

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЗАПОРІЗЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ІВАНОВ ВАЛЕРІЙ ГРИГОРОВИЧ

УДК 621.74.002.6:669.131.6

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗВИТОК ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ ВПЛИВУ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ
ВИЛИВКІВ ІЗ СІРИХ ЧАВУНІВ**

05.16.04 – Ливарне виробництво

13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____В. Г. Іванов

Науковий консультант – Луньов Валентин Васильович, д. т. н. професор, завідувач кафедри «Машини і технологія ливарного виробництва» Національного університету «Запорізька політехніка»

Дніпро – 2019

АНОТАЦІЯ

Іванов В.Г. Розвиток теоретичних основ впливу технологічних параметрів на структуру і властивості виливків із сірих чавунів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.04 «Ливарне виробництво» (13 – Механічна інженерія). – Національний університет «Запорізька політехніка», Національна металургійна академія України, Дніпро, 2019.

Дисертаційна робота присвячена подальшому розвитку теоретичних основ структуроутворення чавунних виливків в залежності від умов плавки, кристалізації, охолодження та обробок розплаву, встановленню закономірностей утворення субоксидних сполук та їх впливу на формоутворення графітної фази і властивості литих виробів.

Розроблено схеми керування технологічними параметрами чавуну для забезпечення заданої морфології графітної фази і високих експлуатаційних властивостей чавунних виливків. Запропоновано та використано комплексну методику дослідження формоутворення графітних вкраплень з використанням петрографічного методу у поєднанні з іншими сучасними методами. Використання отриманих результатів дозволило вдосконалити технологічні параметри виробництва чавунних виливків та забезпечити їх високі експлуатаційні властивості.

Перший розділ присвячений аналізу сучасного стану питання про вплив технологічних параметрів виробництва чавунних виливків на формування структури та графітної фази і розгляду основних етапів розвитку теоретичних основ в цій області.

Не зважаючи на багаточисленні дослідження у цій галузі нез'ясованими залишились особливості виникнення зародків графіту у рідкому чи твердому стані при гомогенному або гетерогенному зародженні. Не визначено в

достатній мірі вплив газової фази, контроль якої у практиці чавуноливарного виробництва майже не виконується. Крім того, формоутворення графітної фази відбувається при високих температурах (близько 1000 °C та вище), коли термодинамічно стійкими є субоксиди елементів, що входять до складу чавунів (кремнію, магнію, алюмінію та ін.). Вплив цих субоксидів на формування вкраплень графіту майже не вивчався. Недостатньо досліджено закономірності утворення графіту різної форми при зміні фізико-хімічних умов кристалізації чавунів та їх технологічних параметрів.

Таким чином, розвиток теоретичних основ керування структурою та властивостями виливків з сірих чавунів, оптимізація хімічного складу, вмісту шкідливих домішок, процесів модифікування, рафінування та інших технологічних параметрів сучасних ливарних виробництв є актуальною науково-технічною проблемою.

У другому розділі викладені основні методологічні положення роботи.

При вирішенні поставлених задач використовували методи математичного планування експериментів, сучасні методи плавки, аналізу і контролю структури, ливарних, фізичних і службових властивостей чавунів, а також спеціальні удосконалені методики із застосуванням обчислювальної техніки та сучасних програмних продуктів. Обладнання та засоби вимірювальної техніки пройшли відповідну метрологічну перевірку або калібрування. Результати експериментальних досліджень опрацьовані з використанням методів математичної статистики.

Дослідження формоутворення графітових вкраплень здійснювалося комплексною методикою з використанням петрографічного методу у поєднанні з сучасними діагностичними методами (металографічним, мікрорентгеноспектральним та ін.). Така методика дозволила відрізнити окисли від субоксидів або фаз нестехіометричного складу, відомості про які необхідні для розкриття механізму формоутворення графітної фази у чавунах. Вивчали кристалографічні форми, мікроструктури утворених фаз та структури розпаду, зміни валентностей, забарвлення, прозорості і відповідно

величини оптичної константи $N_q - N_p$ – для анізотропних та N – для ізотропних з точністю до $\pm 0,001$ од.

Третій розділ присвячений теоретичним й експериментальним дослідженням графітоутворення у чавунних виливках та формування вкраплень графіту пластинчатої, кулястої та інших форм.

Встановлено, що в сірих чавунах, що використовуються для виробництва виливків, в результаті взаємодії кремнію з окисом вуглецю утворюється монооксид кремнію та первинні кристали графіту. Виявлено частинки монооксиду кремнію, продукти його розпаду і взаємодії з іншими пароподібними фазами чавуну на поверхні сформованого графіту, а також у складі графітових вкраплень.

Показана також роль монооксиду кремнію в утворенні і формуванні графітових вкраплень різної морфології. Визначено, що різновиди морфології пластинчастого графіту (розеткова, прямолінійно-пластинчаста та ін.), обумовлена швидкістю протікання реакції і, відповідно, температурними і фізико-хімічними умовами розплаву. Запропоновано механізм утворення пластинчастого графіту у сірому чавуні, при безпосередньому впливу поверхнево-активного монооксиду кремнію.

При формуванні включень графіту кулястої форми у високоміцних чавунах активну участь приймає субоксид магнію, що утворюється у рідкому чавуні при взаємодії магнію з окисом вуглецю.

Четвертий розділ присвячений порівняльному дослідженню графітної фази, що утворюється у чавунах в різних умовах: кулясті вкраплення графіту у чавунах, які оброблено магнієм; включення графіту, що витісняються під час кристалізації та відкладаються у порах і раковинах (газових та усадкових); графітна піна (спель або кіш-графіт), яка виділяється з первинного доменного чавуну та ін.

Підтверджено, що утворення графіту у чавунах підпорядковується теорії фракталів і є одним із її прикладів, тому фрактальна розмірність може слугувати кількісним показником вкраплень графіту у чавунах і

характеризувати умови утворення та формування графіту. Підвищенні значення (більше одиниці) вказують на спотворення кулястої форми вкраплень графіту і тим більше чим більше це значення. Це може вказувати на недостатню кількість модифікатора або наявність у складі чавуну елементів — демодифікаторів. Дендритоподібні вкраплення графіту з високими показниками фрактальної розмірності можуть вказувати на занадто високу швидкість кристалізації. Отриманні характеристики дають можливість оцінити морфологію графіту, вдосконалити технологічний процес отримання високоміцних чавунів та прогнозувати експлуатаційну надійність литих виробів.

У п'ятому розділі викладені теоретичні й експериментальні результати створення наукових і теоретичних основ впливу технологічних параметрів (хімічного складу, умов виплавки, шихтових матеріалів тощо) на структуроутворення та властивості чавунів.

Вивчали вплив вмісту газів на структуроутворення чавунів різних типів (білого, сірого, ковкого, високоміцного), що були виплавлені у різних плавильних агрегатах (вагранках, дугових і індукційних печах).

Встановлено, що найбільшу концентрацію у чавунах з усіх газів має азот: 0,01...0,016 % у білих і ковких та 0,005...0,008 % у сірих. Водень у всіх чавунах мав найменший вміст і не перевищував 0,0003 %. Газонасиченість чавуну помітно змінюється при тривалому високотемпературному відпалі білого чавуну на ковкий, при цьому збільшується вміст азоту (до 0,016 %), а вміст кисню та водню навпаки знижується. Загальний вміст кисню у чавунах був також невеликим (0,005...0,001 %). Найбільші значення відповідають білому чавуну, менші — чавунам з графітною фазою. Як і слід було очікувати, вміст кисню у чавунах суттєво зменшується при модифікуванні магнієм і зміні пластинчастої морфології графіту на кулясту. Але загальний вміст кисню навіть у графітизованих чавунах може коливатися у значних межах. В окремих випадках вміст кисню коливався від 10 ppm до 30 ppm (0,001...0,003 %) і навіть більше. Це, мабуть, пов'язано із залежністю від фізико-хімічних

умов плавки (хімічного складу, температури металу, стану модифікатору тощо) та формою існування кисню у чавунах.

Таким чином підтверджено, що між вмістом газів (особливо киснем) і формою вкраплень графіту існує взаємозв'язок. Одночасно, проявляється загальна тенденція зменшення кількості газів за збільшенням компактності вкраплень графіту.

Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що кисень головними чином, концентрувався у графітій фазі (до 7% у пластинчатих та до 3,5% у кулястих вкрапленнях), а у металевій матриці був майже відсутній.

Усі процеси рафінування (наприклад, позапічна обробка шлаками, вакуумування або електрошлаковий переплав) чавуну, що пов'язані з очищення від кисню та сірки та створенням їх дефіциту у металі суттєво змінюють морфологію графітної фази.

Так у синтетичних чавунах, що були виплавлені у вакуумі на чистих шихтових матеріалах, графітні пластинки відрізнялися прямолінійністю, рівномірним розподіленням, меншою розгалуженістю та кількістю, мали дещо збільшені розміри (довжину). Такі особливості можна пояснити меншим вмістом поверхнево-активних елементів, а також невисокою швидкістю охолодження металевого розплаву.

Під час розплавлення металу у вакуумі і наявності графітного карбюризатору відбувалося також інтенсивне розкислення металу. Як відомо у вакуумі вуглець набуває збільшеної спорідненості до кисню. Процес розкислення металу відбувався дуже енергійно, інтенсивність якого зростала зі збільшенням кількості карбюризатору. Тобто у заевтектичного варіанту складу спостерігалось найбільш виражене розкислення металу, що супроводжувалося навіть викидами крапель металу з тиглю. Такі втрати доходили до 10 % металу. Іноді краплі викидалися з плавильної зони, потрапляючи за межі індуктору. Після повного охолодження і відкриття плавильної камери ці крапельки металу були зібрані та піддані металографічному дослідженню.

Зацікавленість краплями цього металу була викликана тим, що цей метал був розкислений (рафінований від кисню) та швидкоохолодженим (бо був дуже швидко винесений з плавильної зони). Тобто в цьому випадку було забезпечено сприятливі умови для утворення кулястого графіту.

Були виявлені окремі поодинокі кулясті вкраплення графіту а також спостерігалися незаповнені графітом кулясті оболонки.

Дрібні пори (5 – 45 мкм) були повністю заповненими графітом, а більш крупні бульбашки зберегли тільки оболонку та залишилися незаповненими і вірогідно вони видалялися з металу при плавленні і розкисленні.

Судячи з результатів досліджень швидкість спливання великих бульбашок є дуже високою і вони видаляються з розплаву, не формуючи кулясту форму графіту. Таким чином, отриманні у роботі результати підтвердили можливість отримання кулястих вкраплень графіту при плавці чавуну у вакуумі на чистих шихтових матеріалах при забезпеченні високої швидкості його охолодження.

Після електрошлакового переплавлення морфологія графітної фази також суттєво змінюється. Значно подрібнюється графітові вкраплення, фосфідна евтектика, подавляється «спадковість» структури чушкового чавуну. Розподіл графітових вкраплень у сірому чавуні стає міждендритним точковим або характерним для графіту переохолодження. Крім того, спостерігається також графіт компактної форми. Структура металевої основи стає дедритоподібною, строго орієнтовною за фронтом кристалізації. Перлітні ділянки подрібнюються та стають більш дисперсними. Спостерігаються також грубі вкраплення цементиту.

Аналогічна тенденція спостерігається у високоміцному чавуні. Кулясті вкраплення графіту також подрібнюються, структура стає дендритною. Спостерігається перетворення кулястої форми вкраплень графіту на вермикулярну дисперсну форму. Така структура утворюється внаслідок високої швидкості кристалізації (більше 0,02 мм/сек).

Таким чином на основі численних експериментів впливу умов плавки,

кристалізації, охолодження та обробок розплаву, встановлення закономірностей утворення субоксидних сполук на формоутворення графітної фази створено схему керування технологічними параметрами чавуну для забезпечення необхідної структури та властивостей виливків.

Шостий розділ присвячений промислового опробуванню та впровадженню результатів, отриманих у даній роботі, для виробництва високоякісних чавунних виливків різноманітного за призначенням, вагою, методу отримання та ін.

Проаналізовані технологічні фактори виробництва чавуну для лиття колісних виливниць та визначені основні причини передчасного виходу з ладу високих восьмизаготівельних виливниць: структурна неоднорідність, присутність крупних вкраплень графіту та кремніймістких фаз, що порушили умови кристалізації сплаву і привели до формування аномальних структур.

Для підвищення експлуатаційної стійкості чавунних виливниць для колісної сталі було оптимізовано хімічний склад за основними та домішковими елементами, склад шихтових матеріалів, вибрані технологічні параметри плавки, заливки та модифікування чавуну при виплавці у коксовій та газовій вагранках, спроектовано спеціальний бандаж для зміцнення чавунних виливниць; розроблено зміни до технологічних інструкцій щодо виробництва чавунних виливниць з метою покращення їх експлуатаційної стійкості. Промислова перевірка в умовах ВАТ «НТЗ» запропонованої технології показала доцільність її впровадження при виробництві колісних виливниць. Стійкість дослідних виливниць виявилася в 1,3...1,5 рази вище стійкості виливниць відлитих за традиційно прийнятої на заводі технології.

Також вдосконалено технологічні процеси виробництва чавунів з пластинчатою та кулястою формами вкраплень графіту для маслотної заготовок поршневіх кілець, досліджено можливість використання відходів титанового виробництва та магнієвого лиття у якості шихтових матеріалів для плавки чавунів з різною формою вкраплень графіту, запропоновано раціональний хімічний склад та параметри структури чавунних заготовок

поршневих кілець, що дозволило підвищити якість литва та забезпечити значний економічний ефект.

Ключові слова: чавун, графіт, формоутворення, структура, виливки.

SUMMARY

Ivanov V.G. Development of theoretical bases of technological parameters impact on the structure and properties of gray cast iron castings. - Qualification scientific paper manuscript copyright.

Thesis for a Doctor of Science Degree in specialty 05.16.04 "Foundry" (13 - Mechanical Engineering). - Zaporizhzhia Polytechnic National University, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, 2019.

The thesis is devoted to the further development of the theoretical foundations of the cast iron casting structure depending on the melting conditions, crystallization, molten mass cooling and processing, establishing the patterns of formation of suboxide compounds and their impact on the graphite phase formation and properties of cast products.

Technological parameters control schemes for cast iron have been developed to provide the given graphite phase morphology and high performance properties of cast iron castings. A complex research technique of graphite inclusions formation using the petrographic method in combination with other modern methods was implemented and used. The use of the obtained results made it possible to improve the technological parameters of cast iron castings production and to ensure their high operational properties.

The *first section* is devoted to the current state analysis of the technological parameters impact of cast iron casting production on the formation of structure and graphite phase and consideration of the main development stages of theoretical foundations in this field.

Despite numerous studies in this field, the emergence of graphite nucleus in the liquid or solid state with homogeneous or heterogeneous nucleation remains unclear. The influence of the gas phase is not sufficiently identified, which is hardly monitored in the cast iron production. In addition, the formation of graphite phase occurs at high temperatures (about 1000°C and above), when the suboxides of the elements of cast iron (silicon, magnesium, aluminum, etc.) are thermodynamically stable. The effect of these suboxides on the formation of graphite impregnations has hardly been studied. The regularities of the formation of graphite of various shapes under changing physicochemical conditions of cast iron crystallization and their technological parameters have not been sufficiently investigated.

Thus, the development of theoretical foundations for controlling the gray cast iron castings structure and properties, chemical composition optimization, harmful impurities content, modification processes, refining and other technological parameters of modern foundries is an urgent scientific and technical problem.

The *second section* outlines the main methodological provisions of the work.

Methods of mathematical planning of experiments, modern methods of melting, analysis and control of structure, casting, physical and service properties of cast irons, as well as special advanced methods using computer technology and modern software products were used in solving these tasks. Measuring equipment has undergone appropriate metrological verification or calibration. The results of the experimental studies were processed using the mathematical statistics methods.

The study of the graphite inclusions formation was carried out by a complex technique using the petrographic method in combination with modern diagnostic methods (metallographic, micro-spectral, etc.). This technique made it possible to distinguish oxides from sub-acids or non-stoichiometric composition phases, the information of which is required to reveal the mechanism of graphite phase formation in cast iron. Crystallographic forms, microstructures of the formed phases and decay structures, changes in valences, color, transparency and,

accordingly, the magnitude of the optical constant $N_q - N_p$ were studied for anisotropic and N for isotropic ones up to ± 0.001 .

The *third section* is devoted to theoretical and experimental studies of graphite formation in cast iron castings and the formation of graphite inclusions of plate, spherical and other forms.

It is established that in gray cast irons used for casting production, silicon monoxide and primary graphite crystals are formed as a result of the interaction of silicon with carbon monoxide. The particles of silicon monoxide, the products of its decomposition and interaction with other vapor phases of cast iron on the surface of formed graphite, as well as in the composition of graphite inclusions, have been discovered.

The role of silicon monoxide in the formation and formation of graphite deposits of different morphologies is also shown. It has been determined that varieties of plate graphite morphology (rosette, rectilinear-plate, etc.) are caused by the reaction rate and, accordingly, by the temperature and physical and chemical conditions of the melt. The mechanism of plate graphite formation in gray pig iron, with direct influence of surface-active silicon monoxide, is proposed.

When forming inclusions of spherical graphite in high-strength cast iron, magnesium suboxide, which is formed in liquid iron by the interaction of magnesium with carbon monoxide, takes an active part.

The *fourth section* is devoted to the comparative study of graphite phase formed in cast iron under different conditions: spherical impurities of graphite in magnesium treated iron; the graphite inclusion, displaced during crystallization and deposited in pores and sinks (gas and shrinkage); graphite foam (kish or kish-graphite), which is extracted from primary blast furnace iron, etc.

It is confirmed that the formation of graphite in cast iron follows the theory of fractals and is one of its examples, so fractal dimension can serve as a quantitative indicator of graphite impregnation in cast iron and characterize the conditions of formation and formation of graphite. Increased values (greater than one) indicate distortion of the spherical shape of graphite splashes, and the greater

is the amount the greater is the value. This may indicate an insufficient modifier or the presence of demodifier elements in the cast iron. Dendritic impurities of graphite with high fractal dimensions may indicate a too high crystallization rate. The obtained characteristics make it possible to evaluate the morphology of graphite, to improve the technological process of producing high-strength cast iron and to predict the operational reliability of cast products.

The fifth section presents the theoretical and experimental results of scientific and theoretical bases of the technological parameters impact (chemical composition, smelting conditions, charge materials, etc.) on the structure and properties of cast iron.

The influence of the gas content on the structure of different cast irons (white, gray, malleable, high-strength), which were melted in various melting units (facets, arc and induction furnaces) was studied.

Nitrogen was found to have the highest concentration in cast iron of all gases: 0.01 ... 0.016% in white and malleable and 0.005 ... 0.008% in gray. Hydrogen in all cast irons had the lowest content and did not exceed 0.0003%. The saturation of pig iron changes markedly with prolonged high-temperature annealing of white iron to the malleable one, with the nitrogen content increasing (up to 0.016%), and the oxygen and hydrogen content on the contrary decreasing. The total oxygen content of cast iron was also low (0.005... 0.001%). The highest values correspond to white cast iron, smaller ones to cast iron with graphite phase. As expected, the oxygen content of the cast iron is significantly reduced with magnesium modification and the change in the plate morphology of the graphite to the spherical one. However, the total oxygen content even in graphite cast iron can vary greatly. In some cases, the oxygen content ranged from 10 ppm to 30 ppm (0.001... 0.003%) and even more. This is probably due to the dependence on the physical-chemical conditions of the melting (chemical composition, metal temperature, modifier state, etc.) and the form of oxygen in the cast iron.

This confirms that there is a relationship between the content of gases (especially oxygen) and the form of graphite splashes. At the same time, there is a

general tendency to reduce the amount of gas by increasing the compactness of graphite.

Local micro-spectral analysis showed that oxygen was mainly concentrated in the graphite phase (up to 7% in the plate and up to 3.5% in the spherical inclusions), and was almost absent in the metal matrix.

All refining processes (for example, slag, vacuum or electro-slag remelting) of iron, which are associated with the purification of oxygen and sulfur and their deficiency in the metal, significantly alter the morphology of the graphite phase.

Thus, in synthetic cast irons, which were melted in vacuum on pure charge materials, the graphite plates differed in straightness, uniform distribution, less branching and number, and had slightly increased size (length). Such features can be explained by the lower content of surfactants and the low cooling rate of the metal melt.

During the melting of the metal in a vacuum and the presence of a graphite carburizing material, there was also intense metal deoxidation. Carbon is known to become more related to oxygen in the vacuum. The process of metal deoxidation was very vigorous, the intensity of which increased with the increase in the number of carburizing materials. That is, the eutectic variant of the composition exhibited the most pronounced deoxidation of the metal, which even was accompanied by the emission of metal drops out of the crucible. Such losses reached up to 10% of metal. Sometimes the droplets were thrown out of the melting zone, falling outside the inductor. After complete cooling and opening of the melting chamber, these droplets of metal were collected and subjected to metallographic examination.

Interest in these metal drops was caused by the fact that this metal was deoxidized (refined from oxygen) and quickly cooled (because it was quickly removed from the melting zone). That is, in this case, favorable conditions for the formation of spherical graphite were provided.

