

Исследование возможных центров кристаллизации графита в серых чугунах, модифицированных избыточным количеством Ca/Sr содержащими модификаторами.

И. Рипозан, М. Чизамера, С. Стан (Бухарестский политехнический университет, Румыния), Т. Скаланд ("Elkem ASA", Норвегия), М.И. Онсойен ("SINTEF", Норвегия).

Все права защищены. © 2001 Американское общество литейщиков

АННОТАЦИЯ

Основной задачей настоящей статьи было исследование условий гетерогенного образования включений графита в серых чугунах. В экспериментах использовали серые чугуны с низким содержанием кремния (0,4-0,5 % Si), обработанных избыточным количеством следующих модификаторов в количестве 2% от массы расплава: ферросилиций высокой чистоты (HP-FeSi), кальций содержащим ферросилицием (Ca-FeSi) или стронций содержащим ферросилицием (Sr-FeSi). Химический состав базового чугуна был доэвтектическим (углеродный эквивалент CE = 3,83 –3,96 %).

Включения, найденные в матрице, контактирующие с пластинчатым графитом и включения, частично или полностью находящиеся внутри пластин графита, исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено, что наиболее важные элементы (Ca и Sr) по-разному распределяются в объеме включения: Ca равномерно распределен по всему телу включения, в то время как Sr находится, в основном, в ядре включения. Величина соотношения Mn/S зависит от вида применяемого модификатора и скорости охлаждения. Включения, находящиеся в контакте с графитом, характеризуются меньшим значением Mn/S, чем включения, расположенные в теле матрицы. Чугуны, модифицированные добавками Ca-FeSi и Sr-FeSi, характеризуются меньшим значением отношения Mn/S, чем чугуны, модифицированные добавками HP-FeSi.

Одним из неожиданных результатов настоящей работы является вывод о присутствии алюминия и кислорода в ядрах включений. Обнаружено, что включения неправильной (многогранной) или округлой (шаровидной) формы, имеющие состав (Mn,X)S (где X = Fe, Al, O, Ca, Si, Sr, Ti и т.п.), часто покрытые еще и тонким слоем силикатов, являются основными центрами образования пластинчатого графита в экспериментально выплавленных чугунах.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве возможных центров гетерогенного образования зародышей графита в сером чугуне рассматривался целый ряд различных видов неметаллических включений. Для дальнейших исследований было выбрано два типа частиц, а именно, сульфиды и оксисиликаты. Образование обоих видов включений в виде простых или сложных соединений термодинамически возможно в ходе выплавки, выдержки или обработки промышленных марок серых чугунов (Chisamera 2000, Loper 1998, Skalands 1993, Stefanescu 1998, Chisamera 1998, Jianzhong 1989, Guoging 1982). На первый взгляд образование графита на поверхности силикатных включений более вероятно, в особенности учитывая кристаллографическое сходство решеток силиката и графита, хорошую смачиваемость, широкий диапазон допустимых отклонений в параметрах кристаллических решеток и относительно высокую стабильность соединений. Однако, низкое содержание кислорода в расплаве чугуна и коагуляция силикатных частиц могут служить препятствием для образования зародышей графита на поверхности этого типа включений. Способность сульфидов служить центрами образования зародышей графита может быть усилена, особенно за счет свойства основных элементов-модификаторов (Ca, P3M, Sr, Ba) преобразовывать сульфиды марганца в сложные сульфиды (Mn,X)S, характеризующиеся высоким сходством кристаллической решетки с решеткой графита, низкой склонностью к коагуляции, высокой стабильностью и благоприятным соотношением величин свободной поверхностной энергии.

Тем не менее, до сих пор остается целый ряд вопросов, связанных с модифицированием серых чугунов, а именно:

- кристаллографические особенности графита и возможных центров кристаллизации графита;
- понимание структуры сложных сульфидов;
- роль соотношения величин свободной поверхностной энергии;
- причины проблем модифицирования серых чугунов с содержанием серы менее 250 ppm;
- влияние добавок серы на поведение расплавов серых чугунов.

Для лучшего понимания природы центров кристаллизации зародышей графита в серых чугунах в настоящей работе проведены результаты подробных исследований большого числа различных видов неметаллических включений, которые могли бы являться центрами образования зародышей графита в чугунах, обработанных избыточными навесками модификаторов. В исследованиях использовали

последние достижения электронной микроскопии, как сканирующей, так и просвечивающей, а также электронно-зондового анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ СЕРОГО ЧУГУНА, ОБРАБОТАННОГО ИЗБЫТОЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ МОДИФИКАТОРА

Экспериментальные образцы серого чугуна выплавляли партиями по 10 кг в индукционной печи с графитовым тиглем. Шихта состояла из: передельного чугуна (25%), стального лома (50%), лома чугуна с пластинчатым графитом (10%), боя графитовых электродов, ферромарганца (80% Mn), феррофосфора (26% P), и сульфида железа FeS₂. Расплав чугуна подвергали модифицированию избыточным количеством модификатора экспериментального состава в количестве 2% от массы обрабатываемого расплава. Использовали три типа модификатора: HP-FeSi, Ca-FeSi и Sr-FeSi; каждым модификатором обрабатывали по две плавки. Цилиндрические образцы диаметром 15 мм отливали в сухие песчаные формы, скорость охлаждения при этом составляла 4,3 °С/сек. Цилиндрические образцы диаметром 5 мм отливали в металлические формы, скорость охлаждения при этом составляла 542 °С/сек. Основные характеристики экспериментальной методики приведены в Таблице 1. Химический состав модифицированных чугунов тщательно контролировали. Во всех случаях он был доэвтектического состава (CE = 3,83 – 3,96 %; углеродный эквивалент (S_C) = 0,881 – 0,915). Содержания марганца и серы поддерживали в весьма узких пределах (Mn = 0,50 – 0,53 %; S = 0,071 – 0,083%), что обеспечило значение Mn/S в пределах 6-7. Содержание кислорода в чугунах, обработанных избыточным количеством модификатора, существенно ниже исходного (0,0025 – 0,0035% O₂) из-за раскисляющего эффекта модификаторов. Содержание азота составляло от 32 до 42 ppm, что обеспечило постоянство влияния этого элемента на процесс обработки чугунов. Содержание прочих элементов было настолько малым, что они не оказывали заметного влияния на процесс затвердевания образцов. Высокий уровень содержания основных активных (модифицирующих) элементов – Ca и Sr – был достигнут за счет избыточного модифицирования и составил 20-29 ppm Ca в чугунах, модифицированных Ca-FeSi и 19-28 ppm Sr в чугунах, модифицированных Sr-FeSi. В Таблице 2 приведены химические составы и сравнительные параметры экспериментальных серых чугунов.

