 28,1; Fe – 16,5; O – 25,7; 3 – фаза (AlFeOC), содержащая (ат.%): O – 46,7; Al – 33,7; C – 15,0; Fe – 4,6; 4 – фаза (AlFeOC), содержащая (ат.%): Al – 48,1; O – 37,5; C – 13,2; Fe – 1,0; 5 – фаза (графит), содержащая (ат.%): C – 96,8; Fe – 1,9; O – 0,8; Al – 0,5

Структура чугуна плавки II (табл. 3), обработанного сплавом ФА35 (плавка 1, табл. 2), скорость охлаждения которого была около 180 град./мин. и данные рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 4.

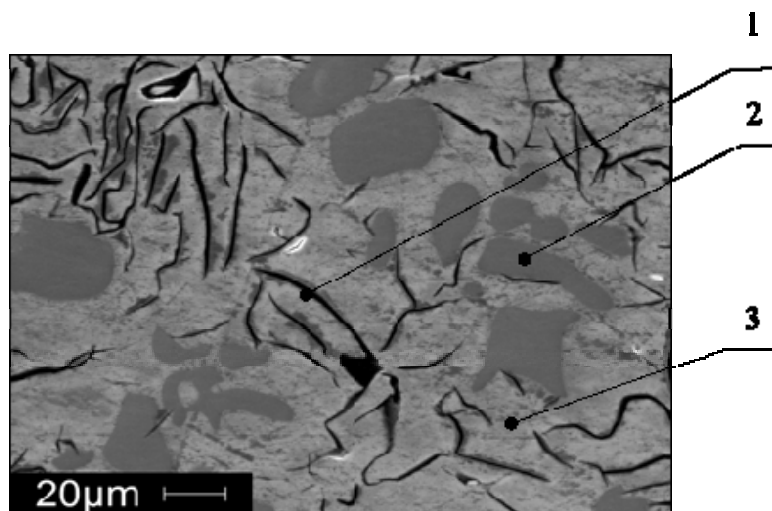


Рис. 4. Микроструктура алюминиевого чугуна, обработанного медленно охлажденным Fe-Al (плавка III), по результатам рентгеноспектрального микроанализа:

- 1 – фаза (графит), содержащая (ат.%): C – 97,8; Fe – 1,7; Al – 0,5;
- 2 – фаза (Fe_2Al), содержащая (ат.%): 6–9,3; Al – 29,8; Si – 0,9;
- 3 – фаза (Fe_2Al), содержащая (ат.%): Fe – 62,8; Al – 33,8; Si – 3,4

Структура чугуна плавки III (табл. 3), который легировали сплавом ФА35 (плавка 2, табл. 2) и охлаждали из жидкого состояния со скоростью около 4 град./мин., вместе с результатами РСМА показаны на рис. 5.

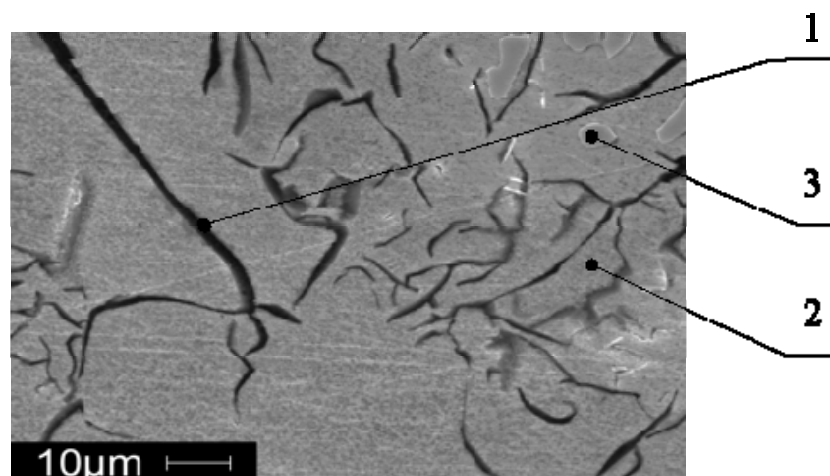


Рис. 5. Микроструктура алюминиевого чугуна, обработанного быстро охлажденным Fe-Al (плавка II) по результатам рентгеноспектрального микроанализа:

- 1 – фаза (графит), содержащая (ат.%): C – 93,1; Fe – 5,8; Al – 1,1;
- 2 – фаза (Fe_2Al), содержащая (ат.%): Fe – 61,4; Al – 36,0; Si – 2,6;
- 3 – фаза (FeAl), содержащая (ат.%): Fe – 68,3; Al – 30,3; Si – 1,6

Рентгеноспектральный микроанализ алюминиевого чугуна (рис. 4), легированного медленноохлажденным ФА35, показал, что в этом чугуне находятся те же фазы, что и в чугуне, обработанном быстроохлажденным ФА35 (рис. 5), т.е. состав образующихся в чугуне фаз не зависит от скорости охлаждения жидкого ферроалюминия. Матрицей чугуна и в том и в другом случае является фаза Fe_2Al (сравнить рис. 4 и 5).

На основе данных металлографии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа произведена оценка влияния способа легирования чугуна (плавки I, II и III, табл. 3) на его фазовый состав. Результаты этой оценки представлены в табл. 4.