Separate spherical spheres of graphite were detected and graphite-free spherical shells were observed.

The smaller pores (5 - 45 microns) were completely filled with graphite, while the larger bubbles retained only the shell and remained unfilled and were probably removed from the metal upon melting and deoxidation.

According to the research results, the bubble velocity is very high and they are removed from the melt without forming a spherical graphite shape. Thus, the results obtained in the work confirmed the possibility of obtaining spherical splashes of graphite in the smelting of iron in vacuum on pure charge materials with high speed of cooling.

After electro-slag remelting, the morphology of the graphite phase also changes significantly. Graphite impregnation, phosphide eutectics are significantly crushed, and the "heredity" of the pig iron structure is suppressed. The distribution of graphite impregnation in gray iron becomes interdendritic point or characteristic of graphite supercooling. In addition, compact form graphite is also observed. The structure of the metal base becomes dendritus-like, strictly oriented along the crystallization front. The pearlite sections are fragmented and become more dispersed. There are also coarse inclusions of cementite.

A similar trend is observed in high-strength cast iron. The spherical splashes of graphite are also ground and the structure becomes dendritic. There is a transformation of the spherical form of graphite splashes into a vermicular dispersed form. This structure is formed due to the high crystallization rate (greater than 0.02 mm / sec).

Thus, on the basis of numerous experiments of influence of conditions of melting, crystallization, cooling and processing of melt, establishment of regularities of formation of suboxide compounds on the formation of graphite phase, a scheme of control of technological parameters of iron was created to provide the necessary structure and properties of castings.

The sixth section is devoted to the industrial testing and implementation of the results obtained in this work for the production of high-quality cast iron castings of various purpose, weight, method of production, etc.

The technological factors of cast iron production for casting wheel castings are analyzed and the main causes of premature failure of high eight-cast castings are found: structural heterogeneity, presence of large graphite impregnations and silicon phases, which violate the conditions of alloy crystallization and lead to structures.

To increase the durability of cast iron castings for wheel steel, the chemical composition of the main and impurity elements, the composition of charge materials, the selected technological parameters of smelting, casting and modification of cast iron during smelting in coke and gas furnaces were designed, a special casting was designed; changes have been made to the technological instructions for the production of cast iron molds in order to improve their durability.

Industrial testing under the conditions of JSC 'NTZ' of the proposed technology showed the feasibility of its implementation in the wheel molds production. The resistance of the test molds was 1.3... 1.5 times higher than the strength of the molds cast according to traditionally adopted technology at the plant.

Also technological processes of production of cast iron with spherical and spherical forms of graphite impregnation for oil blanks of piston rings have been improved, the possibility of using titanium production waste and magnesium casting as charge materials for melting cast iron with different form of graphite impregnation has been investigated, rational chemical composition and parameters of the structure of pig-iron billet piston rings were proposed, which made it possible to improve the quality of casting and to provide significant economic effect.

Keywords: cast iron, graphite, molding, structure, castings.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА,

в яких висвітлені основні наукові результати дисертації

1. Кузовов А. Ф., Иванов В. Г., Малый А. В. Технологические расчеты питания отливок. Запорожье: ЗНТУ, 2017. 76 с.
2. Ivanov V., Pirozhkova V., Lunev V. Research of structure and formation of nodular graphite inclusions in ductile cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. № 3(5). P. 31 – 36. (НБД Scopus)
3. Ivanov V., Pirozhkova V., Lunev V. Silicon effect on the formation of graphite inclusions in gray cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. №4(12). P. 26 – 30. (НБД Scopus)
4. Иванов В. Г., Кузовов А. Ф., Малый А. В., Каргинов В. П., Колос А. А., Дорошенко А. В. Универсальная добавка для улучшения выбиваемости жидкостекольной смеси. *Литейное производство*. 2015. №8. С. 10 – 12. (іноземне видання)
5. Иванов В. Г. Розподіл хімічних елементів у структурі високоміцного чавуну для маслотної заготовки поршневих кілець. *Вісник двигунобудування*. 2016. № 1. С. 121 – 127. (НБД Index Copernicus)
6. Иванов В. Г. Будова вкраплень графіту у синтетичних чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2016. №. 1. С. 16 – 18. (НБД Index Copernicus)
7. Иванов В. Г. Дослідження структури поршневих кілець з високоміцного чавуну після експлуатації у двотактному двигуні. *Вісник двигунобудування*. 2017. №1. С. 156 – 160. (НБД Index Copernicus)
8. Иванов В. Г. Вплив кремнію на графітизацію заевтектичного синтетичного чавуну. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2017. № 1. С. 17 – 22. (НБД Index Copernicus)

9. Іванов В. Г. Вплив умов плавки та газонасиченості на формоутворення графіту в чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2018. № 1. С. 16 – 20. (НБД Index Copernicus)
10. Іванов В.Г. Самоподібність включень графіту в чавунах. *Металургія*. 2016. Вип. 1 (35). С. 5 – 8. (НБД Google Scholar)
11. Іванов В. Г. Металографічні дослідження графітних вкраплень у відцентровій заготовці для поршневих кілець. *Компрессорное и энергетическое машиностроение*. 2016. № 1. С. 40 – 44. (НБД Google Scholar)
12. Іванов В. Г. Оцінка морфології включень графіту у високоміцних чавунах за допомогою фрактальної розмірності. *Наукові нотатки : міжвуз. зб. (за галузями знань "Технічні науки")*. 2016. Вип. 53 (січень-березень). С. 57 — 62. (НБД Google Scholar)
13. Іванов В. Г. Розподіл магнію у синтетичному високоміцному чавуні. *Металургія*. 2016. Вип. 2 (36). С. 5 – 10. (НБД Google Scholar)
14. Іванов В. Г. Особливості формоутворення графіту в синтетичному чавуні під час плавки у вакуумі. *Металургія*. 2017. Вип. 1 (37). С. 11 – 16. (НБД Google Scholar)
15. Іванов В. Г. Роль кисню при формоутворенні графіту в чавунах. *Металургія*. 2018. Вип. 1 (39). С. 34 – 40. (НБД Google Scholar)
16. Іванов В. Г., Парахневич Є. М. Вплив електрошлакового переплавлення на морфологію графітної фази в сірих чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2015. № 1. С. 43 – 45. (НБД Index Copernicus)
17. Іванов В. Г., Голтвяница В. С. Морфологія графіту у заевтектичному синтетичному чавуні. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2015. № 2. С. 23 – 27. (НБД Index Copernicus)
18. Іванов В. Г., Пірожкова В. П., Луньов В. В. Вплив сірки на морфологію графіту в чавунах. *Металургія*. 2017 Вип. 2 (38). С. 14 – 19. (НБД Google Scholar)
19. Іванов В. Г., Луньов В. В. Вплив побічних продуктів карботермічного збагачення ільменівського концентрату на морфологію графітних включень

чавуну. *Теория и практика металлургии*. 2015. №3-6. С. 49 – 52.

20. Иванов В. Г., Сажнев В. Н., Дейнега А. В., Кудин В. Т. Повышение эксплуатационной стойкости чугунных изложниц для колесной стали. *Восточно-европейский журнал передовых технологий. Технологии машиностроения*. 2007. №4/1. С. 69 – 73.

21. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Лунев В. В., Бурова Н. М. Причины низкой эксплуатационной стойкости изложниц из модифицированного чугуна. *Теория и практика металлургии*. 2006. №1-2. С. 13 – 20.

22. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Лунев В. В. О субоксидной форме кислорода в сталях и чугунах. *Металл и литье Украины*. 2018. №11-12. С. 29 – 34. (НБД Google Scholar)

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

23. Иванов В. Г., Луньов В. В. Вплив побічних продуктів при виробництві титану на морфологію графітних включень у сірих чавунах. *Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення. Наука і виробництво: матеріали Міжн. конф.*, 28 – 29 квіт. 2015 р. Дніпропетровськ: Герда, 2015. С. 63 – 66.

24. Иванов В. Г., Парахневич Є. М. Зміна морфології графітної фази у чавунах після електрошлакового переплавлення. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні: матеріали VII наук.-техн. конф.*, 21 – 22 травня 2015 р. Київ: Вид-во НТТУ “КП”, 2015. С. 64.

25. Иванов В. Г., Луньов В. В. Графітизуюче модифікування чавунів, виготовлених з використанням відходів виробництва титану. *Литье. Металлургия. 2015р.*: матеріали XI научн-практ. конф., 26 – 28 мая 2015 г. Запорожье: Изд-во ЗТПП, 2015. С. 118 – 120.

26. Иванов В. Г., Пирожкова В. П. О механизме образования шаровидной формы графита. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф.*, 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 80 – 83.

27. Іванов В. Г., Пірожкова В. П. Будова графітових вкраплень у високоміцних чавунах. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні: матеріали VIII наук.-техн. конф.*, 30 - 31 травня 2016 р. Київ: Вид-во НТТУ “КП”, 2016. С. 60 – 61.

28. Іванов В. Г., Пірожкова В. П., Луньов В. В. Мікрорентгеноспектральний та петрографічний аналіз вкраплень графіту у високоміцних чавунах. *Литьє. Металлургия. 2016: матеріали XII научн.-практ. конф.*, 24 – 26 мая 2016 г. Запоріжжя: Изд-во ЗТПП, 2016. С. 100 – 101.

29. Іванов, В. Г., Шаломєєв В. А. Використання відходів магнієвих сплавів для отримання чавуну з вермикулярним графітом. *Титан 2016: виробництво та використання в авіабудуванні: тези доповідей IV Міжн. наук.-практичної конф.*, Запоріжжя: АТ „Мотор Січ”, 2016. С. 59 – 60.

30. Іванов В. Г., Пірожкова В. П., Луньов В. В. Утворення монооксиду кремнію у сірих чавунах та його вплив на морфологію вкраплень графіту. *Литьє. Metallurgy. 2017: матеріали XIII міжн. наук.-практ. конф.*, 23 – 25 травня 2017 р. Запоріжжя, АА Тандем, 2017. С. 110 – 111.

31. Іванов В. Г. Морфологія графіту при плавіці синтетичного чавуну у вакуумі. *Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра* [Електрон. ресурс]: матеріали XV Всеукр. наук.-практ. конф., 11 квітня 2017 р. Київ. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. С. 479 – 485.

32. Іванов В. Г., Пірожкова В. П. Вплив поверхнево-активного монооксиду кремнію на формоутворення графіту у сірих чавунах. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні: матеріали IX міжн. наук.-техн. конф.*, 30 – 31 травня 2017 р. Київ: Вид-во НТТУ “КП”, 2017. С. 78.

33. Іванов В. Г. Вибір оптимальної структури високоміцного чавуну для поршневих кілець малопотужних двотактових двигунів. *Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали VI Міжн. наук.-техн. конф.*, 25 – 28 вересня 2017 р. Краматорськ: ДГМА, 2017. - С. 64 – 66.

34. Іванов В. Г., Пірожкова В. П., Лунев В. В., Бурова Н. М. О природе

неметаллических включений и влиянии их на эксплуатационную стойкость изложниц из модифицированного чугуна. *Нові конструкційні сталі та стопи і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів*: Зб. наук. праць IX-й Міжн. наук.-техн. конф., 2005р. Запоріжжя: ЗНТУ, 2005. С. 114 – 116.

35. Луньов В.В., Иванов В. Г., Сажнев В.М., Колотілкін О. Б. Вдосконалення технології виробництва та хімічного складу чавуну для сталерозливальних виливниць. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах*: Збірник матеріалів XI наук.-техн. конф., 19 – 22 вересня 2006 р. Запоріжжя: ЗНТУ, 2006. С.119 – 120.

36. Иванов В. Г., Пірожкова В. П. Вплив кисню на формоутворення графіту в чавунах. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*: матеріали X міжн. наук.-техн. конф., 24 – 25 квітня 2018 р. Київ: Вид-во НТТУ “КПІ”, 2018. С. 74 – 75.

37. Иванов В. Г. Вплив газонасиченості на структуроутворення чавунів. *Литье. Металлургия. 2018*: матеріали XIV міжн. наук.-практ. конф., 22 – 25 травня 2018 р. Запоріжжя: АА Тандем, 2018. С. 100 – 101.

38. Иванов В. Г. Пірожкова В. П., Луньов В. В. Роль нижчих оксидів у формоутворенні графіту в чавунах. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах* : збірник тез XV Міжн. наук.-техн. конф., 11 – 21 жовтня 2018 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2018. С. 67 – 69.

які додатково відображають наукові результати дисертації

39. Иванов В. Г., Пірожкова В. П. О морфологии графита. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 85 – 86.

40. Иванов В. Г., Лунев В. В. Особенности выплавки чугунов с

использованием отходов титанового производства. *Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. – С. 87 – 88.

41. Яценко Р. В., Иванов В. Г. Количественный металлографический анализ шаровидного графита в заготовке поршневых колец из высокопрочного чугуна. *Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 84.

42. Иванов В. Г. Вплив титану на морфологію графітових включень у чавунах. *Титан 2016: виробництво та використання в авіабудуванні*: тези доповідей IV Міжн. наук.-практичної конф., Запоріжжя: АТ „Мотор Січ”, 2016. С. 41 – 43.

43. Иванов В. Г., Пірожкова В. П., Луньов В. В. Вплив нестехіометричних з'єднань кремнію та магнію на морфологію графіту у чавунах. *Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві*: матеріали VI Міжн. наук.-техн. конф., 25 – 28 вересня 2017 р. Краматорськ: ДГМА, 2017. С. 66 – 67.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень.....	27
Вступ.....	28
Розділ 1 Аналіз сучасних теоретичних та технологічних основ виробництва чавунних виливків із різною формою графіту.....	39
1.1 Аналіз процесів виникнення та формоутворення графітної фази у чавунних виливках.....	39
1.1.1 Гомогенне та гетерогенне зародження графітної фази у чавунах.....	39
1.1.2 Будова вкраплень графіту у чавунах.....	42
1.1.3 Формування вкраплень графіту різної форми.....	48
1.2 Вплив технологічних факторів виробництва чавунних виливків на формоутворення графіту.....	57
1.2.1 Вплив хімічного складу на формоутворення графітної фази у чавунах.....	57
1.2.1.1 Вплив вуглецю та кремнію.....	57
1.2.1.2 Вплив марганцю та сірки.....	64
1.2.1.3 Вплив фосфору.....	67
1.2.1.4 Вплив газів.....	69
1.2.2 Вплив шихтових матеріалів.....	73
1.2.3 Вплив технологічних параметрів плавлення чавунів.....	75
1.3 Вплив технологічних параметрів виробництва чавунних виливків на їх структуру та властивості.....	77
1.3.1 Вплив модифікаторів на утворення графіту у чавунах	78
1.3.2 Вплив позапічної обробки на структуру чавуну.....	83

1.3.3 Вплив технологічних особливостей кристалізації чавуну на утворення графітної фази	86
1.3.4 Вплив термічної обробки на структуру чавунів.....	87
1.4 Мета та задачі дослідження	90
1.5 Висновки.....	91
Розділ 2 Матеріали, методи та методика проведення досліджень.....	93
2.1 Об'єкти і матеріали досліджень.....	93
2.2 Проведення дослідних плавів.....	93
2.3 Контроль хімічного складу.....	95
2.4 Металографічні дослідження.....	96
2.5 Петрографічний метод аналізу.....	99
2.6 Визначення фізичних та ливарних властивостей чавунів	100
2.7 Випробування механічних властивостей.....	106
2.8 Математична обробка експериментальних даних.....	107
2.9 Висновки.....	111
Розділ 3 Закономірності формоутворення графітової фази у чавунних виливках при плавленні, модифікуванні та кристалізації.....	112
3.1 Фізико-хімічні умови утворення нижчих оксидів кремнію у чавунах та їх вплив та формоутворення пластинчатого графіту у виливках.....	112
3.2 Утворення різновидів морфології пластинчатого графіту у сірих чавунах.....	125
3.3 Формоутворення графітної фази у високоміцних чавунах.....	131
3.4 Висновки.....	137
Розділ 4 Порівняльний аналіз графітної фази,	140

що утворюється у чавунах при різних умовах кристалізації у ливарних формах.....	
4.1 Теоретичні аспекти формоутворення графіту у чавунних виливках.....	140
4.2 Самоподібність вкраплень графіту.....	142
4.3 Морфологічні різновиди графіту.....	144
4.4 Внутрішня будова кулястих вкраплень графіту.....	154
4.5 Висновки.....	158
Розділ 5. Вплив технологічних факторів виробництва чавунних виливків на формування графітної фази.....	160
5.1 Вплив газонасиченості на формоутворення графіту у чавунах.....	160
5.2 Вплив сірки на утворення графіту у чавунах.....	168
5.3 Вплив вакууму під час плавки на графітизацію чавунів.....	177
5.4 Вплив електрошлакового переплавлення на графітову фазу у чавунах.....	183
5.5 Вплив якості шихтових матеріалів на структуру та властивості чавунів	187
5.6 Узагальнення впливу технологічних параметрів чавуну на формоутворення графітної фази.....	194
5.7 Висновки.....	198
Розділ 6 Вдосконалення виробництва чавунних виливків із заданою структурою та формою графіту.....	201
6.1 Виробництво чавунних виливниць підвищеної стійкості для колісної сталі в умовах ВАТ «НТЗ».....	201
6.1.1 Аналіз експлуатаційної стійкості круглих чавунних виливниць для колісної сталі.....	202
6.1.2 Дослідження впливу технологічних факторів	208

виробництва чавуну на якість та експлуатаційні властивості виливниць.....	
6.1.2.1 Вплив хімічного складу та структури.....	208
6.1.2.2 Вплив технологічних параметрів лиття.....	216
6.1.2.3 Вдосконалення конструктивних параметрів виливниць.....	222
6.1.3. Металографічні дослідження чавуну для колісних виливниць.....	229
6.1.4 Випробування розроблених технологічних вдосконалень виробництва чавунних виливниць для колісної сталі.....	243
6.2 Виробництво чавунних виливків з використанням в якості шихтових матеріалів відходів виробництв титану та магнію.....	245
6.2.1 Застосування відходів титанового виробництва, що містять залізо, при виробництві поршневих кілець...	245
6.2.2. Виготовлення чавуну з вермикулярним графітом із застосуванням відходів магнієвого сплаву МЛ-10.....	247
6.3 Вдосконалення виробництва поршневих кілець з високоміцного чавуну для двотактних двигунів внутрішнього згорання.....	250
6.3.1 Морфологія кулястого графіту у маслотної\ заготівці для виробництва поршневих кілець.....	251
6.3.2 Оптимальна структура металевої матриці чавуну для поршневих кілець.....	257
6.4 Висновки.....	263
Висновки.....	267
Список використаних джерел.....	271
Додаток А Список публікацій здобувача за темою дисертації.....	302
Додаток Б Відомості про апробацію результатів дисертації.....	308

Додаток В Акт впровадження результатів дисертаційної роботи у навчальний процес ЗНТУ	310
Додаток Г Акт впровадження результатів дисертаційної роботи у виробництво наООО «ТВІНС-СЕРВИС».....	311
Додаток Д Акт впровадження результатів НДР з ВАТ „Нижньодніпровський трубопрокатний завод”	313
Додаток Е Відомості про впровадження результатів НДР з ВАТ „Нижньодніпровський трубопрокатний завод”	315
Додаток Ж Кількісна оцінка морфології графітних вкраплень чавуну для заготовок поршневих кілець згідно	323

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- ЛЗМ – лужноземельні метали;
- ПМ – побічний метал, що містить залізо та утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату;
- ПАЕ – поверхнево-активні елементи
- РЕМ – растровий електронний мікроскоп;
- РЗМ – рідкісноземельні метали;
- ЕШП – електрошлаковий переплав;
- J_{Γ} – індекс графіту, од.;
- L – рідкоплинність, мм;
- N_q-N_p – оптична константа (показник світлопереломлювання) для анізотропних неметалевих вкраплень, од.;
- N – оптична константа (показник світлопереломлювання) для ізотропних неметалевих вкраплень, од.;
- H_V – мікротвердість, МН/м²;
- HRB – твердість за методом Роквелла (шкала В), од.;
- $V_{кр}$ – об'єм концентрованої усадкової раковини, %;
- $V_{рп}$ – об'єм розсіяних пор, %;
- ε – лінійна усадка, %;

ВСТУП

Актуальність теми. Чавунні виливки залишаються найбільш затребуваною ливарною продукцією для сучасного машинобудування та металургії. На світовому ринку лиття доля чавунних виливків складає біля 70% (більше 70 млн. т). В Україні, при щорічному випуску лиття приблизно 40...42 тис. тон, чавунні виливки складають більше 50 %. Наявність у чавунах графітної фази різної морфології дозволяє варіювати комплексом їх властивостей у дуже широких межах та конкурувати зі сталлю у литому і деформованому стані, а також з іншими матеріалами. У чавунах можуть утворюватися графітові полікристалічні вкраплення різної форми: пластинчасті, вермикулярні, кулясті або пластівчасті. Таке різноманіття утворюється відповідною орієнтацією базисних та призматичних площин графіту. Не зважаючи на багаторічні дослідження, сучасні широкі можливості дослідного апаратного забезпечення та комп'ютерного моделювання багато аспектів процесу утворення тієї чи іншої форми вкраплень графіту та власне механізм їх формоутворення залишаються нез'ясованими та дуже суперечливими.