Таблица 1. Основные характеристики процесса подготовки образцов серого чугуна

Параметр	Значение
Тигельная плавильная печь	Графитовый тигель, 10 кг, 8000 Гц
Шихтовые материалы	Передельный чугун (25%), стальной лом (50%), лома серого чугуна (10%), бой графитовых электродов, ферромарганец (80% Mn), феррофосфор (26% P), и сульфид железа FeS ₂
Состав чугуна (перед модифицированием)	3,51 % C, 0,43 % Si, 0,51 % Mn, 0,139 % P, 0,084% S CE = 3,71 %
Способ модифицирования Расход модификатора Модификаторы на основе FeSi (78-80% Si): - HP-FeSi - Ca-FeSi - Sr-FeSi	В ковше 2% масс. 0,038% Ca, 0,06% Al, 0,0023% Sr 0,755% Ca, 0,90% Al, 0,021% Sr 0,092% Ca, 0,407% Al, 0,92% Sr
Температура перегрева Температура модифицирования Температура разлива	T _s = 1460 – 1480 °C T _{in} = 1430 – 1450 °C T _p = 1400 – 1420 °C
Цилиндрические образцы	Диаметром 15 мм, песчаная форма Диаметром 5 мм, металлическая форма

Таблица 2. Химический состав избыточно модифицированных серых чугунов

№№ плавки	Модификатор	Химический состав, % масс. ¹⁾								Активные элементы, ppm		Характеристические отношения		
		C	Si	Mn	P	S	O	N	CE	Ca	Sr	Mn/S	Mn/O	Mn/(S+O)
10	HP-FeSi	3,23	1,80	0,50	0,133	0,082	0,0035	0,0035	3,85	7	0,5	6,10	142,9	5,85
11	HP-FeSi	3,23	2,14	0,51	0,146	0,083	0,0025	0,0038	3,96	0,1	0,1	6,14	200	5,96
20	Ca-FeSi	3,21	1,79	0,52	0,138	0,076	0,0030	0,0032	3,83	22,5; 27,0	0,3	6,84	173,3	6,6
21	Ca-FeSi	3,26	1,97	0,53	0,147	0,078	0,0025	0,0039	3,94	20,5; 29	1,8	6,80	212	6,6
30	Sr-FeSi	3,18	1,97	0,51	0,136	0,071	0,0030	0,0037	3,85	8,5	25; 27; 28	7,18	170	6,9
31	Sr-FeSi	3,21	2,05	0,51	0,141	0,083	0,0036	0,0042	3,91	5,5	19; 22; 19	6,14	141,7	5,9

¹⁾ 0,09-0,10%Cr, 0,06%Ni, 0,14-0,21%Cu, 0,016-0,020%Mo, 0,005-0,007%Ti, 0,009-0,01%V, 0,009-0,011%W, 0,005%Co, 0,003-0,01%Al, 0,009-0,01%As, 0,006-0,007%Sn, < 0,003%Sb, < 0,001%Nb, ≤ 0,002%Pb, ≤ 0,0011%B, 0,002-0,0022%B

МЕТОДИКА АНАЛИЗА ОБРАЗЦОВ

Химический состав различных участков включений, таких, как ядро включения (n), «тело» включения (C_m), поверхность раздела включение – графит (i_{c-g}), поверхность раздела включение – матрица (i_{c-m}) определяли с использованием сканирующего электронного микроскопа (модели Philips SEM-515). Для типичных включений фиксировали общий вид и распределение элементов (карта распределения элементов в рентгеновских лучах). Всего с помощью сканирующего электронного микроскопа было подвергнуто анализу по 120 включений на подготовленных поперечных сечениях каждого цилиндрического образца диаметром 15 мм. На подготовленных поперечных сечениях каждого цилиндрического образца диаметром 5 мм анализировали по 20 включений.

Коэффициент компактности и степень шаровидности включений определяли путем анализа черно-белых полутоновых изображений, полученных на сканирующем электронном микроскопе, с помощью автоматического анализатора изображений (ImagePro). Коэффициент компактности определяли как $K = 4 S_A / D_{\max}^2$, где S_A – площадь включения в металлографической плоскости, а D_{\max} – максимальный диаметр включения. Степень шаровидности определяли как $\phi = 3.54 S_A^{1/2} / P_r$, где S_A – площадь включения в металлографической плоскости, а P_r – периметр включения в металлографической плоскости.

Некоторые включения из литых образцов диаметром 15 мм анализировали с использованием электронно-зондового микроанализатора (комбинированная система (JEOL EPMA JXA8900R WDS/EDS). Из литых образцов диаметром 5 мм готовили углеродные экстракционные реплики, а из образцов диаметром 15 мм – ионно-проницаемую фольгу, которые затем подвергали анализу на просвечивающих электронных микроскопах (фольгу – на Philips CM30, а углеродные экстракционные реплики – на JEOL 2010) с целью:

- а) идентифицировать комплексные сульфидные (Mn, X)S включения, которые могут служить подложками для образования включений графита;
- б) идентифицировать ядра комплексных сульфидных (Mn, X)S включений и возможные соединения на их поверхности;
- в) выполнения спектрального анализа комплексных сульфидов и их окружения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Включения в образцах серого чугуна диаметром 15 мм, полученных литьем в песчаные формы, либо имеют контакт с графитом, либо расположены в матрице, в то время как практически все включения в образцах серого чугуна диаметром 5 мм, полученных литьем в металлические формы, расположены в матрице из-за весьма высокой скорости охлаждения в последнем случае (см. Рисунок 1). В зависимости от степени контакта включений с графитом были условно отмечены четыре состояния:

- а) визуальный контакт с графитом отсутствует (включение расположено в объеме матрицы),
- б) незначительный контакт между включением и графитом,
- в) включение частично окружено графитом,
- г) включение полностью покрыто графитом.