Кроме того, на основе данных металлографического анализа с помощью компьютерных систем анализа изображений SIAMS-700 и Thixomet Pro проведена оценка влияния способа легирования серого чугуна на графитную фазу. Результаты этого анализа приведены в табл. 5.

Анализ данных, представленных в табл. 5 показывает, что легирование серого чугуна ферросплавом ФА35 (табл. 2), охлажденным с быстрой скоростью (180 град./мин.), оказывает наибольшее влияние на измельчение графитных частиц и уменьшение доли площади, занятой графитной фазой, по сравнению с легированием серого чугуна техническим алюминием или ферросплавом ФА35, охлажденным с медленной скоростью (4 град./мин.). Алюминиевый чугун, легированный быстро охлажденным ферросплавом

ФА35, содержит более дисперсные графитные включения, занимающие, к тому же, меньшую долю площади по сравнению с алюминиевым чугуном, обработанным медленно охлажденным ферросплавом ФА35.

Таблица 4

Влияние способа легирования серого чугуна на его фазовый состав

Плавка	Способ легирования	Рентгено-структурный фазовый анализ	Рентгено-спектральный микроанализ	Оптическая металлография
I	Технический алюминий	FeAl углерод	Fe _{1,5} Al Al FeOC графит	Матрица оксикарбид графит
II	ферросплав, охлажденный в воде (V = 180 град./мин.)	FeAl углерод	Fe ₂ Al графит	Матрица графит
III	ферросплав, охлажденный в печи (V = 4 град./мин.)	FeAl углерод	Fe ₂ Al графит	Матрица графит

Таблица 5

Влияние способа легирования серого чугуна на графитную фазу

Исследуемый материал	Способ легирования	Размер графитных частиц, мкм			Доля площади, занятая графитной фазой, %
		min	max	средний	
Серый чугун	—	7,6	150	79,8	13,5
Алюминиевый чугун	Ввод технического алюминия	5,8	133	77,0	Графит – 12,3 Оксикарбид – 13,4
Алюминиевый чугун	Ввод медленно охлажденного ферросплава ФА30	3,5	129	75,3	13,2
Алюминиевый чугун	Ввод быстро охлажденного ферросплава ФА30	5,1	121	67,2	12,1

Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

2. Данные рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа в значительной степени подтвердили результаты металлографического анализа и термодинамических расчетов относительно состава фаз, образующихся в сплавах Fe-Al, содержащих от 17 до 70 масс.% Al, что позволяет применять термодинамический анализ для предварительной оценки состава образующихся фаз.

3. Полученные результаты количественной и качественной металлографии и вышеприведенных анализов позволяют выбрать состав сплава системы Fe-Al и смоделировать его структуру путем подбора скорости ох-

лаждения жидкого металла.

4. Установлено, что ферросплав с оптимальной структурой, необходимой для получения жаростойкого чугуна, должен иметь в своем составе 30–40 % Al и охлаждаться после выплавки с максимально высокой скоростью.

5. Обнаружено, что в чугуне, легированном техническим алюминием, матрицей является α -твердый раствор Fe с Al (FeAl), с включениями оксикарида и графита. В чугуне, легированном охлажденным с различной скоростью ферросплавом ФА35, матрицей является α -твердый раствор Fe с Al (Fe_2Al) с включениями графита пластинчатой формы (оксикарид не обнаружен).

6. Установлено влияние скорости охлаждения ферросплава на среднюю длину и долю площади графитных частиц в обработанном этим ферросплавом чугуне. Чугун, легированный быстро охлажденным ФА35, содержит более дисперсный графит, который, кроме того, занимает меньшую долю площади, чем алюминиевый чугун, обработанный медленно охлажденным ферросплавом ФА35.

Список использованных источников

1. *Гиршович Н.Г., Иоффе А.Я.* Жаростойкие чугуны. Л.: Ленинградский дом техники, 1958. 56 с.
2. *Бобро Ю.Г.* Легированные чугуны. М.: Металлургия, 1976. 288 с.
3. *Банных О.А.* Влияние структурного состояния сталей на жаростойкость // Жаропрочные и жаростойкие металлические материалы. Физико-химические принципы создания. М.: Наука, 1987. С. 5–14.
4. *Никитин В.И.* Закономерности и механизмы структурного наследования в системе шихта-расплав-отливка / Наследственность в литых сплавах : тезисы докл. обл. межотрасл. науч.-техн. семинара (20–24 мая 1990 г.). Куйбышев, 1990. С. 1–7.
5. *Усманов Р.Г., Голубцов В.А.* Мелкокристаллические быстроохлажденные модификаторы: опыт применения при получении чугунного и стального литья // Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из черных металлов : сб. докл. лит. консилиума № 2, 4–6 декабря, 2007. Челябинск. С. 124–132.
6. *Ермакова В.П., Маришук Л.А., Овчинникова Л.А.* Исследование микроструктуры сплавов на основе системы Fe-Al // Теория и технология металлургического производства : межрег. сб. науч. тр. Вып. 9. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2009. С. 218–225.
7. *Ермакова В.П., Шешуков О.Ю., Маришук Л.А.* Влияние состава и скоростей охлаждения жидкого металла на структуру сплавов системы Fe-Al // МиТОМ. 2010. № 8. С. 3–7.