Завдяки роботам Н. Г. Гиршовіча, К. П. Буніна, Ю. М. Тарана, А. В. Черновола, А. Є. Кривошєєва, К. І. Ващенко, А. О. Жукова, В. С. Шуміхіна, О. О. Баранова, О. В. Соценко, А. М. Верховлюка, Д. Н. Худокормова, Е. І. Маруковича, D. M. Stephanesku, H. Morrogh, T. Skaland та ін. з'ясовано багато питань формоутворення графіту у чавунах, що дозволило впровадити у практику ливарного виробництва різні методи плавлення та позапічної обробки чавунів з метою покращення форми вкраплень графіту, керування їх розмірами та процесами розподілення у металевій матриці. Висунуто значну кількість гіпотез формоутворення графітних вкраплень, що пов'язують з багатьма явищами: поверхневого натягу або опору середовища, наявністю домішок, природою, формою або будовою зародків графіту,

співвідношенням росту різних граней графіту тощо. Але жодна з них не стала загальноприйнятою до сьогодні.

Також нез'ясованими залишились особливості виникнення зародків графіту у рідкому чи твердому стані при гомогенному або гетерогенному зародженні. Не визначено в достатній мірі вплив газової фази, контроль якої у практиці чавуноливарного виробництва майже не виконується. Крім того, формоутворення графітної фази відбувається при високих температурах (близько 1000 °С та вище), коли термодинамічно стійкими є субоксиди елементів, що входять до складу чавунів (кремнію, магнію, алюмінію та ін.). Вплив цих субоксидів на формування вкраплень графіту майже не вивчався. Недостатньо досліджено закономірності утворення графіту різної форми при зміні фізико-хімічних умов кристалізації чавунів та їх технологічних параметрів.

Таким чином, розвиток теоретичних основ керування структурою та властивостями виливків з сірих чавунів, оптимізація хімічного складу, вмісту шкідливих домішок, процесів модифікування, рафінування та інших технологічних параметрів лиття є актуальною науково-технічною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами та планами. Дисертація виконана відповідно тематичних планів Національного університету «Запорізька політехніка» (Запорізького національного технічного університету), виконання держбюджетних науково-дослідних робіт кафедри машин і технології ливарного виробництва, а саме № 02612 «Вдосконалення складу сплавів чорних і кольорових металів та технологій ливарних процесів для покращення якості виливків», № держ. реєстрації – 0115U002569; № 02615 «Дослідження впливу складу і технологічних параметрів виробництва на якість виливків з чорних та кольорових сплавів»; № 02618 «Вплив технологічних факторів виробництва виливків з чавуну, сталі, кольорових та спеціальних сплавів на фізико-механічні властивості та показники якості» та господарсько-договірних робіт із підприємствами України, де здобувач був

відповідальним виконавцем (договір №534040767/1144 з ВАТ «Нижньодніпровський трубопрокатний завод» на тему «Вдосконалення технології плавки чавуну та виробництва виливниць із середньою стійкістю сімдесят наливів»).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала у розвитку теоретичних основ керованого впливу технологічних параметрів лиття на структуру виливків з сірих чавунів, включаючи розподілення, розміри та форму графітних вкраплень та інших фаз, для покращення властивостей відповідно вимогам їх застосування.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні завдання:

1. Встановити вплив субоксидних сполук, що утворюються під час плавки, кристалізації та охолодження чавунів, у формуванні їх структури і, зокрема у зародженні та зростанні графітних вкраплень у чавунних виливках.
2. Провести порівняльний аналіз будови графіту, що виділяється у рідкому та твердому стані чавуну, в тому числі, що утворюється у порах та усадкових раковинах.
3. Визначити вплив технологічних параметрів виробництва чавунних виливків, що сприяють зміні фізико-хімічних реакцій під час їх кристалізації та охолодження у ливарній формі на особливості утворення графітних вкраплень.
4. Дослідити вплив рафінування, вакуумування та електрошлакового переплавлення чавуну на форму та розміри графітних вкраплень.
5. Проаналізувати вплив сірки та кисню на утворення вкраплень графіту у чавунних виливках.
6. Оптимізувати технологічні параметри виробництва чавунних виливків (хімічний склад, умови плавки, заливки тощо) для забезпечення в них потрібної структури та необхідного рівня властивостей.

7. Використати одержані результати для розвитку наукових основ чавуноливарного виробництва у промисловості та у навчальному процесі.

Об'єкт дослідження. Процес виникнення вкраплень графіту різної форми у чавунних виливках.

Предмет дослідження. Закономірності формування структури виливків з сірого чавуну при різних технологічних параметрах виготовлення.

Методи дослідження. При вирішенні поставлених задач використовували методи математичного планування експериментів, сучасні методи плавки, аналізу і контролю структури, ливарних, фізичних і службових властивостей чавунів, а також спеціальні удосконалені методики дослідження із застосуванням обчислювальної техніки та сучасних програмних продуктів. Обладнання та засоби вимірювальної техніки пройшли відповідну метрологічну перевірку або калібрування. Результати експериментальних досліджень опрацьовані з використанням методів математичної статистики.

Наукова новизна. Наукову новизну мають наведені нижче результати теоретичних та експериментальних досліджень.

1. Вперше встановлено наявність та визначено закономірності утворення субоксидів кремнію і магнію у виливках з сірих чавунів які містять 2,5...4,0% вуглецю, 1,9...2,8% кремнію, 0,1...1,0% марганцю, 0,01...0,30% фосфору, 0,01...0,12% сірки та до 0,5% магнію (за масою).

Такі дані раніше відомі не були. Під час розчинення та засвоєння кремнію або магнію у розплаві чавунів при температурах 1200...1350 °C відбувається утворення оксидів зниженої валентності - субоксидів. Врахування встановлених закономірностей дозволить підвищити ефективність модифікування, легування та рафінування чавунів.

2. Вперше визначено механізм впливу субоксидів кремнію, що утворюються в результаті реакції кремнію з монооксидом вуглецю та проявляють властивості поверхнево-активних речовин на формоутворення графіту у виливках з сірого чавуну.

Такі дані раніше відомі не були. Формоутворення вкраплень графіту пластинчатої форми відбувається через реакцію взаємодії кремнію, що додають при 1200...1350 °C у розплав чавуну, з киснем монооксиду вуглецю, в результаті чого відбувається утворення поверхнево-активного субоксиду кремнію (SiO). Зі зниженням температури в інтервалі 1200...900 °C субоксид кремнію диспропорціонує на вищий оксид (SiO₂) та кристалічний кремній. Врахування цього явища дозволяє керувати структуроутворенням виливків з сірих чавунів, забезпечувати необхідні параметри структури - розміри, розподіл та кількість вкраплень графіту.

3. Вперше встановлено, що повнота проходження реакції кремнію з монооксидом вуглецю у рідкому чавуні, що містить 2,5...4,0 % вуглецю та 1,9...2,8% кремнію (за масою), є вирішальним фактором, який впливає на форму графітних вкраплень у виливках.

Таких відомостей раніше не було. При температурах 1300...1350 °C і повному розчиненні кремнію дрібної фракції (1...7 мм) у рідкому чавуні відбувається утворення поверхнево-активного субоксиду кремнію (SiO), його диспропорціонування, а також, як наслідок, подрібнення та рівномірне розподілення графітних вкраплень. При неповному розчиненні кремнію внаслідок низької температури (1100...1200 °C) або крупної фракції (8...15 мкм) утворюються додатково інші фази, що містять кремній – низькотемпературні карбіди кремнію та розчини на основі Fe-Si-C, які мають зменшену поверхневу активність, розташовуються на межах первинних кристалів аустеніту, сприяють ліквідації, нерівномірному розподілу графітних вкраплень та погіршують властивості чавунних виливків. Врахування цього явища дозволяє визначати оптимальні технологічні параметри виробництва виливків з сірих чавунів.

4. Вперше для високоміцних чавунів встановлена залежність форми графіту від повноти проходження реакції між магнієм та монооксидом вуглецю, в результаті якої утворюється субоксид магнію зниженої валентності (Mg₂O). Повнота проходження реакції визначає

розмір та форму вкраплень графіту.

Таких відомостей раніше не було. Це дозволяє більш точно прогнозувати структуру виливків з високоміцного чавуну і розробляти відповідні умови щодо якості шихтових матеріалів, плавки та твердіння його у ливарній формі для забезпечення отримання необхідної структури та властивостей виливків.

5. Вперше встановлено, що зниження атмосферного тиску з 0,1 МПа до 2,67 Па над розплавом чавуну сприяє виникненню бульбашок монооксиду вуглецю (CO), в яких може утворюватися графіт кулястої форми.

Раніше таких відомостей не було. Встановлені закономірності розширюють уяву щодо структуроутворення в чавунах та дозволяють використовувати нові види обробки розплавів для суттєвого покращення комплексу фізико-хімічних, технологічних та експлуатаційних властивостей чавунних виливків.

6. Набула подальшого розвитку теорія фрактальної будови графіту. Підтверджено, що кристали та вкраплення графіту різної форми та походження у чавунних виливках за різним масштабним фактором мають самоподібність.

Такі дані мали фрагментарний характер. Так, вкраплення графіту, що спостерігаються у матриці, а також у порах та раковинах високоміцного чавуну мають самоподібність та наближені до шестигранної елементарної форми гексагональної решітки графіту. Тому утворення кулястих вкраплень відбувається відповідно власній гексагональній природі графіту. Утворення кулястої форми графіту під час обробки чавуну модифікаторами відбувається внаслідок усунення опору середовища на таке природне утворення. Це дозволяє покращити кількісну оцінку графітної фази у чавунах та своєчасно корегувати технологічні параметри плавки та модифікування чавунів.

7. Набули подальшого розвитку теоретичні відомості впливу домішкових елементів, зокрема S та O, на форму графіту у сірих та

високомісних чавунах, що містять: 2,5...4,0% вуглецю; 1,9...2,8% кремнію; 0,1...1,0% марганцю (за масою).

Встановлено, що кисень і сірка у чавунах є поверхнево-активними елементами та приймають активну участь у формуванні їх структури та графітних вкраплень. Сірка при високих концентраціях (більше 0,02 %) пригнічує активність монооксиду кремнію та зменшує розгалуженість пластинчатого графіту; у модифікованих магнієм чавунах, сірка при високій концентрації (більше ніж 0,02 %) вступає з ним у взаємодію, і заважає утворенню субоксиду магнію та, у свою чергу, кулястого графіту. Отримані дані дозволяють підвищити ефективність модифікування чавунів для отримання кулястого графіту.

Практичну цінність дисертаційної роботи полягає у розробленні методичних прийомів дослідження технологічних способів керування структурою та властивостями виливків із сірих чавунів з різною формою графітних вкраплень, а саме:

- вперше запропоновано та використано комплексну методику дослідження формоутворення графітних вкраплень з використанням петрографічного методу у поєднанні з сучасними діагностичними методами (металографічним, мікрорентгеноспектральним та ін.); дослідження вкраплень графіту не тільки на шліфі у відбивному світлі, але і в прохідному – після екстрагування вкраплень з поверхні шліфа. Це дозволяє відстежити трансформацію вкраплень графіту, на усіх етапах виробництва чавуну. Також така методика дозволяє відрізнити оксиди від субоксидів або фаз нестехіометричного складу, відомості про які необхідні для розкриття механізму їх утворення;

- розроблено технологію отримання чавунних виливниць для колісної сталі, що дозволила збільшити їх стійкість на 35...50 % (довідка про впровадження результатів НДР № 534040767/1144 «Вдосконалення технології плавки чавуну та виробництва виливниць з середньою стійкістю

сімдесят наливів» з ВАТ „Нижньодніпровський трубопрокатний завод” від 12.02.19 р);

- вдосконалено технологічний процес виготовлення маслотної заготовок для поршневих кілець відцентровим способом, результатом якого було вибрано раціональний хімічний склад, структуру та режим термічної обробки високоміцного чавуну, що забезпечило його високі експлуатаційні властивості (акт впровадження результатів роботи на ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС» від 02.04.19 р.);

- розроблені технологічні методи керування структурою у чавунах для маслотної заготовок, що містять у шихті залізни відходи титанового виробництва (акт впровадження результатів роботи на ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС» від 02.04.19 р);

- розроблено комплексну лігатуру з відходів магнієвого лиття для отримання чавуну з вермикулярним графітом.

Впровадження в виробництво розробок, що запропоновані в роботі, дозволили підприємствам виготовляти продукцію підвищеної якості. Сумарний очікуваний економічний ефект від впровадження розроблень складає біля 620 тис. гривен.

Наукові результати використовуються в навчальному процесі на кафедрі машин і технології ливарного виробництва Національного університету «Запорізька політехніка» при вдосконаленні лекційних курсів навчальних дисциплін «Основи теорії плавки та виробництва чавунних виливків», «Ливарні сплави та їх плавка», а також при виконанні студентами лабораторних, практичних і дипломних робіт (акт впровадження від 13.02. 2019 р.).

Особистий внесок здобувача. Основні наукові положення дисертації розроблені автором особисто. Здобувачу належить ініціатива у постановці завдань, формулюванні мети, плануванні і проведенні експериментів, підготовці методик, аналізі, обробці та інтерпретації експериментальних даних, виконанні розрахунків, теоретичного обґрунтування впливу технологічних параметрів виробництва чавуну на структуру та властивості

виливків, участь у промислових випробуваннях та впровадженні розробок у виробництво і навчальний процес.

Петрографічні дослідження графітних вкраплень у дослідних чавунах виконано спільно з к.т.н., с.н.с. Пирожковой В. П.

Автору належить 11 одноосібних статей у фахових виданнях України та значна доля (30 %) у спільній монографії. Узагальнення отриманих результатів, а також написання спільних статей у співавторстві виконувалося при особистій участі автора. Особистий вклад здобувача в роботах, що опубліковані в співавторстві (за переліком, що наведений в списку опублікованих праць): [1] – механізм утворення усадкових раковин у чавунних виливках, вплив різних технологічних параметрів виробництва чавунних виливків на їх структуру та властивості, вдосконалення методик розрахунку ливарних властивостей, живлення та технології виробництва виливків; [2 – 4, 16 – 22, 26 – 43] – аналіз літературних даних, постановка й обґрунтування мети дослідження, планування та проведення експерименту, дослідження структури та властивостей сплавів, встановлення закономірностей та механізму впливу субоксидів кремнію і магнію на морфологію графіту у чавунних виливках, розроблення теоретичних основ формоутворення графітної фази у чавунах; встановлення впливу хімічного складу, модифікування та обробки чавунів на формоутворення вкраплень графіту різної форми, вдосконалення виробництва виливків, аналіз та опис результатів, підготовка рукопису.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи повідомлені, обговорені та здобули позитивну оцінку на 14 наукових конференціях і форумах, а саме: XI науково-технічній конференції «Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах», (м. Запоріжжя, 19...22 вересня 2006 р.), IX-й Міжнародній науково-технічній конференції «Нові конструкційні сталі та стопи і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів» (м. Запоріжжя, 2005), Міжнародній конференції «Сучасна металургія: проблеми, завдання,

рішення. Наука і виробництво» (м. Дніпропетровськ 28...29 квітня 2015 р.), VII науково-технічній конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 21...22 травня 2015 р.), XI науково-практичній конференції «Литво. Металургія. 2015» (м. Запоріжжя, 26...28 травня 2015 р.), XIV Міжнародній науково-технічній конференції «Неметалеві вкrapлення і гази у ливарних сплавах» (м. Запоріжжя, 6...9 жовтня 2015 р.), VIII науково-технічній конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 30...31 травня 2016 р.), XII науково-практичній конференції «Литво. Металургія. 2016» (м. Запоріжжя, 24...26 травня 2016 р.), IV Міжнародній науково-практичній конференції «Титан 2016: виробництво та використання в авіабудуванні» (м. Запоріжжя, 2016 р.), XIII науково-практичній конференції «Литво. Металургія. 2017» (м. Запоріжжя, 23...25 травня 2017 р.), XV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (м. Київ, 11 квітня 2017 р., м. Київ), IX науково-технічній конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 30...31 травня 2017 р.), VI Міжнародній науково-технічній конференції «Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві» (м. Краматорськ 25...28 вересня 2017 р.), міжнародному металургійному форумі «Наука та інновації» (м. Київ, 2...3 жовтня 2017 р.).

У повному обсязі робота доповідалась на кафедрі машин і технології ливарного виробництва Національного університету «Запорізька політехніка» та кафедрі ливарного виробництва Національної металургійної академії України.

Публікації. Основні матеріали та результати дисертації викладені в 43 публікаціях, з них 1 монографія (у співавторстві), 21 стаття (зокрема 11 без співавторів) у наукових фахових виданнях України та іноземних держав, що входять до міжнародних наукометричних баз (зокрема 2 – у Scopus, 14 – у Index Copernicus та/або Google Scholar), та 21 публікація в матеріалах і

тезисах конференцій. Перераховані публікації не містять матеріалів кандидатської дисертації здобувача.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, шести глав, загальних висновків, списку із 300 використаних джерел та 7 додатків. Загальний обсяг становить 330 сторінок, у тому числі 270 сторінок основного тексту, містить 34 таблиці, 85 рисунків.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ТЕОРЕТИЧНИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОСНОВ ВИРОБНИЦТВА ЧАВУННИХ ВИЛИВКІВ ІЗ РІЗНОЮ МОРФОЛОГІЄЮ ГРАФІТУ

Розділ присвячений аналізу сучасного стану питання про формування структури та графітної фази у чавунних виливках і розгляду основних етапів розвитку теоретичних основ в цій області. Проаналізовано результати робіт в області вивчення процесів формоутворення графіту при кристалізації з рідкого металу та при виділенні у твердому стані. Розглянуті численні гіпотези і теорії, пов'язані з дослідженнями зародження, утворення та формування графітної фази різної морфології у чавунах. Проаналізовано підходи до вирішення завдань управління технологічними параметрами лиття для забезпечення у литих виробках заданої структури та необхідного рівня властивостей.

1.1 Аналіз процесів виникнення та формоутворення графітної фази у чавунних виливках

1.1.1 Гомогенне та гетерогенне зародження графітної фази у чавунах

Процес виникнення графітної фази у чавунах, що отримав назву – графітизації, може відбуватися як безпосередньо під час кристалізації розплаву, так і в результаті відпалу вже затверділого сплаву, наприклад білого або половинчастого чавуну [1].

Процес зародження графітної фази у чавунах під час кристалізації та її подальшого зростання підкорюється загальним уявленням та закономірностям кристалізації рідких металів шляхом утворення зародків графіту та їх швидкості зростання, залишається до кінця не з'ясованою проблемою [2].

У роботі К. П. Буніна [2] визначено, що при кристалізації чавуну графітна фаза виділяється безпосередньо з рідкого розплаву. Причому утворення графіту може відбуватися на базі фазових флуктацій групи атомів вуглецю (гомогенне зародження) або на різних домішках, що присутні у чавунах (гетерогенне зародження).

При гомогенному зародженні центрами кристалізації графіту в чавуні служать власне мікрівкраплення графіту, які потрапляють з шихти або модифікаторів, припускаючи, що такі мікрівкраплення графіту або не повністю розчинилися в розплаві, або з'явилися в результаті протікання реакцій в рідкому чавуні [3].

При цьому у роботі [4] відзначається, що класична теорія гетерогенного зародкоутворення, яка заснована на принципах структурної та розмірної відповідності П. Д. Данкова та С. Т. Конобєєвського, не може бути застосована до кристалізації графіту у чавунах. Виключення теорії гетерогенного зародкоутворення базується на тому принципі, що параметри решітки неметалевих вкраплень не повинні відрізнятися від графіту більше ніж на 15 %. Усі неметалеві вкраплення, крім BN, що утворюється при температурах вище 1650 °С, мають більшу різницю. При цьому повністю виключається роль оксисульфідних або оксидних неметалевих вкраплень на утворення зародків графіту [5]. Тому у рідкому чавуні немає центрів гетерогенного зародження графіту [6].

Однією з гіпотез гомогенного утворення графітної фази є коагуляція ультрамікроскопічних частинок графіту (графітових комплексів) у зародки з розмірами більш критичного, з наступною їх кристалізацією, при термодинамічному стимулі під дією елементів (C, Si, Al та ін.), що підвищують активність та коефіцієнт дифузії вуглецю у розплаві [6].

Величину умовного радіусу критичного зародка графіту $R_{кр}$, при якому відбувається евтектична кристалізація, пропонується визначати за формулою [6]:

$$R_{кр} = \frac{2 M \sigma T_K}{\rho L \Delta T}, \quad (1.1)$$

де σ - між фазна енергія графіт – розплав;

T_K – температура кристалізації;

L – питома теплота кристалізації графіту;

ΔT – переохолодження;

M - молекулярна маса графіту;

ρ - щільність графіту.

З цього виходить, що при невисоких переохолодженнях (10 – 30) °С, критичний радіус зародків графіту складає 22...7 нм [6]. Тому, на думку авторів, механізм утворення графітових зародків не кристалізаційний, а коагуляційний, і при цьому не потрібне переохолодження, бо вільна енергія системи зменшується за рахунок скорочення міжфазових границь графіт – розплав [6]. Тобто рідкий розплав чавуну розглядається як колоїдний розчин і такі поверхнево – активні елементи як сірка та кисень, суттєво знижують міжфазну поверхневу енергію [6, 7].