Химический состав и морфологические характеристики типичных включений, полученные в результате анализа изображений сканирующего электронного микроскопа, приведены в Таблице 3, в то время как в Таблице 4 приведены некоторые типичные результаты исследований с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

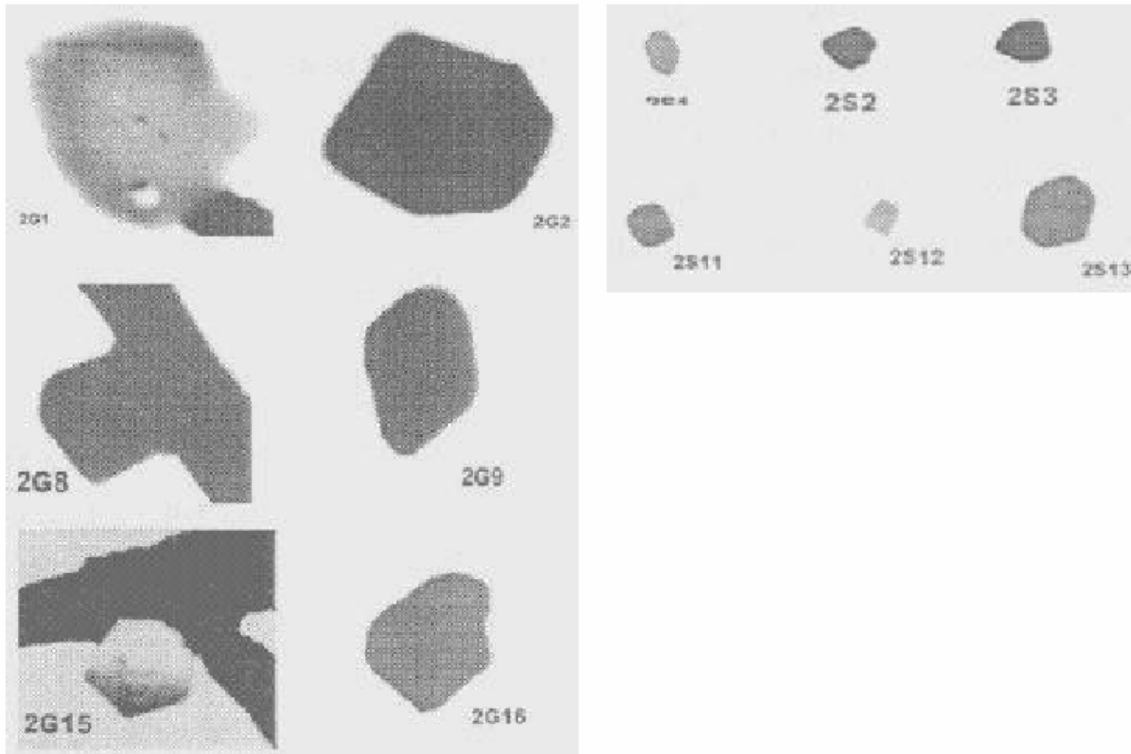


Рис. 1. Примеры морфологии включений в серых чугунах, модифицированных Ca-FeSi. G – сухая песчаная форма, образцы диаметром 15 мм; S – металлическая форма, образцы диаметром 5 мм

Таблица 3. Химический состав и морфологические характеристики некоторых включений, полученные анализом на сканирующем электронном микроскопе образцов модифицированного серого чугуна диаметром 15 мм

Модификатор	Соединение ¹⁾					Участок ²⁾	Химический состав, % ат.									
	№	Положение	D _{max} , мкм	Геометрия			Fe	Mn	S	Ca	Sr	Si	Al	Ti	O	Прочие
				K	φ											
HP-FeSi	5G3	M	3,8	0,68	0,87	n	15,49	40,93	28,40	-	-	1,33	5,54	8,31	-	-
						C _m	21,86	43,18	34,03	-	-	-	-	0,93	-	-
						i _{c-m}	47,85	25,24	23,83	-	-	-	-	0,57	-	P=2,5
	5G4	G	3,3	0,93	0,87	n	50,45	24,52	21,39	-	-	-	3,64	-	+	-
						C _m	46,01	28,63	25,36	-	-	-	-	-	-	-
						i _{c-g}	48,18	28,69	23,13	-	-	-	-	-	-	-
Ca-FeSi	2G7	M	3,8	0,88	0,92	n	12,58	28,81	18,27	0,46	-	-	15,95	-	23,93	-
						C _m	19,52	43,74	35,97	0,77	-	-	-	-	-	-
						i _{c-m}	48,64	24,97	26,05	0,34	-	-	-	-	-	-
	2G8	G	4,0	0,86	0,89	n	17,46	29,27	29,51	0,70	-	-	9,23	-	13,83	-
						C _m	14,86	42,33	41,71	1,10	-	-	-	-	-	-
						i _{c-g}	26,76	35,06	37,29	0,88	-	-	-	-	-	-
Sr-FeSi	4G15	G	3,4	0,92	0,83	n	18,13	34,49	34,07	-	3,91	-	9,39	-	+	-
						C _m	26,69	38,42	34,89	-	-	-	-	-	-	-
						i _{c-g}	35,65	31,62	32,73	-	-	-	-	-	-	-
	4G18	M	3,7	0,90	0,92	n	19,99	35,10	33,35	-	3,31	-	3,30	-	4,96	-
						C _m	26,40	40,44	31,76	-	-	1,39	-	-	-	-
						i _{c-m}	58,17	23,44	16,56	-	-	1,83	-	-	-	-

¹⁾ G – в графите, M – в матрице, D_{max} – максимальный диаметр включения, мкм, K – коэффициент компактности, φ – степень шаровидности

²⁾ n – в ядре включения, C_m – в теле включения, i_{c-m} – на поверхности раздела включение – матрица, i_{c-g} – на поверхности раздела включение – графит

Таблица 4. Химический состав некоторых включений в чугунах, обработанных избыточным количеством модификаторов, полученный с использованием просвечивающей электронной микроскопии

Модификатор	Включения	Участок ¹⁾	Химический состав, % ат.										Mn/S
			C	Si	S	Mn	Fe	Ca	Sr	Ti	Al	P	
HP-FeSi	1	C _m	-	-	54,47	45,53	-	-	-	-	-	-	0,84
		i _{c-g}	31,33	-	37,23	31,43	-	-	-	-	-	-	0,84
		i _{c-g}	12,83	-	47,47	39,71	-	-	-	-	-	-	0,84
		i _{c-g}	56,69	-	15,77	12,83	14,71	-	-	-	-	-	0,81
		g	97,41	-	-	-	2,59	-	-	-	-	-	-
Ca-FeSi	1	C _m	-	-	52,28	46,04	-	1,38	-	-	-	-	0,88
		i _{c-g}	27,28	-	21,27	46,42	5,03	-	-	-	-	-	2,18
		i _{c-g}	38,75	-	4,76	10,62	41,35	-	-	2,39	0,53	1,59	2,23
		i _{c-g}	60,79	-	4,66	29,59	4,96	-	-	-	-	-	6,34
		i _{c-g}	85,44	-	-	4,84	9,73	-	-	-	-	-	-
Sr-FeSi	2	C _m	-	-	50,45	45,22	-	-	-	-	4,33	-	0,90
		n	-	-	42,62	37,21	-	-	1,69	-	19,39	-	0,87
		i _{c-g}	48,38	-	27,30	23,88	-	-	-	-	-	-	0,87
		i _{c-g}	48,56	-	27,35	24,09	-	-	-	-	-	-	0,88
		i _{c-g}	21,45	4,54	36,25	36,25	37,77	-	-	-	-	-	1,00
		i _{c-g}	21,03	1,85	15,78	12,83	48,51	-	-	-	-	-	0,81