В гіпотезах про гетерогенне зародження графітної фази, навпаки підкреслюють, що ступінь переохолодження є однією з необхідних умов. Так для гомогенного утворення зародків графіту величина необхідного переохолодження повинно складати біля 20 % від температури плавлення, що складає для чавунів близько 250...290 °С. Тобто гомогенне зародження графіту повинно зустрічатися дуже винятково на практиці і приводити до утворення метастабільних структур у чавунах [8]. Тому припускають, що більш вірогідно центрами кристалізації графіту у технічних чавунах, які завжди є багатокомпонентними сплавами, при невеликих значеннях переохолодження 30...50 °С виступають різні неметалеві вкраплення.

Останні, у свою чергу, слугують своєрідними підкладками для зародження графіту, навіть якщо гетерогенні частинки мають більшу невідповідність решіток з решіткою графіту [9].

У більшості випадків такими неметалевими вкрапленнями вважають різні оксиди і сульфідів, наприклад, комплексні сульфідів марганцю [10, 11] або оксиди алюмінію, кремнію, магнію та інших елементів, що присутні в чавунах [12].

Крім графіту та неметалевих вкраплень зародками графіту також можуть бути різні поверхні (міжфазові, внутрішні, зовнішні), порушення суцільності металу (усадкові або газові раковини, пори, тріщини) або недосконалості кристалічної ґратки (вакансії, дислокації, тощо) [1].

Слід зазначити, що переконливих заперечень проти опублікованих численних теорій зародження графітових включень в чавунах практично немає. Але залишається багато не вирішених питань у механізмі зародження графітної фази. Так слід відзначити, що форма зародку графіту невідома [2], а подальше зростання вкраплень графіту може утворювати велике різноманіття морфології графітної фази: пластинчасту, вермикулярну, кулясту тощо.

Фактори, що обумовлюють ту чи іншу морфологію графіту також складають дискусійну проблему. Це може пояснюватися не тільки складністю зародкоутворення, а й складністю хімічного складу розплаву, локальною сегрегацією при обробці розплаву та іншими факторами [13].

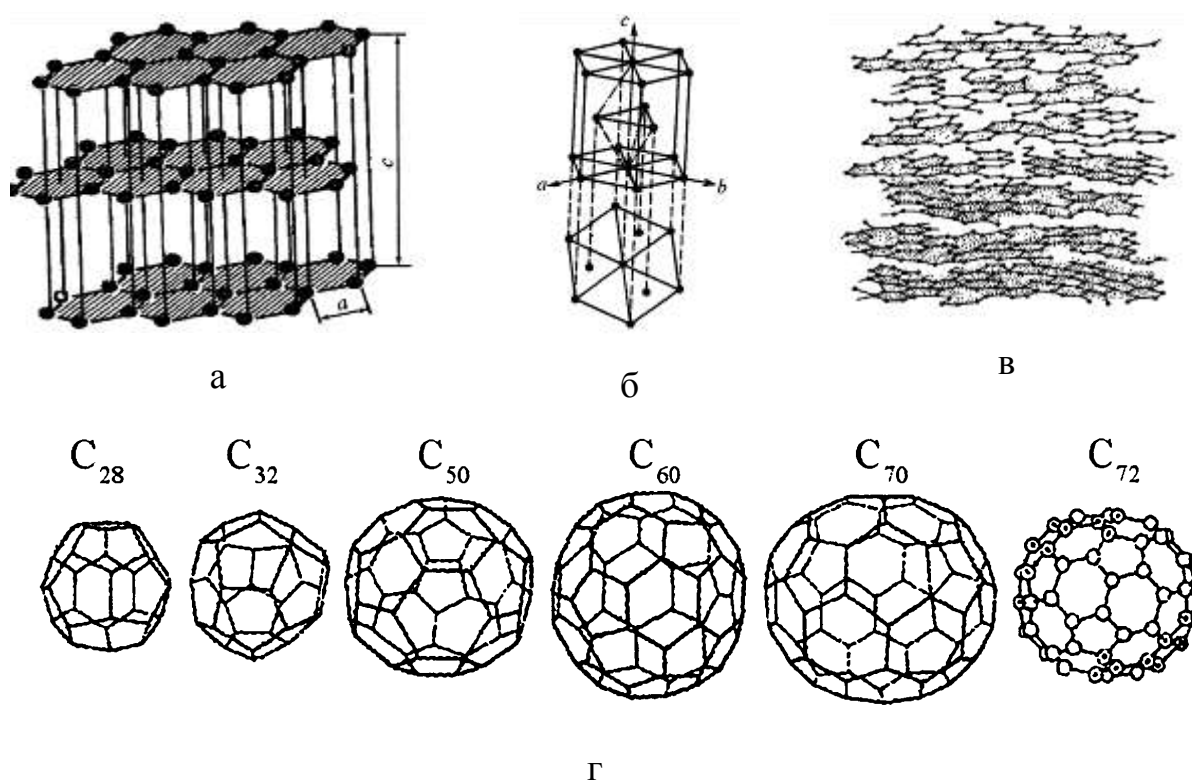
1.1.2 Будова вкраплень графіту

Взагалі графіт, утворюючи у чавунах полікристалічні комплекси різної форми, за внутрішньою будовою також може мати велику різноманітність

кристалічних модифікацій: гексагональну, ромбоєдричну, турбостратну або фулеренову [14].

У звичайних умовах найбільш стабільною модифікацією графіту вважається гексагональна структура, що характеризується кристалічною ґраткою з паралельними базисними шарами, у яких атоми вуглецю розташовані у центрах правильних шестикутників. Відстань між базисними шарами у елементарній комірці в напрямку вісі c складає 0,335 нм, а між атомами у центрах шестикутників – 0,142 нм [14].

В площині базису між атомами вуглецю діють сильні ковалентні зв'язки 420...460 кДж/моль, а між шарами чинять слабкі поляризаційні Ван-дер-Вальсові сили – 42 кДж/моль [2, 14].



а – гексагональна, б – ромбоєдрична; в – турбостратна; г - фулеренова

Рисунок 1.1 – Структура графіту [14]

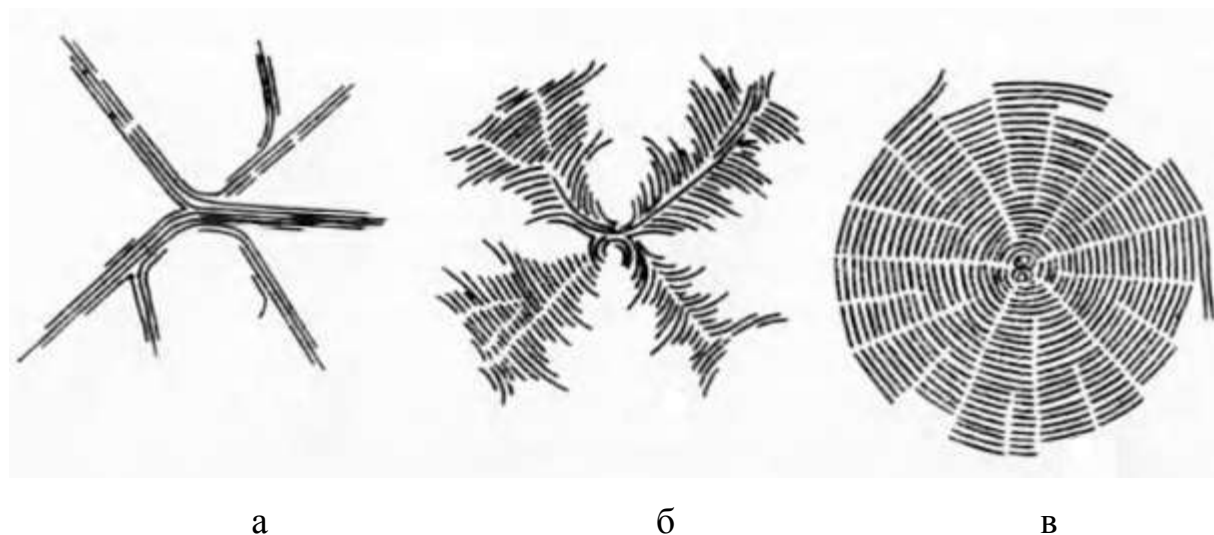
В залежності від відносного розташування базисних шарів розрізняють графіт з гексагональною та ромбоєдричною структурою. У першому випадку

атоми вуглецю наступного шару розташовані проти центрів шестикутників попереднього сусіднього шару (рис. 1.1 а), у другому випадку періодичність відбувається, не через один, а через два шари (рис. 1.1 б). У турбостратній структурі відсутня закономірна орієнтація шарів відносно гексагональної вісі (рис. 1.1 в). Основою турбостратної структури є базисні площі, будова яких аналогічна графітовим площинам. Певна кількість базисних площин може з'єднуватися у пакети. На відміну від ідеального графіту у пакетах турбостратної структури площини розташовані під різними кутами відносно одна одної. Пакети за структурою не можна віднести до кристалів, тому що в них відсутня трьохмірна впорядкованість. Тому пакети є двомірними кристалами і турбостратну структуру тільки умовно називають кристалічною. Фулерени – це алотропічні молекулярні форми вуглецю, в яких атоми розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, що утворюють сфероїд (рис. 1.1 г). Молекули можуть містити 28, 32, 50, 60, 70, 72 атомів [14].

Вважається [1, 2], що орієнтація так званих базисних площин може утворювати у чавунах графітові вкраплення різної форми (див. рис. 1.2).

Особливу роль при цьому відводять анізотропії швидкостей росту базисних та призматичних граней кристалу графіту, величині міжфазного натягу, наявності домішок, умовам плавки чавуна та багатьом іншим факторам, що будуть розглянуті нижче.

У роботі [15] пропонується вважати, що утворюється та компромісна форма графіту, за якої забезпечується найбільш швидке у конкретних умовах завершення фазового переходу «рідина $\leftrightarrow$ тверде тіло» за найменш можливої втрати ступеня кристалографічної досконалості. При чому така орієнтація базисних площин пояснюється з термодинамічних уявлень енергетичною вигідністю такого будування кристалічних ґраток графіту.



- а – пластинчаті вкраплення;
 б – компактні вкраплення;
 в – кулясті вкраплення

Рисунок 1.2 – Орієнтаційна схема розташування базисних площин у графітових вкрапленнях чавунів [2]

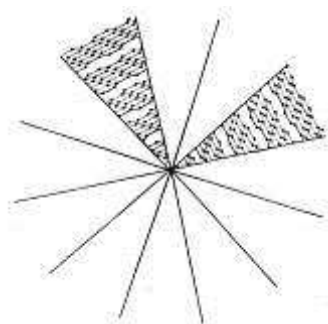
До появи високоміцного чавуну природною формою вкраплень графіту вважалася пластинчаста, що пояснювалася яскраво вираженою анізотропією властивостей власне кристалу графіту [16].

Пізніше було встановлено, що у чистих за домішковими елементами залізовуглецевих, а також нікель-вуглецевих сплавах утворюється не пластинчастий, а кулястий графіт [17...19].

За існуючими уявленнями будова вкраплень кулястого графіту у чавунах є секторіально-пірамідальною (рис. 1.3 а). За цією схемою елементарні кристали графіту витягнуті у радіальному напрямку у вигляді пірамід або конусів зросту, основу яких складають гексагональні базові площини кристалічної ґратки, що співпадають з поверхнею вкраплення, а вершини сходяться у центрі, уявляючи таким чином сукупність перистих

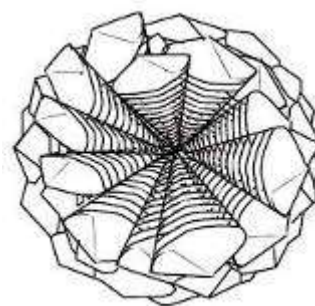
кристалів, променисто спрямованих з одного центру [1, 2, 20, 21]. Пізніше був запропонований гелікоїдальний механізм зростання гексагональних пірамід або конусів за гвинтовими дислокаціями (рис. 1 б [22]).

Однак такий механізм не є загальноприйнятим, наприклад, існує протилежна гіпотеза формування графіту у кулястих порожнинах (див. рис. 1.4), де зростання конусів відбувається із зовнішньої поверхні у центр вкраплення [23, 24].



а

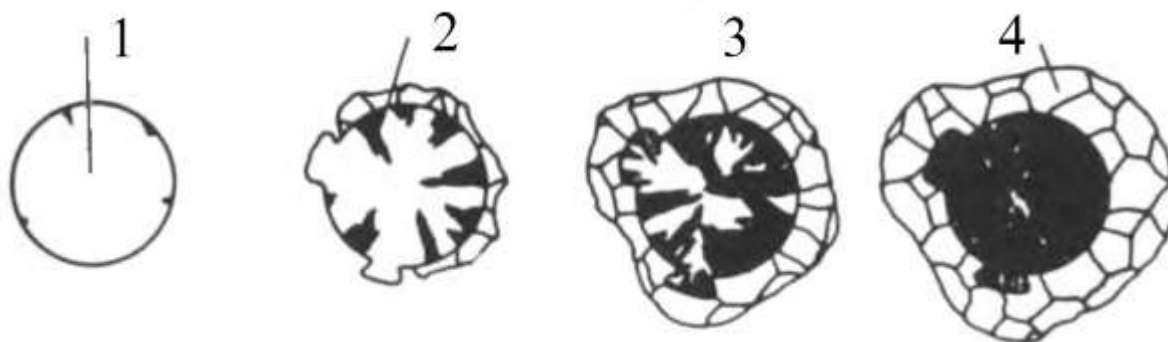
а – секторіально-пірамідальна [1];



б

б – гелікоїдальна [22]

Рисунок 1.3 – Схеми будови кулястого графіту



1 – газова бульбашка; 2 – кристал графіту;

3 – розплав; 4 – затверділий метал

Рисунок 1.4 – Зростання вкраплення графіту у кулястій порожнині із зовнішньої поверхні до центру у матриці чавуну [23]

Застосування стереометричного методу послідовного шліфування з використанням іонного травлення і оптичної мікроскопії [25], а також мікрорентгеноспектрального методу на електронних мікроскопах підтверджує полікристалічну будову кулястого графіту, що складається з кристалів пірамідальної форми [26, 27]. Використання дифракційно-рентгенівського методу дозволило встановити, що кулясті вкраплення графіту у чавунах мають не кристалічну, а перехідну форму, так звану турбостратну пошарову структуру [28].

Значна кількість вкраплень кулястого графіту мають взагалі безструктурну центральну частину, що не виявляється растровою електронною мікроскопією [15]. Застосування іонного травлення дозволило виявити також декілька типів текстури пошарової будови кулястих вкраплень графіту: дендритну, дендритно-концентричну, зигзагоподібну (шевронну), концентричну або комбіновану [15].

В останніх роботах [29, 30] будову кулястих графітових включень у чавунах пов'язують також з наявністю сферичних фулеренів вуглецю.

Також заслуговує уваги гіпотеза О. В. Соценко про агрегативний механізм формування графіту за фрактальною будовою [31, 32], що знайшло подальшого розвитку в роботах інших дослідників [33]. З'явилися нові дані про фрактальну природу графітових вкраплень у чавунах. Однією з головних ознак такої будови є самоподібність [34]. При цьому утворення графітових вкраплень може пояснюватися формуванням фрактальних кластерів за DLA або SSA моделями [35, 36]

В роботі [37] гомогенна гіпотеза зародження центрів кристалізації графіту пояснюється особливою роллю кластерів заліза, як каталітичних центрів кристалізації графіту. Зародження графіту (кулястої форми) відбувається на мікрокристалі лонсдейліта, за участю вуглецевого кластера молекули коранулена. Будова ж центрального ядра глобулів графіту і дендрита кристалітів кулястого графіту формується на основі вуглецевих нанотрубок. Висловлено припущення, що зовнішня поверхня мікрокристалів

заліза активує зародкоутворення фулереноподібних вуглецевих форм при їх самоорганізації у вигляді твердого рентгеноаморфного вуглецю, що покриває монокристали заліза тонкою плівкою [37].

Як видно з наведених даних будова та формоутворення вкраплень графіту, що були засновані на кристалографічних міркуваннях ще мають багато питань і є суперечливими і потребують додаткових досліджень із залученням нових підходів, сучасних методів та обладнання.

1.1.3 Формування вкраплень графіту різної форми

Формоутворенню та трансформації графітових вкраплень у чавунах присвячено великий обсяг наукової літератури. Періодично у науковій літературі з'являються обзори цих теорій, особливо це стосується механізмів утворення кулястого графіту у чавунах [38-41].

Це мабуть пов'язано з тим, що куляста форма вкраплень графіту суттєво збільшує комплекс фізико-хімічних властивостей чавуну, обумовлює його вигірне конкурування з іншими ливарними матеріалами та безперервне зростання об'ємів виробництва чавунних виробів [20].

Однією з перших гіпотез, що розглядаються у цих обзорах, була пов'язана із теорією, що кулястий графіт утворюється у твердому стані шляхом розкладання карбіду заліза [43] або збідненням пересиченого аустеніту [44, 45].

Тобто прихильники цього механізму вказували [43] на схожість процесів утворення компактного графіту відпалу у ковких чавунах та утворення кулястого графіту при модифікуванні рідкого чавуну магнієм. Але, завдяки висунутим протиріччям та беззаперечним фактам, ця гіпотеза пізніше була визнана неспроможною [46]. Хоча також достовірно встановлено, що вкраплення вуглецю відпалу у ковких чавунах, в залежності

від температури термічної обробки та співвідношення концентрації марганцю та сірки, можливо отримувати найрізноманітнішої форми: кулястої, компактної, пластивчастої чи пластинчастої [47]. Крім того, наявність пластинчатого графіту у вихідному половинчастому чавуні (брак при виробництві ковкого чавуну) приводить до подальшого зростання графітових вкраплень у тій же пластинчатій формі під час відпалу [1].

Перехід пластинчастої форми графіту у кулясту намагалися також пояснити залежністю від кристалічної форми його зародку – неметалевого вкраплення. Тобто формуванню кулястого графіту сприяють вкраплення кубічної форми (MgO , MgS , Mg_3N_2 , Mg_2Si), а пластинчатий графіт зароджується на гексагональних або інших кристалічних будовах (SiO_2 , SiO , SiC) [1, 48]. Слабкість гіпотези полягає в тому, що на практиці у процесі росту кристалу його форма може суттєво змінитися, що ця теорія не враховує.

Трансформацію вкраплень графіту з пластинчастої морфології у кулясту при кристалізації чавуну також пояснюють утворенням твердої оболонки аустеніту навколо графітного зародку. Тобто надходження атомів вуглецю до графітового вкраплення відбувається з рідини крізь аустенітну оболонку [49]. Після утворення аустенітної оболонки подальший зріст графіту може відбуватися тільки за рахунок твердої дифузії вуглецю з рідини крізь аустеніт, і оскільки дифузія з усіх боків буде відбуватися з однаковою швидкістю (ізотропне зростання) це надає вкрапленню графіту компактну або кулясту форму. Навіть були зроблені теоретичні розрахунки дифузійного росту графіту на основі рівняння Зенерса для ізольованої сферичної частинки [50], що підтверджували цю теорію.

За іншою версією [21], ріст вкраплень графіту пов'язаний не стільки з дифузією атомів вуглецю, скільки з видаленням з цих областей атомів заліза, тобто процесів самодифузії заліза. Внаслідок цього відбувається розкриття пор в аустеніті, а форма графіту отримується не строго кулястою, а у вигляді багатогранників.

Такі аргументи досить обґрунтовані, але вони є тільки окремим випадком і можуть складати частину загальної теорії кристалізації графіту та не пояснюють, чому сферична форма графіту утворюється і у рідині, ще до початку кристалізації чавуну.

Теорій, що пов'язують формоутворення графіту не з власне зростання його вкраплень у матриці, а заповненням наданого йому об'єму також дуже багато [1]. Причому єдиної думки про те, за рахунок чого утворюються ці порожнини, також немає. Висловлюються різні гіпотези [51]:

- дифузія вакансій кристалічної гратки аустеніту або фериту до графітного вкраплення з наступним їх заповненням атомами вуглецю;
- тиск графіту, що зростає, на металеву основу та її локальна пластична деформація;
- тиск графіту, що зростає, на металеву основу, але деформація матриці чавуну навколо графітового вкраплення відбувається за рахунок процесів, при яких самодифузія грає вирішальну роль.

Утворення порожнин, які заповнюються графітом, пов'язують також з розривом суцільності розплаву при введенні елементів, активних до розчиненого кисню [52]. Цей процес супроводжується утворенням газоподібних оксидів нижчої валентності або навпаки - твердих оксидів, молярний об'єм яких менше суми молярних об'ємів оксидоутворюючого елемента і кисню, або навіть самого оксидоутворюючого елемента (явище «дефекту обсягу»).

Визначну роль різних розривів суцільностей металу у зародженні та зростанні графіту пов'язують також з еволюцією газових бульбашок, що можуть утворюватися у чавуні під час обробки модифікаторами [39]. Рахується, що розміри бульбашки та графіту визначаються зміною тиску у бульбашці та конденсацією газу. Останнє приводить до деформації графіту та заповненню їм утвореної порожнини.

Взагалі у зарубіжній і вітчизняній літературі теорії «газових бульбашок», які формуються за рахунок парів магнію, водню або інших газів,

приділяли найбільше уваги. Ця теорія припускає, що сфероїдальної графіт зростає саме у газових бульбашках [39]. Якщо бульбашка руйнується, то утворюється пластинчатий графіт; якщо не руйнується – кулястий графіт. Відзначається [31], що прихильність до цієї теорії пов'язана з очевидною привабливістю і тотожністю форми газової бульбашки і графітного кулястого включення. Тому спроби теоретичного обґрунтування цієї гіпотези тривають і на даний час. Так з'являються спроби пов'язати бульбашкову теорію з новими експериментальними даними, наприклад, відкриттям нової модифікації вуглецю – фулеренів і виявлення їх в структурі залізовуглецевих сплавів [37, 53, 54].

За однією з версій [23, 39], газом, що сприяє утворенню кулястого графіту в високоміцних чавунах, є оксид вуглецю – CO. Такі сильні раскислювачі, як магній або рідкоземельні метали (ітрій, церій, лантан і ін.) ефективно реагують з киснем, наприклад, за відомою реакцією:



Відзначається [39], що при температурах рідкого чавуну ця реакція протікає зліва направо, дуже інтенсивно і майже до кінця. В результаті того, що з двох газоподібних тіл утворюються два твердих тіла з високою міцністю і високою температурою плавлення, у багатьох місцях рідкого чавуну створюються області з вакуумом. Початкові бульбашки магнію зменшуються з 2 мм до 2...3 мкм в результаті проходження реакції, одночасно всередину дифундує водень, а на поверхні розділу відкладається вуглець при зниженні розчинності в залізі і зменшенні температури. Таким чином, зростання графіту відбувається від периферії до центру.

Підтвердження гіпотези газових бульбашок знаходять підтвердження з багатьох позицій: руху газів у рідкому розплаві [55], швидкості спливання бульбашок магнію [56], їх розмірів [57] та ін.

Роль газових бульбашок в утворенні кулястого графіту згадується також у розроблені теплофізичної моделі, за якою передбачається утворення у розплаві комплексів, що складаються з пароподібного магнію та швидкозатверділого навколо нього шару чавуну [58].

Теорія газових бульбашок також піддається широкій критиці внаслідок деяких спірних припущень: наприклад неможливість існування газових бульбашок у чавуні, що кристалізується під тиском, або невдачі утворення кулястого графіту при продуванні газами – вуглеводнями, ефектами перемодифікування та ін. [39].

Деякі зауваження знаходять пояснення з точки зору еволюції бульбашок і пов'язані з цим зміни тиску у бульбашці, виділенням графіту, конденсації газу [59] або розподілом та взаємодією окремих елементів у чавуні [60...63].

Значно рідше при поясненні формоутворення графіту використовуються теорії, що головними факторами вважають роль переохолодження чавуну, оболонки домішкових елементів навколо графітових комплексів, рівномірної дифузії вакансій, утворенням різних специфічних силіцидів або карбідів магнію та ін. [39].

Окрему групу гіпотез складають ті, що враховують поверхневі явища. Дослідження міжфазної енергії, міжфазних границь, поверхневого натягу або впливу поверхнево-активних елементів складають найбільш розповсюджений напрям вивчення причин формоутворення графітної фази у чавунах [64].

Було виявлено, що міжфазна енергія графіт-рідина вище у чавуна з кулястим графітом, ніж з пластинчастим [65]. Тобто, утворення кулястого графіту може пояснюватися тим, що сфера буде мати меншу енергію вільної поверхні, ніж пластинка такого ж об'єму [66], або висока енергія границі розділу буде сприяти вигинанню кристалу з метою зменшення відношення енергії до об'єму [17].

Припускається також, що існує деяке критичне значення енергії поверхні розділу, до якого більш стабільним є пластинчатий графіт. Потім при збільшенні енергії поверхні розділу термодинамічно вигідним стає кулястий графіт. Причому енергія границі розділу залежить від вмісту сірки у чавуні [67].

Внаслідок анізотропії будови графіту критичне значення енергії у базисної та призматичних площин буде різним [64]. Згідно [64], якщо призматичні грані кристалу графіту змочуються більше, ніж базисні, форма графітових краплень буде пластинчаста. Якщо базисні грані змочуються більше і вони не пасивовані шкідливими домішками (вісмуту, миш'яку, сурми та ін.) – утворюється кулясті крапління.

Куляста форма графіту, може розглядатися як рівноважна, що має мінімальну поверхневу енергію, пластинчаста – у свою чергу, виступає аналогом дендритної, що утворилася внаслідок впливу поверхнево-активних домішок [64, 68].

Зміну пластинчатого графіту до кулястого пояснюють також змінами у співвідношенні швидкості зростання призматичних та базисних граней графіту. Тобто пластинчатий графіт зростає призматичною гранню, а кулястий – перпендикулярно до базисної площини кристалу графіту і утворюється у випадку, коли швидкість зростання базисних граней більше призматичних [69].

У цих гіпотезах також суттєву роль надають впливу поверхнево-активних домішок – кисню, сірки та ін. елементів. При їх відсутності переважний зріст графіту відбувається базисними гранями, а при забрудненості цими елементами таке зростання блокується. Додавання магнію, церію, РЗМ у рідкий чавун сприяє нейтралізації шкідливих домішок.

Зміна співвідношення швидкостей росту на призматичній та базисній гранях графіту відбувається також при збільшенні швидкості охолодження [70].

Міжфазна енергія, поверхневий натяг та швидкість росту різних граней графіту суттєво залежить від хімічних елементів, що можуть адсорбуватися на поверхні розчину та гранях. Додавання таких елементів як Sb, Pb, As тощо, а також наявність поверхнево-активних елементів (сірки та кисню) зменшують поверхневий натяг та попереджають утворенню кулястого графіту. В той же час відмічено, що додавання інших елементів, що мають високу спорідненість до кисню та сірки (алюмінію та кальцію), хоча і підвищують поверхневий натяг не здатні утворювати кулястий графіт. А елементи Mg та Se не тільки підвищують поверхневий натяг поверхні розділу, а поглинають шкідливі домішки – сірку та кисень та сприяють вигинанню при зростанні кристалів графіту [70]. Тобто наявність сірки та кисню зменшують поверхневий натяг чавуну, спричиняючи зміну кулястої форми вкраплень графіту на пластинчасту [41].

Багато авторів відзначають, що кулястий графіт може утворитися навіть без застосування модифікаторів у чистих за цими домішками Fe-C-Si сплавах [17...19, 71, 72]. Необхідними умовами для утворення кулястого графіту у чавунах при цьому вважається не тільки чистота за шкідливими домішками, а і підвищений ступінь переохолодження. [73]. Аналогічні результати відбуваються в споріднених до залізовуглецевих нікель-вуглецевих або кобальт-вуглецевих високочистих сплавах [74].

Утворення кулястих вкраплень графіту у нікель-вуглецевих сплавах, як і в залізовуглецевих, можливо також шляхом модифікування елементами – сфероїдизаторами [75].

Враховуючі забрудненість промислових чавунів неметалевими вкрапленнями різної фізико-хімічної природи, подальшого розвитку набуває також гіпотеза, що утворення тієї чи іншої форми графіту відбувається на неметалевих вкрапленнях, що виступають у якості зародків графіту [76...78]. Причому утворення графіту на таких частинках може мати дуже складний механізм. Так, за теорією, наведеною у роботі [8], утворення пластинчастого графіту полягає в тому, що в ядрах неметалевих вкраплень неправильної

(багатогранної) або округлої (кулястої) форми типу $(\text{Mn}, \text{X}) \text{S}$ присутній кисень і алюміній (де $\text{X} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{O}, \text{Ca}, \text{Si}, \text{Sr}, \text{Ti}$ тощо). Такі включення часто покриті ще й тонким шаром силікатів, є основними центрами утворення пластинчастого графіту в чавунах.

У роботі [12] запропоновано навіть триступенева модель зародження графіту в сірих чавунах. На першому етапі утворюються дрібні включення оксидів (менше 2 мкм), потім осідають більші (менше 5 мкм) комплексні $(\text{Mn}, \text{X}) \text{S}$ з'єднання. На заключному - третьому етапі – графіт осідає з боків сульфідів $(\text{Mn}, \text{X}) \text{S}$, які мають низьку кристалографічну невідповідність з графітом. Для підтримки такої послідовності зародження графіту важливі три групи елементів. Першу групу елементів представляють сильні раскислювачі (наприклад, Al, Zr), необхідні для формування великої кількості дуже дрібних мікрочаплень. Друга група елементів – це марганець і сірка для утворення сульфідів MnS . Третю групу складають елементи – інокулятори, що діють на першому і другому етапі та поліпшують утворення графіту на вкрапленнях $(\text{Mn}, \text{X}) \text{S}$. У промислових чавунах з'єднання $(\text{Mn}, \text{X}) \text{S}$ є більш складними і ще більше сприяють графітизації. Це обумовлено зниженим співвідношенням концентрацій марганцю до сірки і великою кількістю мікрочаплень (першого етапу графітизації) через наявність домішкових елементів - інокуляторів.

При виробництві високоміцного чавуну з кулястим графітом шляхом додавання магнію до розплаву утворюється цілий ряд різних неметалевих вкраплень (наприклад, $\text{MgS}, \text{CaS}, \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2, 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Але, ці з'єднання не діють як центри кристалізації графіту внаслідок їх негексагональної (ромбічної) кристалічної структури і великої невідповідності їх параметрів кристалічної решітки з графітом. Одночасне або наступна обробка феросиліцієм, що містить такі елементи, як кальцій, стронцій, барій або алюміній, на поверхні існуючих вкраплень після обробки магнієм, можуть утворюватися огранені гексагональні силікатні фази, типу $\text{XO} \cdot \text{SiO}_2$ або $\text{XO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Вони вже будуть більш сприятливими центрами кристалізації

графіту внаслідок утворення когерентних або напівкогерентних границь розділу між підкладкою та графітом [12].

Ця теорія також піддається критиці, зазначаючи, що кількість вкраплень графіту у закристалізованому промисловому чавуні на порядок більше ніж кількість сульфідів, крім того складні оксисульфідні розташовуються по всьому об'єму вкраплень графіту, внаслідок чого вони не можуть беззаперечно визнаватися за центри кристалізації [79]. Кількість частинок графіту у 1 см^3 розплаву чавуну може складати величини порядку до $20 \cdot 10^6$ [80].

Таким чином, розглянуті механізми формоутворення графітної фази у чавунах мають різноманітний, а в деяких випадках, навіть суперечливий характер та потребують подальших досліджень. Дуже часто такі дослідження виконуються при кімнатній температурі, коли процеси виникнення та зростання графітної фази вже повністю відбулися, дослідний апарат не дозволяє безпосередньо дослідити ці процеси, тому різні запропоновані механізми мають багато в чому феноменологічний характер навіть з експериментальними підтвердженнями [81].

Розплав чавуну представляють також у вигляді модельного сплаву, що уявляє собою колоїдний, кластерний, фулереновий або інший розчин [82...85]. Крім того, формоутворення графітної фази починає відбуватися при високих температурах (близько 1150°C та вище), коли термодинамічно стійкими є субоксиди елементів, що входять до складу чавунів (кремнію, магнію, алюмінію та ін.). Тобто можливо утворення оксидів металу зниженої валентності.

Необхідно відзначити, що в умовах дефіциту кисню в чавуні, через високий вміст кремнію, марганцю та інших елементів з високою спорідненістю до кисню, також можливо утворення сполук зниженою валентності. Ці властивості притаманні будь-яким металам, особливо перехідним. Так метали перших трьох груп періодичної системи тільки в звичайних умовах утворюють сполуки нормальної валентності, а при

високих температурах – зниженої валентності [86]. Це знаходить підтвердження у металі після електрошлакового переплаву, де також спостерігається дефіцит кисню, відбувається утворення з'єднань зниженою валентності - Ca_2O , Si_2O , Al_2O [87, 88].

Вплив цих субоксидів на формування вкраплень графіту майже не вивчався. Недостатньо досліджено морфологічні особливості графітових вкраплень, що утворюються при зміні фізико-хімічних умов на різних етапах кристалізації чавунів та ін. Такі дослідження повинні виконуватися виходячи з нових підходів до методик дослідження графітних вкраплень.

1.2 Вплив технологічних факторів виробництва чавунних виливків на формоутворення графіту

1.2.1 Вплив хімічного складу

Виходячи з аналізу теорій формоутворення графіту у чавунах найбільш значним слід визнати вплив взаємозалежних факторів – міжфазної енергії та дію поверхнево-активних елементів. Тому далі розглядається вплив хімічних елементів у чавуні саме з цієї точки зору.

1.2.1.1 Вплив вуглецю та кремнію

Як вказувалось вище, графітна фаза може з високою вірогідністю утворюватися на різних відкритих поверхнях або заповнювати наданий їй об'єм, а не долати опір розплаву або твердих структурних складових. Такий процес не суперечить термодинамічним законам, тобто наявність у рідких та твердих залізовуглецевих сплавах різних нещільностей збільшує енергію

Гіббса і її можна зменшити покриваючи вільну поверхню плівкою графіту. Вуглець, що виділяється у вільному стані у вигляді графіту, знижує поверхневу енергію розчину заліза, впливаючи на увесь комплекс фізико-хімічних властивостей. Тобто вуглець виступає поверхнево-активною речовиною [2, 89]. При цьому зміна енергії Гіббса при поверхневій графітизації і утворенні графітної плівки радіусом r та товщиною t складає [89]:

$$\Delta G = \pi r^2 [\sigma_p - (\sigma_{p/r} + \sigma_{II})] + 2 \pi r t \sigma_{\perp} + \pi r^2 t \Delta f, \quad (1.3)$$

де σ_p та $\sigma_{p/r}$ – відповідно питомий поверхневий натяг на вільній поверхні розчину та міжфазній поверхні графіту та розчину;

σ_{II} та $\sigma_{\perp}$ поверхневий натяг базисної та призматичної площини графіту;

Δf – зміна енергії Гіббса, що обумовлено зміною концентрації розчину.

Зміну енергії Гіббса визначають з виразу

$$\Delta f \cong RT \ln a^c, \quad (1.4)$$

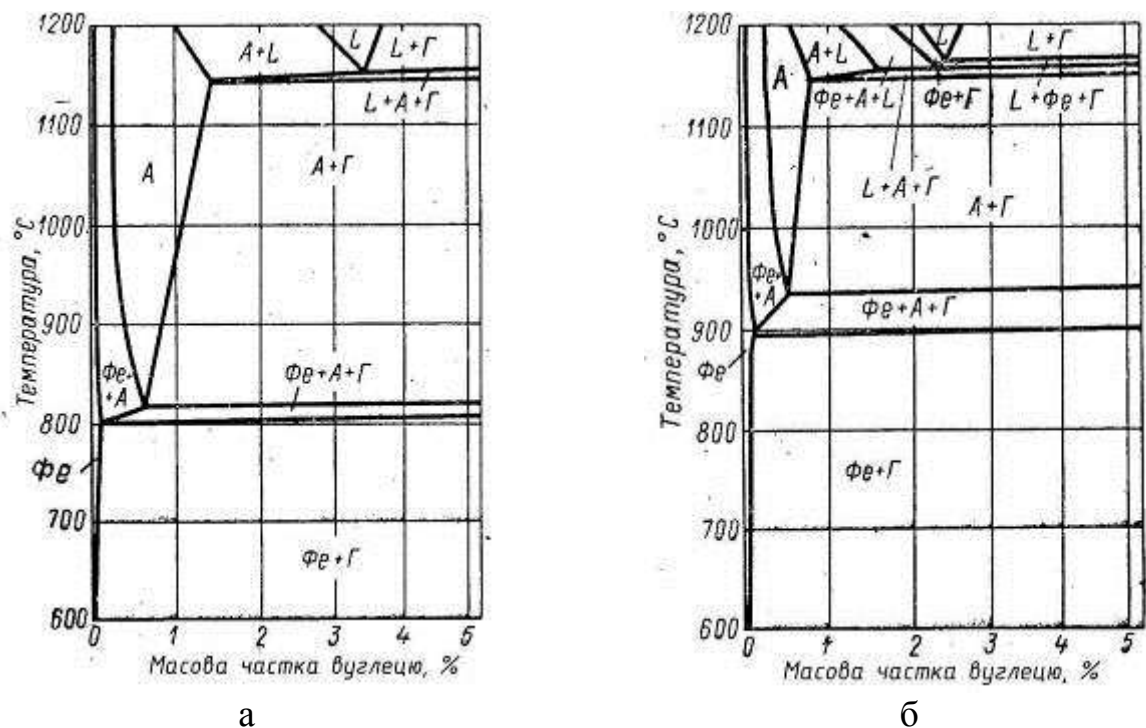
де a^c – активність вуглецю у розчині.

Тобто підвищення таких складових як σ_p , Δf сприяє утворенню плівки графіту. Прикладами такого процесу є утворення на відкритій поверхні рідкого чавуну графітної піни (спелі або кіш-графіту), відкладання графітових комплексів в різних дефектах усадкового та газового походження при кристалізації сірих чавунів або збільшення кількості графіту відпалу в ковких чавуна, що піддавали попередній обробці: термічній (гартуванню, термоциклюванню та ін.) або модифікуванню (алюмінієм, бором та ін.) з метою збільшення дефектів та порушення монолітності металевої основи [89].

У технічних чавунах крім вуглецю міститься досить значна кількість кремнію. Варіюючи їх вмістом у чавунах можна отримувати бажану

структуру металевої основи. Відомі структурні діаграми (Мауера, Клінгенштейна, Гіршовича та ін.), які характеризують вплив цих елементів на структуру, визначаючи тим самим увесь комплекс фізико-механічних властивостей чавунів [90].

Вплив кремнію на перетворення у чавунах та його фазовий склад добре ілюструє потрійна діаграма стану Fe-C-Si та її розрізи (рис. 1.5), що відповідають певному вмісту кремнію [90].



а – при 3 % Si;

б – при 6 % Si

Рисунок 1.5 – Розрізи потрійної діаграми стану Fe-C-Si [90]

Наявність кремнію у чавунах сприяє протіканню перетворень за стабільною системою з утворенням графіту та появи характерних інтервалів евтектичного та евтектоїдного перетворень. Ширина температурних інтервалів зростає зі збільшенням вмісту кремнію. Також кремній підвищує температури евтектичного та евтектоїдного перетворення. Зменшуючи

розчинність вуглецю у рідкому та твердому розчині, кремній, відповідно, пересуває вліво евтектичну точку, як це видно з рис. 1.6 [91].

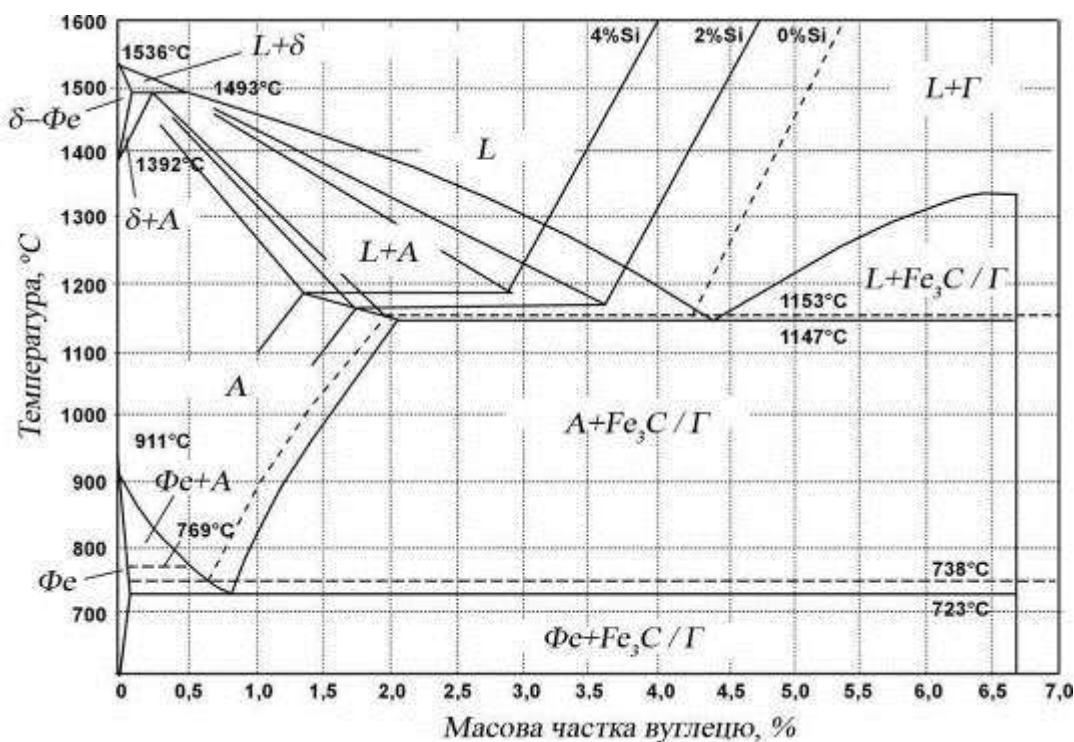


Рисунок 1.6 – Вплив кремнію на положення критичних точок подвійної діаграми стану Fe-Fe₃C (Fe-C) [89]

Кремній також зменшує кількість евтектоїду та збільшує кількість фериту. Ферит, у даному випадку, уявляє собою складний твердий розчин вуглецю, що легований кремнієм. Кремній, у тих кількостях, що зустрічаються у звичайних сірих чавунах не утворює нових фаз і майже повністю розчиняється у фериті [2, 90, 92].