¹⁾ C_m – в теле включения, i_{c-g} – на границе раздела соединение – графит, g – графит

Свыше 90% включений, которые, как предполагалось, могли играть определенную роль в формировании зародышей графита, были идентифицированы как сложные сульфиды типа (Mn,X)S, (где X = Fe, Al, O, Si, Ca или Ti). Электронно-зондовый микроанализ показал, что в чугунах, модифицированных добавками HP-FeSi, включения, находящиеся в контакте с хлопьями графита, содержат: 80 % масс. (Mn+S), 5 % масс. Fe и небольшие количества Al, Si, O, Ca и Ti (Al – только в ядрах включений). Комплексные соединения типа (Mn,X)S так же были обнаружены и в чугунах, обработанных избыточными навесками Sr-FeSi. Необходимо отметить, что в чугунах, обработанных Sr-FeSi, Sr был обнаружен только в ядрах включений. Кальций был обнаружен практически во всех включениях типа (Mn,X)S в образцах чугуна, обработанного избыточными навесками Ca-FeSi. Содержание кальция во включениях образцов диаметром 15 мм составляло от 0,15 до 6,5 % ат. и от 0 до 16,7% ат. во включениях образцов диаметром 5 мм. Кроме того, кальций был обнаружен и в некоторых включениях в образцах чугуна, обработанного избыточными навесками Sr-FeSi и даже в чугуне, обработанном ферросилицием высокой чистоты. Отмечено, что кальций и стронций по-разному распределены в объеме сложных включений типа (Mn,X)S. Рентгеновские карты распределения элементов показывают квазигомогенное распределение кальция по всей поверхности сечения включения, включая ядро (см. Рисунок 2), а стронций сосредоточен только в ядрах включений (см. Рисунок 3). Последнее утверждение, однако, не исключает возможности присутствия стронция в небольших (не определяемых) количествах в виде твердого раствора в теле сложного включения типа (Mn,X)S. Более тщательное исследование с использованием электронно-зондового микроанализа позволило обнаружить различия в содержании кальция в ядре и в теле включений (см. Рисунок 4). Содержание кальция наиболее высоко в оболочке и значительно ниже в ядре включения, что можно объяснить тем, что сульфиды кальция легче растворяются в теле включения, чем в его ядре. Анализ химического состава вдоль оси, проведенной через ядро включения, показывает наличие нескольких ярко выраженных зон (см. Рисунок 4). Ядро характеризуется высоким содержанием алюминия и кислорода и небольшими количествами Mn, S, Fe и Ca. Тело включения имеет высокое содержание Mn, S и Ca, небольшое содержание железа и не содержит алюминия и кислорода. Таким образом, по химическому составу в объеме включения можно легко выделить зоны ядра и тела. В некоторых случаях, однако, наблюдалось наличие переходных зон, как между ядром и телом включения, так и между телом включения и металлической матрицей.

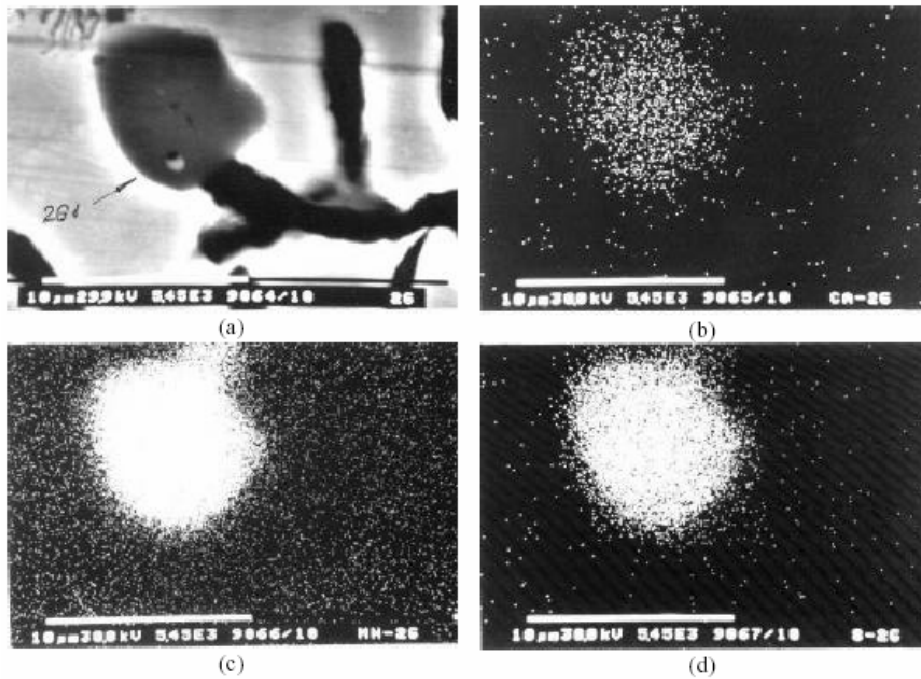


Рис. 2. Типичное распределение элементов во включении в чугуне, обработанном модификатором Ca-Fe-Si. а) композиционное изображение; б) CaKα; в) MnKα; д) SKα

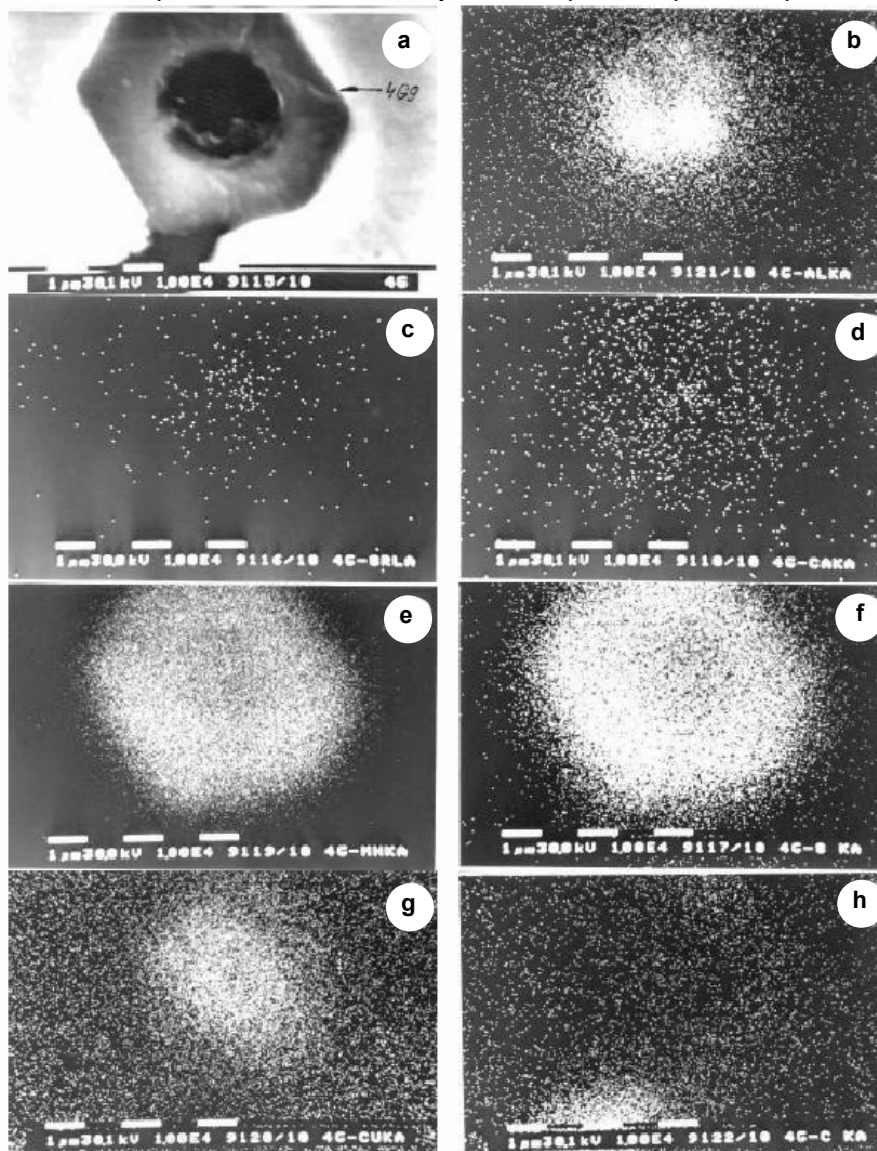
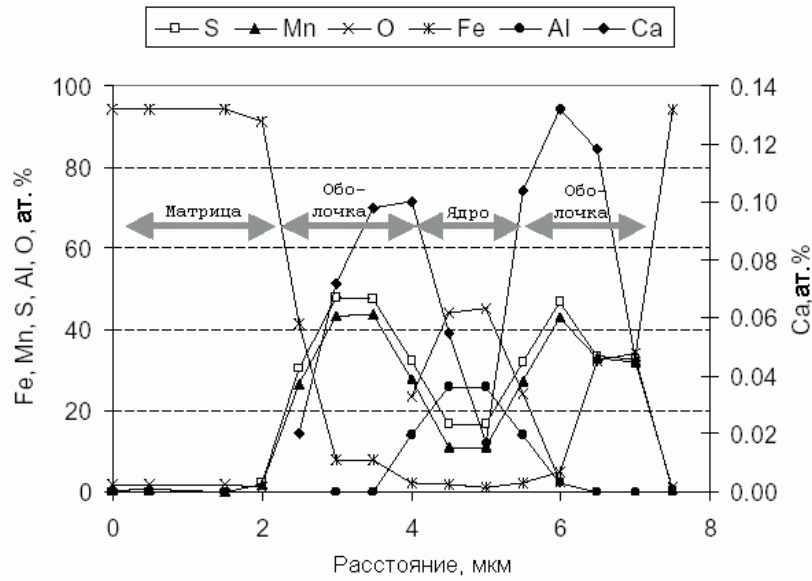


Рис. 3. Типичное распределение элементов по телу включения в чугуне, обработанном модификатором



Sr-FeSi. а) композиционное изображение; б) AlKa; в) SrKa; г) CaKa; д) MnKa; е) SKa; ж) CuKa; з) CKa

Рис. 4. Изменение химического состава по оси, проходящей через ядро включения сложного сульфида (Mn,X)S по зонам

Величина соотношения Mn/S во включениях зависит и от типа модификатора, и от скорости охлаждения. Кроме того, величина этого отношения различна для разных участков включения, таких, как ядро включения (n), тело включения (C_m), и граница раздела включение – графит (i_{c-g}) (см. Рисунок 5). Чугуны, модифицированные добавками Ca-FeSi, имели более низкие значения отношения Mn/S по сравнению с чугунами, модифицированными ферросилицием высокой чистоты, однако наиболее низкие величины этого отношения наблюдались в чугунах, обработанных Sr-FeSi. Самые высокие величины отношения Mn/S обнаружены в телах (C_m) включений, расположенных в чугунной матрице, а самые низкие – на границах раздела включение – графит (i_{c-g}). Во всех исследованных образцах включения, находящиеся в контакте с графитом, имели более низкую величину отношения Mn/S, чем включения, расположенные в металлической матрице.

После модифицирования значительное количество серы связывается в сложные соединения вида (Mn,X)S из-за наличия в расплаве таких сульфидообразующих элементов, как Ca, Al, Sr, Ba и т.д., что приводит к снижению отношения Mn/S. Снижение величины этого отношения обеспечивает благоприятные условия для формирования значительного количества сложных сульфидов с кристаллической решеткой совместимой с решеткой графита и которые могут становиться центрами кристаллизации зародышей графита. Величина отношения Mn/S для сложных соединений (Mn,X)S определяется количеством добавляемых сульфидообразующих элементов (Ca, Sr, Ba) и величиной отношения Mn/S базового чугуна, так что содержания марганца и серы в расплаве чугуна также имеют большое значение. Кроме того, сульфиды марганца могут содержать больше марганца, чем следует из стехиометрического соотношения, из-за растворимости марганца в MnS и в системе Fe-Mn-FeS-MnS. Следовательно, чем выше содержание марганца в расплаве чугуна, тем выше будет значение отношения Mn/S в сложных сульфидах (см. Таблицу 5). Повышение содержания кальция в сложных сульфидах ведёт к повышению величины отношения Mn/S (Таблица 5).

Отсюда следует что: эффективность модифицирования определяется не только количеством добавляемого модификатора, но и содержанием марганца и серы или отношением Mn/S в расплаве серого чугуна, подвергаемого модифицированию.