Роль кремнію у зародженні графіту повністю не з'ясована, але відомий його суттєвий вплив на морфологію графітної фази [39]. Кремній, впливаючи на дифузійні процеси, збільшує кількість графіту у чавунах, збільшує розмір та змінює розподіл його вкраплень [2, 90, 92].

Тобто за впливом на графітоутворення у чавунах кремній та вуглець за рядом міркувань можна вважати дуже схожими [90], а їх спільний вміст визначається вуглецевим еквівалентом

$$C_{\text{екв}}=[C]+1/3[\text{Si}] \quad (1.3)$$

де $[C]$ та $[\text{Si}]$ – вміст вуглецю та кремнію відповідно, %.

Вважається [1, 2, 90, 92], що введення кремнію і його розчинення в рідкому чавуні сприяє утворенню збагачених ним мікрооб'ємів, викликаючи тим самим підвищену термодинамічну активність вуглецю, і вивільненню останнього у вигляді графіту.

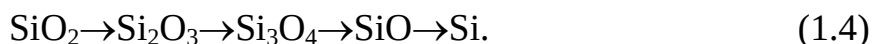
Пізніше ця теорія була доповнена припущенням, що домішки, які присутні у феросиліції (алюміній, кальцій і ін.), підсилюють здатність до графітизації шляхом створення не тільки пересичених кремнієм мікрооб'ємів рідкого чавуну, а й утворенням хімічних сполук, що служать зародками графіту [93]. Однак наявність таких мікрооб'ємів, збагачених кремнієм, не підтверджується мікрорентгеноспектральним аналізом чавуну [94]. Крім того, розчинення кремнію в рідкому чавуні супроводжується високою швидкістю і рівномірним розподілом за усім об'ємом [95, 96]. А використання карбіду кремнію, що не містить домішок алюмінію, кальцію та інших елементів, обумовлює покращений ефект графітизації у порівнянні з феросиліцієм [97].

Також графітизацію пов'язують зі зміною характеру міжатомної взаємодії в розплаві при введенні кремнію, викликаного перерозподілом валентних електронів, зменшення взаємодії в системі Fe-C і посилення взаємодії в системі C-C [95]. Іноді утворення графітових вкраплень можуть пов'язувати з коагуляцією часток графіту або графітних комплексів, що викликано зменшенням вмісту кисню і сірки в рідкому чавуні при введенні розкислювачів і десульфураторів [98]. Такі елементи як алюміній, кремній, ЛЗМ, РЗМ та ін. підвищують активність і коефіцієнт дифузії вуглецю в розплаві, сприяючи зростанню графітових вкраплень.

Значно менше приділяється увага тому, що кремній, як сильний розкислювач, у розплаві чавуну активно може взаємодіяти з киснем, утворюючи при цьому оксиди і субоксиди.

Можливість утворення метастабільних нижчих оксидів кремнію знаходять підтвердження в багатьох процесах в металургії, наприклад при виробництві напівпровідникового кремнію, феросиліцію або отриманні ливарного чавуну та інших процесах [99...102].

У відповідності з принципом А. А. Байкова відновлення кремнію з оксиду SiO_2 відбувається через ряд послідовних стадій, пов'язаних з утворенням субоксидів кремнію [99]:



Тобто в системі Si-O відомі декілька хімічних з'єднань SiO_2 , Si_2O_3 , Si_3O_4 , SiO [103]. Найбільш вивченими є SiO_2 та SiO. При нормальних умовах стабільним є SiO_2 . При температурах нижче 1000 °C SiO знаходиться у метастабільному стані, а вище 1000 °C – існує у вигляді газу. Монооксид SiO відповідає хімічному складу (мас. частка, %): 63,66 Si та 33,37 O [104].

Важливу інформацію про кисневі з'єднання можна отримати з діаграми стану Si-O. Але вона досліджена недостатньо і існує в декількох варіантах [104...106]. Але в багатьох випадках відзначається, що утворення вищого окислу SiO_2 відбувається через стадію утворення нижчого – SiO (рис. 1.7).

Нижчі оксиди є нестійкими, а дані про їх термодинамічні параметри мають уривчастий характер [107]. Складність вивчення полягає також у незначній стійкості кисневих з'єднань – субоксидів при низьких температурах [105].

Найбільш вивченими є термодинамічні властивості монооксиду SiO [108, 109].

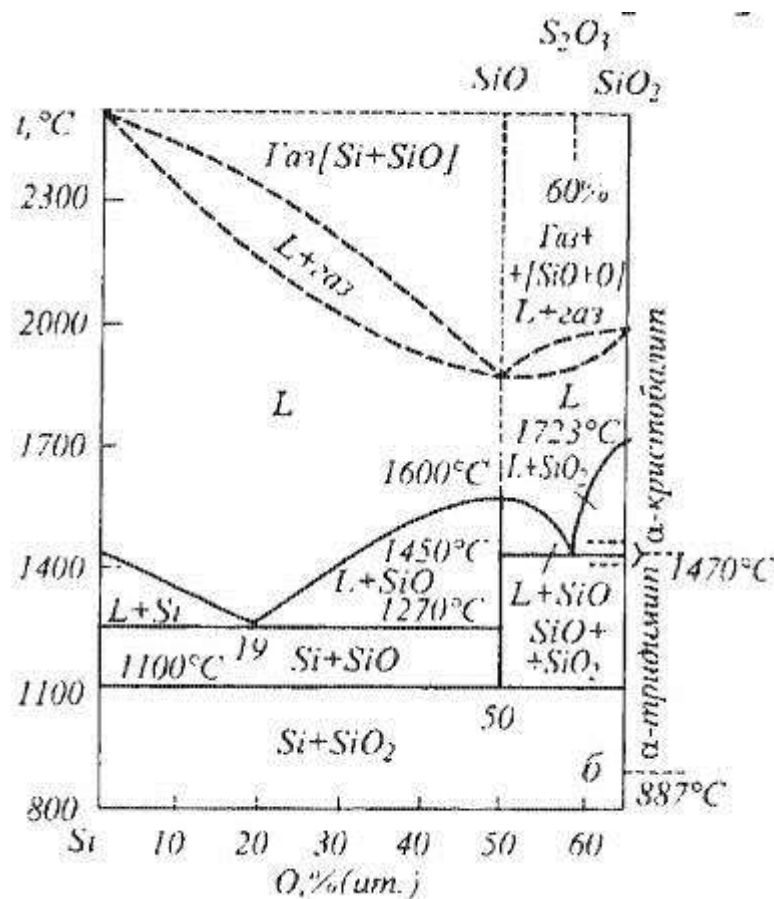


Рисунок 1.7 – Діаграма стану Si-O [106]

Монооксид кремнію стабільний у пароподібному стані та метастабільний у твердому [110]. Утворення SiO пов'язують з відновленням діоксиду кремнію за реакціями [111]:



За даними [112] реакція (1.6) вже спостерігається при 1200 °C і відбувається дуже інтенсивно при 1350 °C.

При охолодженні нижче 1180 °C монооксид кремнію стає нестійким та відбувається реакція його розпаду



Відзначається [111], що швидкість реакції (1.7) помітно зростає при 700...400 °C.

Ідентифікація монооксиду кремнію за вимірюванням показників переломлювання різними дослідниками приводила до результатів, що сильно розходилися між собою. Так за одними даними [110] монооксид кремнію є ізотропний, з показниками світо переломлення $N=1,92...2,01$, а за даними інших – навпаки – анізотропний, оптично негативний з показниками $N_g=2,15$; $N_p=2,06$ [113]. Такі розбіжності можливо були пов'язані з існування плівок із сумішшю SiO та SiO₂, або відкладанням інших нижчих оксидів, наприклад Si₂O₃ [111, 113].

У сталях монооксид кремнію проявляє сильні поверхнево–активні властивості, суттєво впливаючи на структуру та якість виробів [114].

Вірогідно, що за аналогією, у чавунах також можуть утворюватися такі субоксиди і суттєво вплинути на формоутворення графітної фази. У літературі така інформація майже відсутня це потребує додаткового дослідження.

1.2.1.2 Вплив марганцю та сірки

Марганець відноситься до елементів, що добре розчиняються у залізі, цементиті, аустеніті та сприяють відбілюванню чавунів, але набагато слабше інших елементів, які стабілізують цементит. Зміною вмісту марганцю у чавунах можна регулювати співвідношення фериту та цементиту. Частина марганцю з'єднана із сіркою та знаходиться у чавуні у вигляді окремої фази MnS [7].

Сірка необмежено розчиняється у рідкому і дуже мало розчиняється у твердому залізі. В присутності вуглецю розчинність сірки знижується і потрійна евтектика (0,17%C; 31,7%S; решта залізо) проявляється вже при концентрації 0,02%S. Температура плавлення евтектики складає 975°C і може знижуватися при наявності інших домішок. Характер розподілу сірки

дуже суперечний і залежить від багатьох факторів: хімічного складу чавуну, швидкості його охолодження, умов плавки та ін. Експериментально встановлено, що сірка переважно розташовується на межах евтектичних зерен та у графіті, хоча також може розчинятися в аустеніті (фериті) і, особливо, у цементиті [1].

У чавунах вплив сірки завжди розглядають разом із марганцем, який нейтралізує шкідливий вплив сірки. Внаслідок високої хімічної спорідненості вони утворюють сульфід марганцю та заліза. Як вже відмічалось вище, вважається навіть [12], що утворення сульфідів марганцю створює так звані «зародки» графіту, з яких потім зростають пластинчасті вкраплення. Наполягаючи, що під час кристалізації чавуну між кристалічними ґратками сульфідів (насамперед, марганцю) та графіту існує кристалогеометрична відповідність.

Але в інших роботах встановлено [115], що сульфідні вкраплення у чавуні можуть також кристалізуватися разом з пластинками графіту або навіть відтіснятися у міжкристалічний простір первинної структури чавуну [116].

Експериментально встановлені сульфідні декількох типів у структурі сірих чавунів: ті, що розташовані за периферією пластинок графіту (тип 1); ті, що знаходяться всередині пластинок (тип 2); ті, що разом кристалізуються з розташованою поряд пластинкою графіту (тип 3). Причому сульфідні типи 1 більш тугоплавкі та збагачені марганцем, сульфідні типи 2 та 3 бідніше за марганцем та збагачені залізом [115].

При визначенні ролі сірки на форму полікристалічних вкраплень графіту вважають, що вона переважно адсорбується на його призматичних гранях, майже припиняючи зростання за товщиною. Внаслідок цього вкраплення графіту утворюються тільки пластинчастими за рахунок росту переважно базисних пластин. Очищення граней графіту за допомогою введення елементів з високою спорідненістю до цих шкідливих домішок, наприклад, магнію, церію та т.п., сприяє вирівнюванню швидкості зростання базисних і

призматичних граней і вкраплення графіту утворюються компактні або навіть кулясті. Така точка зору не викликає заперечень та підтримується більшістю вітчизняних та закордонних науковців [41, 64].

Але разом з тим відомо, що іноді надлишок сірки, навпаки сприяє утворенню компактного графіту [117...119]. Таку парадоксальну дію сірки, як поверхнево-активного елементу спостерігають у ковких чавунах і пов'язують із впливом на дифузію вуглецю під час відпалу. Так, при низькому значенні співвідношення сірки до марганцю, дифузія вуглецю до зростаючих включень графіту призводить до утворення його розгалужених пластинчастих вкраплень. При високому вмісті сірки в розчині (тобто високому співвідношенні S до Mn), вона адсорбується на границях зерен і блоків, перекриваючи шляхи прискореної та нерівномірної доставки вуглецю до зародків графіту. Таким чином, в умовах рівномірного надходження вуглецю з усіх сторін, графіт стає компактним [119].

Взагалі відзначена подвійність впливу сірки на графітизацію. З одного боку вона уповільнює зростання центрів графітизації та сприяє відбілюванню чавунів, а з другого – уповільнює їх розчинення, діючи як своєрідний графітизатор [120...122]. Припускається, що такий характер дії свідчить про його кінетику та не пояснюється термодинамікою [123].

Також цікавим є вивчення ролі сірки разом з киснем – елемента, що суттєво впливає на поверхневі явища та загалом на фізико-хімічні властивості рідкого чавуну. Експериментально доведено [124], що низький вміст сірки і кисню (не більш 10 ppm) та значне переохолодження чавуну є необхідними умовами для утворення графіту кулястої форми.

Термодинамічними розрахунками підтверджується [125], що морфологія графіту залежить від активностей сірки та кисню. Показано, що за активності сірки та кисню нижче $2,3 \times 10^{-3}$ та 3×10^{-7} відповідно утворюється кулястий графіт при модифікуванні церієм. При збільшенні активності кисню утворюються не тільки сульфід церію (CeS), а і комплексні сполуки $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}_2$ або Ce_2O_3 . При збільшенні активності сірки виявлені з'єднання типу Ce_3S_4

або Ce_2S_3 . При цьому у чавуні утворюється вермикулярний або лускатий графіт. Такі дані отриманні при уповільненому охолодженні [125].

Крім низького вмісту сірки та кисню також невід'ємною умовою зміни морфології графіту є швидкість охолодження рідкого чавуну. Збільшення швидкості охолодження сприяє збільшенню компактності графіту у чавунах [126].

Таким чином, відомі експериментальні дані та висунуті механізми впливу сірки на морфологію графіту часто мають дуже складний, а іноді і суперечливий характер, та не пояснюють усю різноманітність процесів, що відбуваються у чавунах при наявності цього елемента. Особливу зацікавленість викликає взаємодія сірки з компонентами чавуну та утворення оксисульфідних вкраплень або складних твердих розчинів перемінного складу [127], які можуть впливати на морфологію графіту під час кристалізації та твердіння чавуну.

З такої точки зору вплив сірки на морфологію графіту у чавунах майже не розглядається у науковій літературі. Залучення петрографічного методу у поєднанні з електронної растровою мікроскопією дозволить з'ясувати природу цих твердих розчинів та механізм впливу сірки на морфологію графіту у чавунах.

1.2.1.3 Вплив фосфору

Фосфор, як і кремній, інтенсивно знижує розчинність вуглецю у рідкому залізі та підвищує його активність [128]. Вплив фосфору на розчинність вуглецю у залізівуглецевих сплавах можна визначити за рівнянням [129]:

$$\Delta N_p^C = - 0,84 N_p, \quad (1.8)$$

де N_p – атомна концентрація фосфора у залізі;

N_P^C – зміна атомної концентрації вуглеця у присутності заліза.

Фосфор також є поверхнево-активним елементом. Максимальній адсорбції фосфору на поверхні залізо – розплав відповідає 0,6% фосфору, а для чавунів 0,4% [130]. Адсорбується фосфор у вигляді різних хімічних з'єднань в залежності від його концентрації, переважно у P_2O_5 [131]. В присутності кисню приблизно 0,01% в рідкому розплаві структура поверхневого шару складається з іонів PO_4^{3-} [132]. При вмісті фосфору 0,6% у залізовуглецевих сплавах утворюються вкраплення фосфатів заліза ($Fe_3(PO)_4$), а при вмісті більше 1,0 % разом з фосфатами виділяються фосфіди заліза Fe_2P та FeP [133, 134]. Тому вплив фосфору на хімічний склад чавуну проявляється через поверхню розплаву [129].

Вважається, що при евтектичній кристалізації фосфор сприяє посиленню графітизації, дещо укрупнює вкраплення графіту та попереджує його міждендритному розташуванню, а при евтектоїдному перетворенні він навпаки – гальмує графітизацію [1]. Суттєво фосфор впливає на ливарні властивості чавунів – знижує кінематичну в'язкість та поверхневий натяг зі збільшенням рідко текучості [135].

Важливою обставиною впливу фосфору є його велика схильність до ліквідації, що суттєво збільшується в присутності кремнію та приводить до утворення фосфідної евтектики, яка складається з насиченого фосфором розчину та високовуглецевої фази – цементиту або графіту [136, 137].

Фосфідна евтектика розташовується у вигляді розірваної (при 0,3...0,6 %P) або замкнутої (більше 0,6% P) сітки по границям зерен металевої матриці. Фосфіди у цій евтектиці характеризуються високою твердістю: у нелегованих чавунах мікротвердість досягає Н 600, а у легованих хромом, ванадієм та ін. елементами – до Н 800 одиниць [138].

Крім того фосфор затримує розпад перліту та подрібнює його структуру. Поєднання дрібнодисперсного перліту з вкрапленнями фосфідної евтектики підвищеної твердості та пластинчатим графітом забезпечує високу

зносостійкість сірого чавуну, який може використовуватися для вузлів тертя (наприклад для автомобільних або тракторних деталей – гільз циліндрів, сідел, штовхачів, втулок клапанів та ін.) [138]. У середньофосфористих чавунах (0,15...0,4 % P) забезпечується необхідні параметри пластинчатого або кулястого графіту, що робить їх достатньо працездатними при малоциклових навантаженнях, характерних для деталей газорозподільного механізму двигунів внутрішнього згорання [139]. Підвищені характеристики межі міцності на згинання, твердості та зносостійкості у високоміцних чавунах забезпечуються при високому вмісті фосфору (0,3...0,9 %) при використанні додаткового легування нікелем, молібденом, бором, міддю та ін. елементами [140].

1.2.1.4 Вплив газів

Наявність газових домішок у технічних чавунах може не тільки знижувати якість литва внаслідок появи специфічних дефектів, а і суттєво впливати на процеси структуроутворення. Також відомо, що газонасиченість чавуну може суттєво змінюватися в залежності від умов плавки, шихтових матеріалів, ливарної форми та інших факторів. Причому значення часто має не стільки абсолютний вміст газів, скільки їх стан або форма знаходження у чавунах. Особливу зацікавленість викликає вплив газів на морфологію графіту

Вплив азоту, водню та кисню на структуру чавунів у науковій літературі оцінюється дуже суперечливо. Гази у чавунах можуть бути для них інертними, а також розчинятися у метали чи входити у склад неметалевих сполук. Який з цих газів має найбільший вплив на утворення графіту також залишається невирішеним.

Так, деякі автори стверджують, що найбільш відчутний вплив на структуру чавунів чинить азот [141, 142]. Він сприяє підвищенню активності вуглецю, але чинить опір графітизації, збільшує глибину відбілювання у

виливаннях з сірого чавуну та перешкоджає виділенню графіту при відпалі білого чавуну на ковкий [141]. Тобто у сірих чавунах, затримуючи графітизацію у евтектоїдному інтервалі, азот сприяє зменшенню кількості фериту і стабілізації перліту, а також попереджує або усуває вкраплення графіту міждедритного типу та робить їх більш роз'єднаними [142]. В той же час утворення нітридів металів (алюмінію, бору, магнію тощо) сприяє розпаду карбідів при відпалі ковких чавунів [141].

За даними інших дослідників [143...145], не менший вплив на структуроутворення чавунів чинить водень. Так у роботі [143] запропоновано водневий механізм формування виділень графіту у сірому чавуні. Виділення графіту при цьому розглядаються як прояв однієї з різновидів водневої крихкості. Правомочність запропонованого механізму експериментально підтверджена створенням нового доменного чавуну без виділень графіту. Пропонується вважати [144], що повільне охолодження чавуну призводить до утворення ледебуритної структури.

У роботі [145] також відзначається особливий вплив водню на процеси кристалізації чавунів. Зменшення кількості водню і його бульбашок сприяє утворенню дрібної структури.

Утворення кулястого графіту у високоміцних чавунах також пов'язують [146] з дифузією водню у бульбашки магнію, які утворюються при модифікуванні.

В інших роботах визнають і значну роль кисню у структуроутворенні чавунів. Як відомо, розкислення, що супроводжується також утворенням газових бульбашок, сприяє зміні морфології графіту у чавунах. Так у роботі [147] підтверджується, що газові бульбашки відіграють значну роль у зародженні та зростанні кулястого графіту. При цьому дія магнію і утворення кулястого графіту розглядається, як результат усунення негативного впливу сірки та кисню.

Також висувається гіпотеза [148, 149], що формоутворення графітових вкраплень у чавунах пов'язано з утворенням нанокристалів графіту та

кількістю розчиненого та адсорбованого кисню. Вважається, що модифікування розплаву сірого чавуну феросиліцієм сприяє зниженню концентрації адсорбованого кисню та збагаченню розплаву центрами кристалізації дендритів графіту. Спочатку розчинений у рідкому чавуні кисень дифундує у безструктурні зони розплаву, а потім адсорбується на центрах кристалізації дендритів аустеніту та графіту. Присутність у феросиліції алюмінію та кальцію сприяє зниженню адсорбованого кисню та сірки і створює умови для зростання розгалужених пластин графіту [148]. Ще більше зниження концентрації адсорбованого кисню та розгалуженості вкраплень графіту, приводить до утворення їх у вигляді куль, при модифікуванні магнієм. Магній майже не розчиняється у рідкому чавуні, знаходиться у атомарному газоподібному стані та має максимальну термодинамічну активність. На відміну від кремнію та алюмінію, що знаходяться у розчиненому стані, магній є більш сильнішим розкислювачем, має низьку температуру кипіння, що сприяє перемішуванню рідкої ванни та значно підвищує кінетику процесу розкислення чавуну і зменшує концентрації кисню у розплаві [149]. Встановлено [150], що для утворення кулястого графіту необхідно щоб концентрація розчиненого кисню у розплаві чавуну складала не більше 0,0016...0,0018%, при остаточному вмісті магнію 0,04%.