Таблица 5. Влияние содержание марганца в чугуне на величину отношения Mn/S в сложных сульфидах

Состав чугуна, %		Модификатор	Расход модификатора, % масс.	Отношение Mn/S		
Mn	S			Литейный чугун	Тело включения (C_m)	Граница раздела включение – графит (i_{c-g})
0,23	0,075	Ca-FeSi	0,2	3,05	0,88	0,88
0,52	0,076	Ca-FeSi	2,0	6,84	1,11	1,02
0,23	0,090	Sr-FeSi	0,2	2,57	0,52	0,55
0,51	0,083	Sr-FeSi	2,0	6,14	1,01	0,83
0,51	0,083	HP-FeSi	2,0	6,14	1,22	1,09

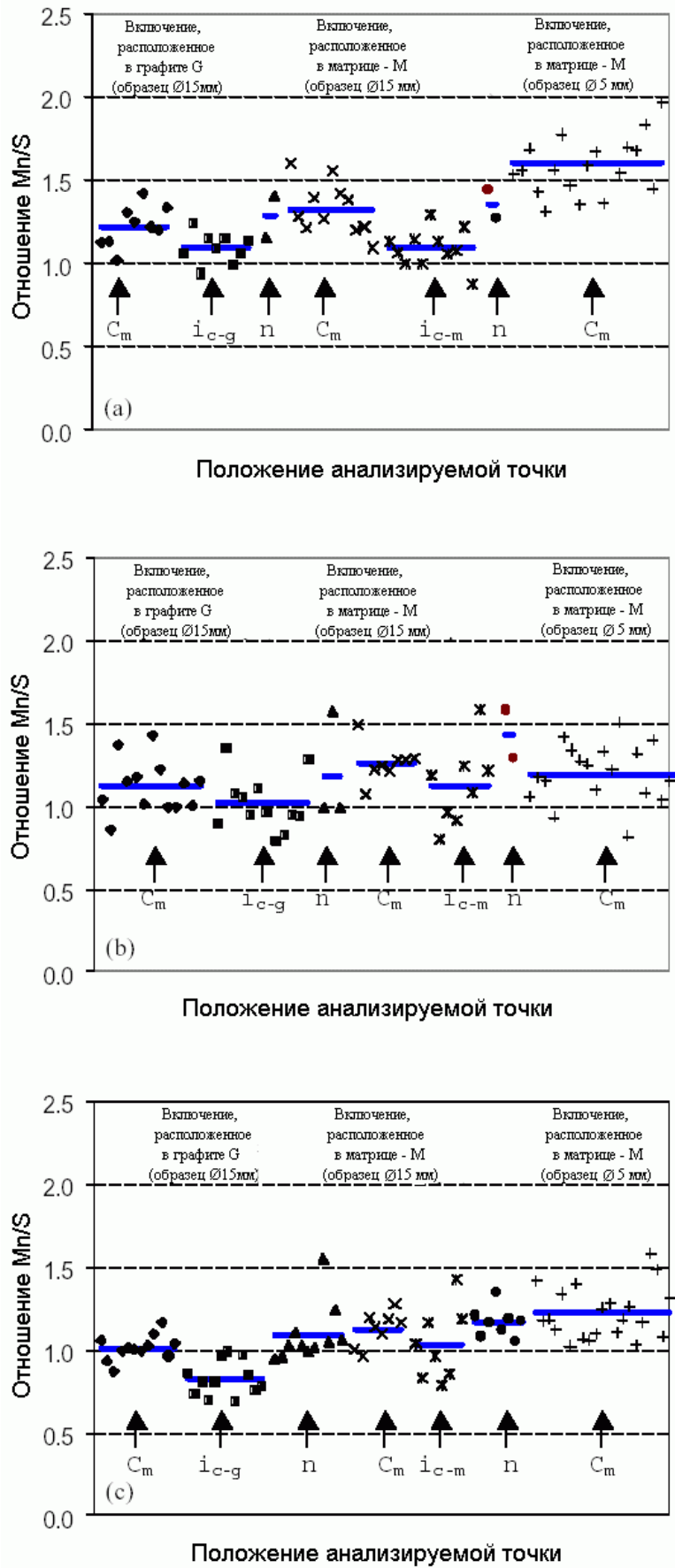


Рис. 5. Влияние типа модификатора на распределение величин отношения Mn/S в серых чугунах, модифицированных добавками: а HP-FeSi, б Ca-FeSi, в Sr-FeSi (C_m – тело включения, i_{c-g} – граница раздела включение – графит, i_{c-m} – граница раздела включение – матрица, n – ядро)

Вне зависимости от типа модификатора (HP-FeSi, Ca-FeSi или Sr-FeSi) ядра всех исследованных включений (около 40 ядер было изучено методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии) содержали алюминий в количестве от 1,2 до 46 % ат. и чаще всего в пределах 3,0 – 20 %ат. Практически во всех случаях в ядрах зафиксировано и присутствие кислорода.

При исследовании процессов производства **стали** было установлено, что мелкие частицы глинозема Al_2O_3 являются центрами кристаллизации зародышей сульфида марганца, несмотря на существенное (28,8 %) различие в шаге решеток плоскостей включения MnS (111) и Al_2O_3 (111) (по данным Wakoh 1996). В жидкой стали возможность осаждения частиц сульфида марганца (при содержании в стали 1% масс. Mn) на частицах оксидов определяется содержанием серы (см. Рисунок 6):

- при $S < 0,002$ % масс. на оксидах осаждалось незначительное количество частиц MnS ,
- при $0,002$ % масс $< S < 0,01$ % масс. степень осаждения сульфида марганца на оксидных частицах была достаточно высокой,
- при $S > 0,01$ % масс. скорость осаждения была высокой для многих типов оксидов, что означает, что последние служили центрами образования зародышей MnS .

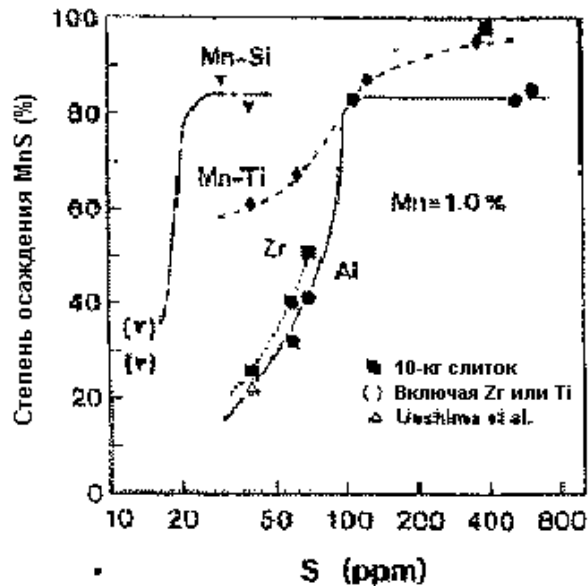


Рис.6. Изменения степени осаждения MnS в зависимости от содержания серы и вида раскислителей (Wakoh 1996)

Сильные раскислители (такие, как Al, Ti и Zr) вызывают существенное увеличение числа оксидных включений, а скорость осаждения сульфидов марганца возрастает при росте содержания серы в металле (Sano 1994, Yuki 1998, Dub 1991, Oikawa 1997, Sawai 1990). На основании этого был сделан вывод о том, что ядра сульфидов состоят из чистого Al_2O_3 , однако, результаты микроанализа свидетельствуют, что ядра имеют более сложный состав. Помимо Al и O, ядра практически всегда содержат Mn, S, Fe, Si, Ca, Sr и, что вполне возможно, другие элементы, но в весьма малых количествах.