Відомо також [123], що сильний перегрів чавуну може привести до дезактивації центрів кристалізації по механізму В. І. Данилова, при якому відбувається саморозкислення розплаву власним вуглецем. Такий перегрітий «перетермооброблений» розплав втрачає здатність до модифікування інокулюючими добавками, тому що у системі відбувається нестача кисню для утворення необхідної кількості неметалевих вкраплень. Для повернення рідкому металу здатності до модифікування, його необхідно охолодити та дати час для насичення киснем з атмосфери печі, шлаку чи вогнетривів.

Взагалі, розчинність кисню у твердому залізі досить незначна (до 0,001 % за масою) і суттєво зростає у рідкому стані. При цьому розчинений кисень

деякі дослідники пропонують розглядати у вигляді нижчих оксидів – субоксидів типу Me_xO , відомих для даного металу [151, 152].

Про комплекси типу Me_xO , що існують у рідкій сталі згадано також у роботі [153], відзначаючи при цьому, що хімічні елементи, які мають більшу спорідненість до кисню, ніж залізо, виявляють помітні поверхнево - активні властивості. Вважають також [154], що в залежності від концентрацій розкислювача у металі може утворюватися не один, а декілька продуктів розкислення, а склад продуктів розкислення визначається валентністю елемента раскислювача.

Про можливість знаходження кисню у вигляді міцних з'єднань, вищих або нижчих оксидів та розчинів, наприклад, кремнію SiO_2 , SiO або більш складних з'єднань, у чавунах згадується у більш ранніх дослідженнях [1].

Слід відзначити, що методика вимірювання вмісту кисню у чавунах також впливає на величину цих показників. Це пов'язано з тим, що при вимірюванні хімічним або фізичним методом у газовій фазі фіксується тільки кисень, що входить у CO та CO_2 . А відомо, що у газовій фазі можуть міститися інші субоксиди AlO , SiO та ін. леткі, що будуть конденсуватися при $1300...900^\circ C$ та також збільшувати загальний вміст кисню. Тому точніше буде застосування методу вакуум-плавлення безпосередньо у зоні плавильного простору із залученням мас-спектрометричного аналізу при температурі вище $1300^\circ C$ [155]. Але такий метод значно ускладнює процес контролю та не може бути застосований при експрес-аналізах у ливарних цехах.

Таким чином, дослідження залежності морфології графіту від газонасиченості та умов виробництва чавунів є актуальним для сучасного ливарного виробництва з метою отримання якісних литих виробів із бажаним комплексом фізико-механічних властивостей та показників структури.

1.2.2 Вплив шихтових матеріалів

Як вже відзначалося у попередніх розділах, домішки, які знаходяться у чавунах, суттєво впливають на структуру чавунів і, відповідно, на форму графітних вкраплень. Тому шихтові матеріали мають суттєвий вплив на процеси формоутворення графітної фази. Домішкові елементи, неметалеві вкраплення та гази, що містяться у первинних доменних чушкових чавунах, впливають на процеси структуроутворення литих виробів з чавуну та визначають їх «спадкові» властивості [156]. При однаковому хімічному складі чавуну характер зародкової графітної фази суттєво різниться в залежності від використаних доменних чавунів різних виробників [157]. Це може пояснюватися тим, що пінакоїди графіту є дуже стійкими утвореннями і навіть високотемпературна витримка розплаву чавуну (при 1700 °C) не прибирає їх структурну неоднорідність [158]. Таке передавання «наслідкових» властивостей металевим виробам через рідкий стан шихтових матеріалів є предметом вивчення багатьох дослідників [159...163] та залишається актуальною проблемою у ливарному виробництві.

Крім того в останні роки у ливарних цехах суттєво змінилися умови плавки та сировинна база чавунів. Замість вагранок застосовуються електричні печі, чушкові доменні чавуни витісняються при шихтуванні чавунним або сталевим брухтом та карбюризаторами. Можливості перегріву до високих температур та термочасової обробки металу у електричних печах (дугових та індукційних), а також розвиток теорії модифікування створили умови для отримання «синтетичних» чавунів з високими властивостями, що не тільки не поступаються чавунам, які отримані на звичайних шихтових матеріалах, а і переважають їх за комплексом фізико-хімічних, технологічних та експлуатаційних властивостей. Але у синтетичних чавунах також проявляється певна структурна спадковість від сталі [164...166] та якості карбюризаторів [167].

Висока вартість та дефіцитність чушкових чавунів та високі тарифи залізниці на їх доставку, спонукає до пошуку нових шихтових матеріалів. Особливо приваблюють побічні продукти або відходи, що містять залізо. Так у наш час вже є традиційним виготовлення «синтетичного» чавуну на шихтових матеріалах, що не містять первинних чушкових чавунів, а складаються зі сталевих брухту і відходів та карбюризаторів. Але поступове виснаженням розроблюваних родовищ залізничної сировини та зменшенням обсягів збору металобрухту, вимагає необхідність застосування нових компонентів металургійної сировини.

Так у якості карбюризаторів та графітизуючих модифікаторів є позитивний досвід використання відходів високополімерних з'єднань: відходи шин для вантажних автомобілів та ін.[168].

Серйозну зацікавленість представляє також побічний метал (ПМ), що утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату.

ПМ уявляє собою залізобуглецевий сплав наступного складу (мас. частка, %) [169]: 95,0-97,8 Fe; 0,35 – 2,10 C; 0,24-2,08 Si; 0,04-0,28 Mn; 0,16-1,10 Cr; 0,03-0,16 Ni; 0,12-0,35 S; 0,40-1,40 P. За характеристиками та показниками якості його відносять до скрапу для перероблення (вид 511, ДСТУ 4121-2002).

Внаслідок цілого ряду причин (технологічних та організаційних) цей матеріал не знаходить широкого вжитку. До технологічних відноситься нестабільний хімічний склад, високий вміст шкідливих домішок (фосфору та сірки), а також забруднення шлаком. До організаційних – негабаритний розмір та маса злитків (куски з середнім розміром 2700×1600×600 мм та масою до 4000 кг.

Багаточисленними дослідженнями встановлено [170...172], що даний ПМ можна з успіхом використовувати у якості компоненту шихти для отримання високоякісних чавунів, що використовують у металургійній

промисловості (для прокатних валків), автотракторній галузі (для блоків циліндрів дизельних двигунів) та інших галузях.

Для Запорізького (ЗТМК) та Березняковського (ВСМПО-АВИСМА) титаномagneсієвих комбінатів навіть була розроблена лігатура (ТУ 48-0513-88-87), а для умов ЗТМК і проект ділянки для розливки ПМ у чушки масою по 60 кг. Але внаслідок економічних та політичних процесів, що відбулися у 90-ті роки ХХ ст. цей проект не був реалізований в повній мірі.

Маються також більш давні спроби впровадження цього матеріалу іншими дослідниками [173, 174], що також не дали позитивних результатів внаслідок відсутності зацікавленості, застосування додаткового спеціального обладнання та інших причин.

Але у останні роки спостерігається поживлення інтересу до цього побічного металу внаслідок дефіцитності в Україні не тільки чушкових чавунів, а і металобрухту. Так були спроби виготовляти тіла, що мелють (шари, цильпеси) або використовувати у якості шихти для доменних та мартенівських печей. Але, на наш погляд, використання ПМ в цьому випадку не дуже доцільно, бо цінні елементи, що присутні у ньому втрачаються безповоротно. Більш раціонально використати ПМ при виробництві звичайних конструкційних чавунів без проведення десульфурзації та дефосфорації.

1.2.3 Вплив технологічних параметрів плавлення чавунів

Технологія плавки чавунів суттєво впливає на структуру чавунів [170].

Так у сучасному ливарному виробництві для плавки чавунів з різною формою графіту найчастіше використовують індукційні (промислової та підвищеної частоти) та дугові печі (на перемінному та постійному струмі).

Чавун, що виплавляють у індукційних печах, характеризується більшою схильністю до відбілювання. Це пояснюють не тільки більшою долею сталевого брухту у шихті і, відповідно, меншою долею структурно-вільного графіту, скільки суттєвою різницею домішкових елементів: азоту, водню, кисню, сірки, титану, хрому та ін. Кількість газів, особливо кисню, а також сірки у отриманому чавуні менше у декілька разів, що підвищує стійкість рідкого стану, величину переохолодження та інтервал кристалізації. Але такий чавун характеризується також підвищеними показниками міцності та герметичності, для забезпечення яких обов'язковою операцією є графітизуюче модифікування. Крім того, оскільки в індукційних печах плавка ведеться з так званим «холодним» шлаком, що практично не бере участь в фізико-хімічних реакціях, то управління хімічним складом розплаву та морфологією графіту проводиться шляхом використання чистої за шкідливими домішками шихти і точним додаванням легуючих матеріалів. [158, 175].

Дугові печі, де можливе протікання процесів рафінування та десульфурзації, найчастіше використовуються для отримання високоміцного чавуну. В останні роки з'явилася досить багата кількість публікацій, що присвячено питанням використання дугових сталеплавильних печей на постійного струму (ДСПСТ) та їх переваг в порівнянні з традиційними дуговими печами на перемінному струмі [176...178].

До переваг ДСПСТ відносять: меншу питому витрату електроенергії, забезпечення рівномірного теплового опромінення стін і склепіння, підвищення стійкості футеровки і зниження витрати вогнетривів, зниження угару заліза і легуючих елементів, зменшення кількості газів і пилу і можливість працювати без газоочищення, можливість перемішування розплаву і інші технологічні можливості. До недоліків ДСПСТ відносять: відмова від застосування кисню, водоохолоджуючих панелей, засобів інтенсифікації плавки за рахунок застосування газокисневих пальників і

вдування порошку містять вуглець матеріалів, сифонного випуску і роботи з «болотом», позапічної обробки розплаву.

Незалежно від типу застосовуваного струму (змінний чи постійний) дугового процес характеризується локальним перегрівом розплаву у довколишніх до електричної дузі (у верхній частині металевої ванни) області розплаву і локальним недогрівом віддалених від дуги (в нижній частині металевої ванни) області розплаву, а також низькими швидкостями перемішування металу через вертикальну різну скерованість градієнтів температур і щільності розплаву. Така специфіка дугового процесу плавки призводить до проблеми температурної і структурної макро і мікро неоднорідності ливарного чавунного розплаву [179]. Крім того під час дугової плавки треба ретельно слідкувати за вигоранням вуглецю, не допускати так званого «закипання» ванни [180].

Ці особливості необхідно обов'язково враховувати при розробці технологічних процесів виробництва виливків певної номенклатури.

1.3 Вплив технологічних параметрів виробництва чавунних виливків на їх структуру та властивості

Найбільш ефективними, дешевими та простими методами керування формоутворенням структури та графітної фази у чавунних виливках є модифікування та мікролегування, що дозволяє покращувати їх структуру, механічні, технологічні та експлуатаційні властивості [168, 181].

Під модифікуванням розуміють ряд технологічних методів впливу на розплав чавуну [182]: застосування модифікаторів 1 чи 2 роду або елементів з високою спорідненістю до сірки, кисню та ін. газів, термочасова обробка, вакуумування, застосування силового впливу (ультразвуку, вібрації, електричного або магнітного поля), обробка твердими металевими

порошками, змішуванням розплавів або прискоренням охолодження, використання «спадкових» дрібнозернистих структур та ін.

Стосовно чавунів, у відповідності з ефектом впливу на формування графітної фази, модифікування поділяють на графітизуюче, стабілізуюче, глобуляризуюче та деглобуляризуюче [181].

Крім того процес модифікування є майже єдиною можливістю отримати виливки з високоякісних сірих чавунів з дрібним пластинчастим графітом або синтетичних чавунів, високоміцних чавунів з кулястим та вермикулярним графітом, інтенсифікувати режими відпалу та структуроутворення ковкого чавуну [168].

1.3.1 Вплив модифікаторів на утворення графіту у чавунах

Всі добавки згідно [183] можна поділити з позицій взаємодії з розплавом на три групи: розчинні, тугоплавкі нерозчинні та добавки, що розкладаються.

До розчинних добавок відносять відомі модифікатори, що діють як графітизатори та сфероїдизатори. Графітизуючий ефект модифікування окремими елементами добре описано у класичній літературі [1, 4, 6, 8, 181, 184...189]. Але єдиної теорії, що пояснювала б усе різноманіття явищ та закономірностей процесу модифікування поки не існує.

Оцінку ефективності розчинних елементів проводять за різними критеріями: величиною електронегативності, донорно-акцепторної взаємодії, коефіцієнту графітизації, поверхневою активністю елементу тощо.

Нерозчинні модифікатори, що розглядаються як центри зародження кристалів первинної фази, повинні мати високу термодинамічну стійкість, температуру плавлення та металевий тип провідності [183].

В залежності від запропонованої теорії модифікування та ефективності елементів вибирають відповідний тип модифікатору. На сьогодні існує декілька сотень типів різноманітних модифікаторів, в результаті чого виникає серйозна проблема вибору економічного та оптимального модифікатору для застосування на практиці у певних виробничих умовах. Крім того суттєвим недоліком майже усіх модифікаторів для чавуну є вимога достатньо високої температури розплаву перед початком модифікування – вище 1360°C , що краще досягається при застосуванні електричної плавки та забезпеченні високої чистоти за шкідливими елементами [190].

Крім того, ефективність графітизуючих модифікаторів суттєво також залежить від евтектичності чавуну. Найбільший ефект спостерігається у доевтектичних чавунів, в порівнянні з евтектичними та заевтектичними чавунами [1, 191].

Підвищення ефективності модифікування чавунів досягають різними методами. Наприклад, застосовують складні багатокомпонентні модифікатори, по аналогії використання економнолегованих сплавів. Тобто дія декількох елементів на розплав чавуну більш довготривале та стабільне. Це пов'язують з меншим градієнтом концентрацій окремих елементів у розплаві чавуну, їх меншою інтенсифікацією дифузійних потоків в порівнянні з дією одного елемента, концентрація якого дорівнює або більше сумарної усіх компонентів [7].

Також використовують зустрічне модифікування [192...195], особливістю якого є одночасне використання елементів графітизаторів (феросиліцію, силікокальцію та ін), ПАЕ та антиграфітизаторів (висмут, телур, сурма та ін). Зустрічне модифікування має низьку чутливість до значних коливань хімічного складу чавуну, способу його плавки, пригнічує «спадковість» шихтових матеріалів.

Комплексні модифікатори, що мають синергетичний ефект, ще називають сумішевими, також успішно використовуються у практиці чавуноливарного виробництва [196...198].

Різновидом зустрічного модифікування є застосування так званих наномодифікаторів та ультрадисперсних модифікаторів [199...201].

Це пов'язано з відкриттям наноструктур у чавунах і сталях – фулеренів вуглецю. Ефективну дію таких модифікаторів на графітизацію пов'язують з впливом на поверхню розділу фулерен-розплав поверхнево-активних елементів Va та VIa підгруп [202].

Застосування модифікаторів з нанорозмірними структурами для покращення структури, а також комплексу фізико-механічних та експлуатаційних властивостей чавунних виливків викликає в останній час велику зацікавленість у дослідників [203, 204], хоча це і не набуло широкого розповсюдження в практиці ливарних цехів.

Як правило більшу ефективність мають комплексні нанорозмірні модифікатори, що містять не тільки вуглець, а і кремнієві з'єднання [205], бо використання тільки наночасток вуглецю не завжди приносить позитивний результат в аналогічних залізовуглецевим сплавах [206].

В деяких випадках модифікування чавунів може відігравати навіть негативну роль. Вважають, що модифікування феросиліцієм негативно впливає на довговічність чавунних виливниць, внаслідок подрібнення зерна, вкраплень графіту та погіршення теплопровідності [207].

Виливниці, як правило, виготовляють з евтектичного або заевтектичного чавунів і для них використовують так зване «пасивуюче модифікування» [207]. Його метою є не стільки графітизація, подрібнення зерна і графітної фази, а головним чином вирівнювання мікроструктури за товщиною та висотою стінки виливка. Таке модифікування відрізняється меншою кількістю модифікаторів та більш пізнім їх введенням – у ківш або ливникову чашу.

Взагалі підвищенню стійкості виливниць присвячено велика кількість літератури [208...213], а модифікування таких крупних чавунних виробів настільки складно та суперечливе за своєю природою, що до сьогодення не існує єдиної теорії, що пояснює процес покращення експлуатаційної

стійкості виливниць та механізм їх графітізуючого модифікування, тому це питання потребує додаткових досліджень.

Взагалі усі добавки для чавунів (що графітізують, стабілізують, сфероїдизують) можна поділити на дві основні групи: кремнієві (коли кремнію більше 15 %) та безкремнієві (коли кремній відсутній або його вміст менше 15 %). Деякі приклади цих модифікаторів наведено у табл. 1.1 [214].

Таблиця 1.1 – Модифікатори для чавунних виливків

Вид модифікаторів	Групи	
	кремнієві	без кремнію
Для графітізації	на основі Fe-Si, Si-Ca, Cu-Si, C-Si, Fe-Si-Ba, Si-Zr та ін.	на основі Cu, Al-Ba, Fe-Al-Zr та ін.
Для стабілізації	на основі Si-Mn, Fe-Si-Cr, Ni-Si-Cr та ін.	на основі Fe-Mn, Fe-Cr, Fe-B, Fe-Cr-B, та ін.
Для сфероїдизації	на основі Fe-Si-Mg, Fe-Si-Ca, Si-Ca-Mg, Si-Ni, Si-Ni-Fe, Ni-Si-Mg, Fe-Si-PЗМ та ін.	на основі Ni-Mg, Ni-Fe-Mg, Ni-Cr-Mg, Cu-Ni-Fe-Mg, PЗМ та ін.

Ефективність кремнієвих або модифікаторів без кремнію оцінюється дуже суперечливо, в залежності від способу внесення їх у розплав, технологічних умов виробництва чавунних виливків, їх маси та інших факторів. Така суперечливість може пояснюватися також недостатньою вивченістю впливу кремнію на процеси формування структури і графітної фази у чавунних виливках. Так, з розглянутих у п.1.1.3 гіпотез, слід відзначити ту, що допускає існування у розплаві чавуну частини вуглецю у вигляді макромолекул та аренових кілець, які пасивовані киснем, сіркою та іншими елементами і при кристалізації не набувають через те активності і не

можуть стати зародками графітної фази. Обробка розплавів сильними розкислювачами (кремнієм, алюмінієм, титаном ті ін.) зв'язує кисень, вивільняючи вуглець, сприяючи підвищенню його активності та утворенню зародків графіту, але механізм цієї дії залишається до кінця нез'ясованим. Наприклад, обробка доменного чавуну магнієм (що є сильнішим розкислювачем) навпаки приводить до кристалізації його за метастабільною діаграмою, в порівнянні з необробленим, що кристалізується за стабільною діаграмою Fe-C [7].

Тому для виробництва чавунних виливків з кулястим графітом краще використовувати комплексні кремнієво – магнієві модифікатори, бо використання модифікаторів без кремнію (Ni-Mg) приводить, як правило, до утворення половинчастих структур [138].

У системі Fe-Si-Mg утворюється силіцид магнію Mg_2Si [215] з найнижчою температурою плавлення близько 1078 °C у порівнянні з іншими компонентами лігатури – кремнієм та $FeSi_2$, що мають температуру плавлення 1414 та 1212 °C відповідно. [216]. Тобто занурення такої лігатури у перегрітий рідкий чавун (близько 1400 °C) викличе плавлення у першу чергу силіциду магнію, його інтенсивну дифузію у чавун та краще засвоєння для утворення кулястого графіту. Крім того у роботі відмічається про утворення легкоплавких фаз, що містять магній, Fe-Si-Mg и Fe-Si-Mg-O [217]. Але роль таких з'єднань у формуванні графітної фази недостатньо досліджено.

У системі Mg-O встановлено існування декількох оксидів магнію: MgO , MgO_2 , MgO_4 , Mg_2O . Відхилення від стехіометричного складу впливає на колір оксиду. Область гомогенності оксиду MgO_2 невідома, а оксид MgO_4 нестійкий при температурі вище 30 °C [218].

Про існування оксиду Mg_2O було відомо з робіт [219, 220]. Його утворення спостерігалось або при окисленні магнію з обмеженим доступом кисню при температурі близько 580 °C, або у запаяній ампулі при нагріванні суміші магнію з MgO [218].

Також Mg_2O знаходили у сталях при дослідженні грубих дефектів розшарування [114]. Вірогідно при модифікуванні чавунів магнієм можливо також утворення таких продуктів.