В чугунах, обработанных избыточным количеством Sr-FeSi, примерно 50% ядер всех включений представляют собой соединения системы Al-O и такое же количество – системы Al-Si-O. Интересно, что Sr был обнаружен в ядрах системы Al-O, но не в ядрах системы Al-Si-O. Отсюда можно предположить, что в чугунах, обработанных Sr-содержащим модификатором, включения типа $(Mn,X)S$ имеют ядра системы Al-Sr-O, вероятно, состава $SrO-Al_2O_3$, которые имеют параметры кристаллической решетки, благоприятные для осаждения на них сложных сульфидов.

Анализ, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа, показал, что количество кремния в сложных сульфидах вида $(Mn,X)S$ зависит от типа модификатора (см. Таблицу 3). В образцах чугуна диаметром 15 мм, после модифицирования HP-FeSi кремний был обнаружен в 35% сульфидных включений, после модифицирования Sr-FeSi – в 45% и лишь в отдельных включениях в чугуне, модифицированном Ca-FeSi. В чугуне, обработанном избыточной навеской Sr-FeSi, кремний присутствует в ядрах и в меньшей степени в теле включений, в то время как в чугуне, обработанном избыточной навеской HP-FeSi, содержание кремния в телах включений заметно превышало его содержание в ядрах.

Как известно из исследований в области металлургии стали, из-за высокого сродства к кислороду кальций успевает полностью прореагировать с последним до того, как вступить в реакцию с серой,

растворенной в жидком металле. Учитывая высокое сродство кальция к кислороду и к сере, можно предположить, что кальций способен преобразовывать существующие включения (Al_2O_3 , MnS , SiO_2 , MnO , FeO) в соединения кальция, содержащие серу. Воздействуя на сложные сульфиды вида $(Mn, X)S$, кальций оказывает сильное влияние на морфологию этих включений. В образцах чугуна, обработанного избыточной навеской Ca-FeSi, включения сложных сульфидов имеют эллиптическую форму, в то время, как в чугуне, обработанном добавкой HP-FeSi эти включения имеют форму неправильных многоугольников, а в чугунах, обработанных избыточным количеством Sr-FeSi, – правильных многоугольников. Этот эффект характеризуется возрастанием степени сферичности с ростом содержания кальция (см. Таблицу 3). Размер включений сложных сульфидов также систематически изменялся при изменении вида модификатора. В чугуне, обработанном избыточной навеской Ca-FeSi, средний наибольший диаметр включения составлял $D_{avg}=5,24$ мкм, в то время как наименьший средний диаметр включений наблюдали в чугуне, модифицированном добавками HP-FeSi ($D_{avg}=2,99$ мкм). В чугуне, модифицированном добавками Sr-FeSi, средний размер включений был лишь не намного меньше ($D_{avg}=4,15$ мкм), чем в чугуне, обработанном добавкой Ca-FeSi.

Количество сульфидов, которые могут образоваться после модифицирования, рассчитывали с учетом следующих допущений:

- а) основными элементами, вступающими в реакцию с серой (в настоящем эксперименте), являются Ca, Al, Sr, Ti, Ba, Ce и Zr;
- б) всё количество имеющегося в расплаве элемента вступает в реакцию с серой, а реакцией с кислородом можно пренебречь (содержание кислорода в расплаве литейного чугуна существенно ниже содержания серы);
- в) коэффициент усвоения модификатора равен 100%.

Предполагается, что ошибки, возникающие в результате пренебрежения реакцией окисления, можно минимизировать, если принять во внимание стехиометрическую эквивалентность сульфидов и оксидов этих элементов ($CaS - CaO$; $Al_2S_3 - Al_2O_3$; $SrS - SrO$). После реакции между расплавом и модификатором образуются сульфиды E_xS_y ($E = Ca, Al, Sr, Ti, Mg, Ba, Ce, Zr$). Количество сульфидов можно рассчитать с использованием общего соотношения:

$$q_{E_xS_y} = q_i \frac{E_i M_{E_xS_y}}{100 M_{E_x}}$$

- где $q_{E_xS_y}$ – количество сульфида, г/100 г металла;
 q_i – расход модификатора, % масс.;
 E_i – содержание элемента E в модификаторе, % масс.;
 $M_{E_xS_y}, M_{E_x}$ – молярные массы соединения и элемента E_x , соответственно.

С учетом плотностей сульфидов можно рассчитать теоретический объем сульфидов V_t с использованием следующего уравнения:

$$V_t = \frac{q_{CaS}}{\rho_{CaS}} + \frac{q_{Al_2O_3}}{\rho_{Al_2O_3}} + \dots + \frac{q_{E_xS_y}}{\rho_{E_xS_y}}$$

- где $q_{E_xS_y}$ – количество сульфида E_xS_y , г/100 г металла;
 $\rho_{E_xS_y}$ – плотность соединения E_xS_y , г/см³.

Суммарный теоретический объем сульфидов в чугуне после модифицирования добавками Ca-FeSi или Sr-FeSi существенно выше, чем теоретический объем сульфидов в чугуне, обработанном добавками HP-FeSi (см. Таблицу 6). Однако, количество включений (удельная плотность), наоборот, было выше в чугуне, обработанном добавками HP-FeSi, чем в чугуне после модифицирования добавками Ca-FeSi или Sr-FeSi (см. Таблицу 6). Это наблюдение позволяет сделать вывод о том, что эффект модифицирования обусловлен не возникновением в расплаве новых частиц, а активизацией уже присутствующих в металле включений. Этот вывод подтверждается и тем фактом, что большинство наблюдаемых включений (свыше 90%) представляли собой сложные сульфиды марганца.

Таблица 6. Теоретический объем и удельная численность сульфидов в литейных чугунах, обработанных избыточным количеством модификатора

Модификатор	Теоретический объем сульфидов, г/100 г металла	Количество включений на мм ²	
		Образец диаметром 15 мм (серый чугун)	Образец диаметром 5 мм (белый чугун)
HP-FeSi	0.313×10^{-2}	1153	5011
Ca-FeSi	3.953×10^{-2}	630	5225
Sr-FeSi	2.239×10^{-2}	944	3333

Спорным моментом исследований в области формирования зародышей графита в литейном чугуне является наличие промежуточного силикатного слоя на поверхности раздела включение–расплав, имеющего лучшую кристаллографическую совместимость с графитом, чем само включение. Этот слой должен иметь весьма малую толщину, что вызывает значительные трудности в его обнаружении. Тем не менее, характер распределения алюминия и кислорода на границе раздела включение–графит позволяет сделать вывод о существовании такого слоя, характеризующегося высокой кристаллографической совместимостью с графитом. Характер распределения алюминия и кислорода также отражает важность роли, которую играет алюминий в процессах формирования зародышей соединений вида (Mn,X)S и формирования включений графита на поверхности этих сульфидов. Результаты исследований как с применением сканирующего электронного микроскопа, так и методом электронно-зондового микроанализа показали, что алюминий и кислород локализованы в ядрах сульфидных включений и на поверхности раздела сульфид–графит; аналогичные результаты были получены при использовании просвечивающего электронного микроскопа.

На основании описанных выше результатов настоящего исследования была предложена следующая трехстадийная модель процесса формирования зародышей графита как в немодифицированных, так и в модифицированных серых чугунах:

Стадия 1) В расплаве формируются включения микроскопических размеров на основе сильных раскислителей, таких, как Mn, Si, Al, Ti и Zr.

Стадия 2) Образование в расплаве включений типа (Mn,X)S на поверхности оксидных включений, образовавшихся на стадии 1. В немодифицированных чугунах X представляет собой, в основном, железо, а иногда - Ca, Al или Ti; кроме того, содержание марганца и величина отношения Mn/S во включениях высоки. В модифицированных чугунах X = Ca, Sr, Ba, Al, PЗМ и т.п.; кроме того, содержание марганца и величина отношения Mn/S во включениях заметно ниже. В модифицированном чугуне, на поверхности включения, представляющего собой сложный сульфид, может образовываться тонкий слой силикатов.

Стадия 3) В немодифицированных чугунах состав соединения (Mn,X)S достаточно прост, а кристаллографические различия между его решеткой и решеткой графита значительны. В модифицированных чугунах состав соединения (Mn,X)S намного сложнее, а кристаллографические различия между его решеткой и решеткой графита намного меньше.

ВЫВОДЫ

С использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа были проведены исследования микровключений, которые могут служить основными центрами кристаллизации включений графита в серых литейных чугунах, модифицированных добавками ферросилиция высокой чистоты, ферросиликокальция или ферросиликостронция. На основании результатов этих исследований можно сделать следующие выводы:

- Основными центрами формирования зародышей графита в серых чугунах являются включения сложных сульфидов вида (Mn,X)S, где X= Fe, Al, O, Si, Ca, Sr, Ti и т.д.
- Эффект модифицирования обусловлен не возникновением в расплаве новых частиц, а активизацией уже присутствующих в металле включений.
- Эффективность модифицирования определяется не только расходом модификатора, но и содержанием марганца и серы в расплаве и величиной их отношения.
- Кальций был обнаружен в практически всех сложных сульфидных включениях вне зависимости от вида модификатора. Кальций был обнаружен во всех исследованных включениях в чугуне, модифицированном добавкой Ca-FeSi.
- Кальций и стронций по-разному распределены в объеме включений. Кальций присутствует во всем объеме включений, но наибольшая его концентрация наблюдается в теле включения. Стронций был обнаружен, за некоторыми исключениями, только в ядрах включений.
- Кальций– и стронций–содержащие модификаторы оказывают значительное влияние на размеры и форму включений сложных сульфидов вида (Mn,X)S. В чугунах, модифицированных добавками

ферросилиция высокой чистоты, эти включения имеют форму неправильных многоугольников, в чугунах, обработанных ферросиликокальцием, они имеют эллиптическую форму и в модифицированных добавками Sr-FeSi чугунах форма включений – правильные многогранники (гексагонального сечения). Размер включений в чугунах, модифицированных с применением кальция и стронция, намного больше, чем в чугуне, модифицированном чистым ферросилицием.

- Во всех случаях обнаружено наличие алюминия и кислорода в ядрах включений. Кроме того, алюминий и кислород обнаружены на границе раздела включение–графит, что может указывать на наличие промежуточного слоя между включением и графитом. Таким образом, алюминий играет важную роль в процессах формирования зародышей соединений вида (Mn,X)S и формирования включений графита на поверхности этих сульфидов.
- Предложена трехстадийная модель процесса формирования включений графита как в немодифицированных, так и в модифицированных серых чугунах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chisamera, M., Riposan, I., Barstow, M., "The Importance of Sulphur to Control Graphite Nucleation in Cast Iron", AFS Int. Inoculation Conference, April 6–8, Chicago, USA, paper no. 3 (1998).
2. Chisamera, M., Riposan, I., Stan, S., Skaland, T., "Effects of Calcium and Strontium Inoculation on Undercooling, Chill and Microstructure in Gray Irons of Varying Sulphur and Oxygen Contents", 64th World Foundry Congress, Paris, 10–14. Sept. (2000).
3. Dub, A.V., Tsukihasi, F. and Sano, N., "Solubilities of Al₂O₃, SiO₂ and Cr₂O₃ in the FeS containing systems", ISIJ Int., vol. 31, no.12, pp 1438-1440 (1991).
4. Guoging, X., Zongsen, Y., Mobley, C.E., "Solidification and structures in rare earth-inoculated gray irons", AFS Transactions, vol. 90, pp 943-958 (1982).
5. Jianzhong, L., "Inoculation mechanism of ReSiFe for gray cast iron", AFS Transactions, vol. 97, pp 31-34 (1989).
6. Loper, C.R. Jr., Gundlach, R.B., "Inoculation what is it and how does inoculation work?" AFS Int. Inoculation Conference, April 6–8, Chicago, USA, paper no 1 (1998).
7. Oikawa, K., Ishida, K., and Nishizawa, T., "Effect of titanium addition on the formation and distribution of MnS inclusions in steel during solidification" ISIJ Int. (Japan), vol. 37, no. 4, pp 332-338 (1997).
8. Sano, N., Proc. of the Second Canada – Japon Symposium on Modern Steelmaking and Casting Technology, Toronto, Canada, Aug., pp 19-28 (1994).
9. Sawai, T., Wakoh, M., Ueshima, Y., and Mizoguchi, S., "Metallurgy of oxides in steels. III. Effects of zirconium on the precipitation of MnS in low carbon steels", Proceedings of the Sixth International Iron and Steel Congress, Nagoya, ISIJ, pp 605-611 (1990).
10. Skaland, T, Grong, Ø., Grong, T., A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron: Part I. Inoculation Mechanisms, *Met. Trans A*, vol 24A, pp2321-2345 (1993).
11. Stefanescu, D.M., "Inoculation of Thin –Wall Castings", AFS Int. Inoculation Conference, April 6–8, Chicago, USA, paper no 16 (1998).
12. Wakoh, M., Sawai, T., and Mizoguchi, S.,- ISIJ Int., vol. 36, no.8, pp.1014-1021 (1996).
13. Yuki, N., Shibata, F., and Emi, T., "Solubility of MnS in Fe-Ni alloys as determined by in situ observation of precipitation of MnS with a confocal scanning laser microscope" ISIJ Int. (Japan), vol. 38, no.4, pp 317–323 (1998).