З'ясування механізму взаємодії компонентів чавуну у розплаві, умов та закономірностей утворення з'єднань кремнію і магнію з киснем при високих температурах і наступній кристалізації дозволять, на наш погляд, підвищити ефективність модифікування та рафінування чавунів та визначати необхідні технологічні параметри виробництва виливків.

1.3.2 Вплив позапічної обробки на структуру чавуну

Серед різних методів позапічної обробки чавунів слід відзначити вакуумування та електрошлакову обробку, як найбільш ефективні способи впливу на графітоутворення у чавунах.

Процеси плавки, витримки або розливання чавуну у вакуумі поки не знайшли широкого розповсюдження у практиці ливарних цехів, незважаючи на позитивний ефект такої обробки: зменшення вмісту газів і схильності до відбілювання, підвищення фізико-механічних властивостей, усунення негативних наслідків «спадковості» чавуну [221]. Особливу зацікавленість викликає можливість змінення при цьому морфології графітної фази з пластинчастої через вермикулярну до кулястої форми навіть без застосування спеціальних добавок [41].

Зміну морфології графітної фази пояснюють тим, що домішки, які присутні у чавунах промислової чистоти адсорбуються на базисних площинах графіту, пригнічують зростання кулястої форми вкраплень, чинять опір вигинанню його кристалів та змінюють природу аустеніту, крізь який графіт фізично не може зростати. Тому поява глобулей графіту може відбуватися тільки у чистих Fe-C-Si сплавах, а сфероїдизуючі елементи діють

виключно як очищувачі, видаляючи з розплаву шкідливі домішки, такі як сірку та кисень [8, 11, 19, 64].

Зниження вмісту сірки зменшує також критичну швидкість охолодження, при якій може утворитися кулястий графіт. Не потрібно вводити спеціальні добавки для утворення кулястого графіту, якщо вміст сірки нижче 11 ppm і дуже висока швидкість охолодження (40-100 К/хв). При вмісті сірки 78-98 ppm утворюється лише пластинчатий графіт, навіть при високій швидкості кристалізації 1000 К/хв [222]. Таким чином, підтверджено, що керуючи термічними та хімічним умовами твердіння чавуну можна отримати будь-яку бажану форму вкраплень графіту [223].

Але слід відзначити, що при високих швидкостях кристалізації і низькому вмісті сірки існує висока вірогідність утворення цементиту, а не зародків та вкраплень графіту. В той же час для досягнення високої компактності графіту при плавці у вакуумі необхідно забезпечити високий ступінь рафінування від шкідливих домішок, що може відбуватися протягом тривалого часу (навіть декілька діб).

Крім того при плавці у вакуумі різко зростає розкислювальна здатність вуглецю, що може викликати активне утворення газових бульбашок CO [175, 224]. Бурхливе виділення газових бульбашок сприяє інтенсивному перемішуванню металу, видаленню газів, вирівнюванню складу та температури металу. А гіпотеза про утворення кулястих включень графіту у бульбашках газу CO взагалі з'явилася однією з перших [23, 146, 225].

Для підтвердження механізму такої зміни морфології графітної фази необхідно проведення додаткових досліджень.

Прогресивним процесом покращення фізико-механічних та службових характеристик литих виробів є електрошлакове переплавлення (ЕШП) або електрошлакова обробка, яка дає можливість значно очистити метал від шкідливих домішок і газів та підвищити властивості. Крім того, електрошлакове наплавлення з успіхом використовується для отримання біметалевих заготовок або при відновлювально-ремонтних роботах у

металургії, ковальсько-штампувальному виробництві, автомобільному, нафтовому та енергетичному машинобудуванні [226...228].

Електрошлакове оброблення чавуну використовується значно рідше ніж сталі, але теж досить добре вивчено [90, 228, 229]. У цих роботах описані результати впливу електрошлакового оброблення на властивості чавунів. Покрашення властивостей пов'язують з очищенням металу від шкідливих домішок (фосфору, сірки та ін.) та газів, а також подрібненням структурних складових. Значно менше приділялося уваги зміні морфології графітної фази та можливості керування нею при електрошлаковому обробленні чи переплавленні.

Тому вивчення впливу електрошлакового переплавлення на морфологію графітної фази дозволить створити умови для керування нею з метою реалізації у максимальному ступені усіх позитивних властивостей чавунів.

Відомо досить велика кількість інших методів обробки розплавів для їх рафінування та гомогенізації [138, 230...234]: Хімічні (обробка синтетичними шлаками), механічні (перемішування, фільтрація, продування газами, обробка вібрацією і ультразвуком), теплові, барометричні (вакуумирование), електромагнітні (обробка електричним струмом і електромагнітними полями), в тому числі - активно досліджувані останнім часом високоенергетичні і імпульсні [235...237]. Однак більшість відомих методів або енерго та організаційно затратні, або вимагають спеціального додаткового обладнання при слабкій вивченості та перевірці на практиці [238].

1.3.3 Вплив технологічних особливостей кристалізації чавуну на утворення графітної фази

Серед інших факторів, здатних ефективно керувати структуроутворенням чавунів слід віднести швидкість охолодження та властивості ливарної форми. Застосування металевих форм замість піщаних або використання відцентрових сил для заповнення ливарної форми, суттєво змінює морфологію графітної фази, відбувається подрібнення вкраплень графіту, зміна їх форми або взагалі перехід на кристалізацію за метастабільною системою. Такі особливості необхідно враховувати при виборі хімічного складу чавуну для певного технологічного способу виробництва виливків. При цьому особливу роль відіграє кремній, відповідна закономірність впливу якого полягає у збільшенні його вмісту при зменшенні приведеної товщини виливка [1]. Забезпечення необхідного вмісту кремнію для певного ступеня графітізації від приведеної товщини згідно [1]:

$$\text{Si} + \lg R = \text{const}, \quad (1.9)$$

де R – приведена товщина виливка.

Наприклад, при зменшенні приведеної товщини виливка вдвічі для забезпечення однакового ступеня графітізації чавуну вміст кремнію треба збільшити на $0,3\%$ ($\lg 2 \approx 0,3$) [1].

Не менш впливовим фактором на структуру чавунних виливків, особливо тонкостінних, є технологія ливарної форми, тобто її матеріал та температура, розташування виливків у формі, підведення металу та ін. [1]. Ці чинники повинні забезпечити не тільки високі фізико-механічні властивості, а і однорідність структури виливків. Для цього ефективно застосувати

холодильники (зовнішні та внутрішні) [239], регульоване охолодження або спеціальні методи лиття, наприклад відцентрове.

У масовому виробництві поршневих кілець діаметром до 500 мм переважно використовують відцентровий спосіб лиття маслот, який забезпечує економічність процесу та дозволяє отримати достатньо високій рівень фізико-механічних властивостей [90].

Високоміцний чавун для поршневих кілець, як правило має евтектичний або заевтектичний склад (наприклад, ВЧ 500-2 згідно ДСТУ 3925-99). У зв'язку з компактною формою кулястих вкраплень графіту при відцентровому литті очікується їх полегшена сегрегація і концентрація у внутрішніх зонах [2]. Крім того, звичайно відцентрова сила буде вносити певні особливості у зародження та формування графітних кулястих вкраплень. Слід відзначити, що відомості про вплив відцентрових сил на утворення графіту різної форми у чавунах досить обмежені у науковій літературі [240, 241].

Регульоване охолодження, що також є перспективним напрямком, регулювання структури виливків, дозволяє іноді відмовитися від термічної обробки. Так гаряче вибивання при температурах 1000...700 °С, технологічна можливість якого з'явилася у сучасному ливарному виробництві (наприклад, при використанні вакуумно-плівкових форм) і перенесення виливків у термостати дозволяє уповільнювати швидкість охолодження та усувати відбілювання у чавунах, які схильні до нього [242].

1.3.4 Вплив термічної обробки на структуру чавунів

Графітна фаза може утворюватися не тільки з рідкого стану, а і у твердому стані шляхом термічної обробки – відпалу білого або половинчатого чавуну. Суттєву роль при цьому відіграють дифузійні

процеси, насамперед вуглецю. Режим відпалу білого чавуну і його хімічний склад обумовлюють формування певної форми вкраплень графіту та металевої матриці у ковких чавунах [1, 243].

У сірих і високоміцних чавунах термічна обробка змінює тільки структуру металевої матриці і майже не впливає на форму графітових вкраплень. Змінити можливо тільки ступінь графітизації, варіюючи кількістю зв'язаного вуглецю[128].

При виробництві виливків з сірого чавуну з пластинчатим графітом термічну обробку використовують, головним чином, для зняття внутрішніх напружень та забезпечення мінімальних деформацій при експлуатації, а також для покращення здатності до обробки різанням, а в окремих випадках для усунення відбілювання. Для цього використовують відпал: низькотемпературний (для зняття напружень) або високотемпературний (для графітизації). Для покращення зносостійкості використовують гартування (гартування з відпуском) або нормалізацію. При чому температура нагрівання визначається критичними точками, які у свою чергу залежать від хімічного складу чавуну, і насамперед, від вмісту кремнію [128].

Для виливків з високоміцного чавуну з кулястим графітом термічна обробка використовується для тих же цілей, як і для сірих чавунів, і додатково для підвищення фізико-механічних властивостей деталей [1, 128].

З точки зору кристалізаційних процесів термічну обробку можна поділити на дві групи [1]:

- процеси відпалу та відпуску, що супроводжуються графітизацією, гомогенізацією, коалесценцією, розпадом аустеніту, а також при яких нестабільні фази перетворюються у більш стабільні;
- процеси нормалізації та гартування, що приводять до утворення менш стабільних фаз, зменшують ступінь графітизації, сприяють утворенню пересичених розчинів та більш дисперсних фаз.

До особливої групи слід віднести ізотермічне гартування з метою отримання бейнітних та аустоферитних високоміцних чавунів, до виробництва

яких в останній час спостерігається підвищена увага. Це пояснюється високим комплексом фізико-механічних властивостей таких чавунів, що переважають властивості інших конструкційних матеріалів (сталей та легованих чавунів) та замінюють їх в механізмах і машинах [244...249].

Для одержання аустоферитного чавуну (ADI – Austempered Ductile Iron) виливки з перлітного високоміцного чавуну витримують при температурі біля 920 °C з наступним гартуванням у соляній ванні з температурою приблизно 350 °C. У цій ванні виливки витримуються певний час з метою утворення аустеніту та фериту голчатої форми. Такий чавун характеризується високою міцністю на розтяг (800...1600 Н/мм²) при високій пластичності (відносне подовження складає 1,0...10,0 %) і характеризується високим опором до зношування. Підвищені пластичні властивості чавуну забезпечуються кількістю залишкового аустеніту, величина якого залежить від вмісту кремнію. Оптимальні властивості аустоферитного чавуну забезпечуються при наступному вмісті хімічних елементів (мас. частка, %): 3,4...3,7 C; 2,4...2,6 Si; 0,25...0,35 Mn; 0,4...1,0 Cu; 1,5...2,0 Ni; 0,2...0,5 Mo. [42].

Таким чином у літературному огляді вивчено підходи до вирішення завдань управління структурою та графітною фазою у чавунних виливках з метою забезпечення необхідного рівня їх властивостей. Проблема керування структурою та графітовою фазою у чавунах залишається актуальною на даний час за багатьох причин. По-перше, в чавунах сильно проявляються так звані «спадкові» властивості від шихтових матеріалів. По-друге, завдання розробки єдиної теорії формоутворення графіту є до теперішнього часу повністю не вирішеною внаслідок відсутності чіткого уявлення про зародкову фазу, гетерогенність чи гомогенність утворення графіту. По-третє, багатофакторність впливу на процеси графітизації, які майже не можливо розглядати окремо. Як наслідок, відсутність єдиної теорії кристалізації графіту у чавуні не дозволяє пояснити усе різноманіття морфології графітної фази. Виходячи з аналізу досліджень, проведених в даних напрямках, вирішення означених завдань слід шукати шляхом вивчення фізико-хімічних

умов формоутворення графітної фази, аналізу утворення високотемпературних сполук при взаємодії активних елементів з газовою фазою та їх впливу на процеси структуроутворення чавунних виливків.

Виходячи з цього сформульовано мету та задачі досліджень.

1.4 Мета та задачі дослідження

Мета дисертаційної роботи полягала у розвитку теоретичних основ керованого впливу технологічних параметрів лиття на структуру виливків з сірих чавунів, включаючи розподілення, розміри та форму графітних вкраплень та інших фаз, для покращення властивостей відповідно вимогам їх застосування.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні завдання:

1. Встановити вплив субоксидних сполук, що утворюються під час плавки, кристалізації та охолодження чавунів, у формуванні їх структури і, зокрема у зародженні та зростанні графітних вкраплень у чавунних виливках.
2. Провести порівняльний аналіз будови графіту, що виділяється у рідкому та твердому стані чавуну, в тому числі, що утворюється у порах та усадкових раковинах.
3. Визначити вплив технологічних параметрів виробництва чавунних виливків, що сприяють зміні фізико-хімічних реакцій під час їх кристалізації та охолодження у ливарній формі на особливості утворення графітних вкраплень.
4. Дослідити вплив рафінування, вакуумування та електрошлакового переплавлення чавуну на форму та розміри графітних вкраплень.

5. Проаналізувати вплив сірки та кисню на утворення вкраплень графіту у чавунних виливках.

6. Оптимізувати технологічні параметри виробництва чавунних виливків (хімічний склад, умови плавки, заливки тощо) для забезпечення в них потрібної структури та необхідного рівня властивостей.

7. Використати одержані результати для розвитку наукових основ чавуноливарного виробництва у промисловості та у навчальному процесі.

1.5 Висновки

1. На основі аналізу науково-технічної літератури показано, що дослідження, спрямовані на розвиток теоретичних основ впливу технологічних факторів на структуру та властивості чавунних виливків є актуальними.

2. Незважаючи на багаточисельність гіпотез та позицій, з яких розглядаються вірогідні механізми утворення зародків графіту у чавунах, не викликає серйозних заперечень та неодноразово доводилось позитивна дія різних дефектів щільності металу на графітоутворення.

Тобто графітна фаза формується на різних відкритих поверхнях або заповнює наданий їй об'єм, а не долає опір розплаву або твердих структурних складових. Такий процес не суперечить термодинамічним законам, тобто наявність у рідких та твердих залізовуглецевих сплавах різних нещільностей металу збільшує енергію Гіббса і її можна зменшити покриваючи вільну поверхню плівкою графіту. Тобто також відзначається важлива роль у формоутворенні графітної фази поверхнево-активних елементів, що змінюють міжфазну енергію. Не відкидається також можливість утворення графітових вкраплень у чавунах на неметалевих вкрапленнях, що утворюються при розкисленні або десульфурзації розплаву.

3. Вивчено підходи до вирішення завдань управління морфологією графітної фази у чавунах з метою забезпечення у виробках необхідного рівня властивостей.

4. Проблема керування графітовою фазою у чавунах залишається актуальною на даний час за багатьох причин. По-перше, в чавунах сильно проявляються так звані «спадкові» властивості від шихтових матеріалів. По-друге, завдання розробки єдиної теорії формоутворення графіту є до теперішнього часу повністю не вирішеною внаслідок відсутності чіткого уявлення про зародкову фазу, гетерогенність чи гомогенність утворення графіту. По-третє, багатофакторність впливу на процеси графітизації, які майже не можливо розглядати окремо. Як наслідок, відсутність єдиної теорії кристалізації графіту у чавуні не дозволяє пояснити усе різноманіття морфології графітної фази. Виходячи з аналізу досліджень, проведених в даних напрямках, напрошується природний шлях вирішення означених завдань.

5. Вивчення фізико-хімічних умов формоутворення графітної фази, аналіз утворення високотемпературних з'єднань при взаємодії активних елементів з газовою фазою та вплив їх на процеси графітизації буде сприяти рішенням визначених питань.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти і матеріали досліджень

Об'єктом дослідження був процес виробництва чавунних виливків з різною формою вкраплень графіту.

Матеріалом для досліджень було обрано сірі, високоміцні, ковкі та інші чавуни з широким спектром морфології графітної фази. Також додатково використовували вуглецеві та леговані сталі: електротехнічні (ЕЗ), економнолеговані (25ХГСА), леговані (ШХ-15) та ін.

2.2 Проведення дослідних плавок

У лабораторних умовах отримували спеціальні чавуни, використовуючи широкий спектр можливих шихтових матеріалів, плавильних агрегатів та обробок чавуну. У виробничих умовах чавуни виплавляли у вагранках (продуктивністю до 10 т/год), електродугових (ДСП-1,5; ДСП-6) та індукційних (ІЧТ-1; ІЧТ-2,5; ІЧТ-6) печах.

Дослідні плавки проводили в ливарній лабораторії Національного університету «Запорізька політехніка» в індукційних печах місткістю від 10 до 60 кг з основною та кислою футерівками.

В якості шихтових матеріалів використовували ливарні чушкові чавуни марок ЛЗ...Л6, класу А, Б, груп I, II, категорії 1, 2 ДСТУ 3132 (ГОСТ 4832), переробні чушкові чавуни марок ПЛ1, ПЛ2 класу А, Б, груп I, II, категорії 1,

2 ДСТУ 3133 (ГОСТ 805) сталевий брукхт (ДСТУ 4121, ст.3, ГОСТ 380), стандартні феросплави (феросиліцій марок ФС45...ФС75 ДСТУ 4127, ГОСТ 1415, феромарганець марок ФМн70...ФМн88 ДСТУ 3547, ГОСТ 4755 та ін.), побічний метал (ПМ), що утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату. Для отримання кулястого графіту застосовували нікель-магнієву лігатуру (15 % Mg, 0,6 % Се), що попередньо виготовляли з електролітичного нікелю (марок Н-0...Н-2 ГОСТ 849), первинного магнію (марок Мг 96...Мг98 ГОСТ 804) та фероцерію (МС 50Ж6 ТУ-48-4-280) під барієвим флюсом (ТУ 1714-462-05785388). Також випробували спеціальну дослідну лігатуру з відходів магнієвих сплавів (МЛ10 ДСТУ ISO 16220:2008, ГОСТ 2856) із вмістом елементів – деглобуляризаторів (цирконію, неодиму та ін.) для отримання вермикулярного графіту. Для графітизуючого модифікування використовували низку добавок: феросиліцій ФС75, феросилікобарій ФС65Ba4, ФС65Ba17, МК-21Г та ін.

В якості шихтових матеріалів підвищеної чистоти для отримання синтетичного чавуну використовували малозольний тигельний графіт та спеціально підготовлені металеві брикети у вигляді циліндрів, діаметром 30 мм та висотою 20 мм. Такі брикети отримували на пресі ПГ-100 з порошку заліза (ПЖР 3.200.28, ГОСТ 9849).

Плавку синтетичного чавуну проводили у відкритих індукційних печах та у високочастотній індукційній вакуумній печі ОКБ-869 в алундових тиглях, діаметром 35 мм та висотою 100 мм.

Базовий хімічний склад сплаву для отримання синтетичного чавуну (мас. частка, %): 0,05 С; 0,05 Si; 0,04 Mn; 0,012 P; 0,005 S. Вміст вуглецю змінювали з 0,05 до 5,0 % за допомогою додавання малозольного графіту (фракції 0,1...1,0 мм) з метою отримання доевтектичного (3,5 %С), евтектичного (4,3 %С) та заевтектичного (5 % С) чавунів. Після розплавлення шихти і досягнення металом температури 1450 °С сплави утримувалися 5 хвилин та за допомогою спеціального механізму графітовий блок виводився

із зони індуктора і охолоджувався разом з алундовими тиглями під вакуумом до кімнатної температури. Залишковий тиск складав $2 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. (2,67 Па). Швидкість охолодження зразків складала близько 50 °С/хв. Після повного охолодження затверділи зразки сплавів вилучали з тиглів та піддавали дослідженню.

Електрошлакове переплавлення здійснювали на установці А550У-02 в мідному кристалізаторі діаметром 100 мм під стандартними (АНФ-29 та ін.) та спеціальними [250] флюсами. Попередньо у індукційній печі ІСТ-0,060 виплавляли сірі та високоміцні чавуни, які заливали у графітові виливниці з внутрішнім діаметром 60 мм для отримання циліндричних заготовок під штанги для ЕШП. Підготовлені заготовки кріпили до сталевих штанг за допомогою шпильок та зварювання.

2.3 Контроль хімічного складу

Проби для хімічного та спектрального аналізів чавуну відливали у стрижневі форми згідно ГОСТ 7565 . Проби для газового аналізу відбирали за допомогою кварцових трубок безпосередньо з плавильного тигля або ковша. Вміст хімічних елементів в чавунах, визначали з використанням спектрального, хімічного, кулонометричного та інших методів (“SPEKTROMAS” та ін.).

Газовий аналіз проводився на ексхалографі «Бальцерс» методом вакуум-плавлення, а також на установках Лесо в атмосфері інертних газів.

Мікрорентгеноспектральний аналіз проводили за допомогою електронних растрових мікроскопів SUPRA 40 WDS (Carl Zeiss) та JSM-6360 з приставками INCA 350 Oxford Instrumentals та JED 2300 відповідно, а також на РЕМ 106.

2.4 Металографічні дослідження

Відбір проб та виготовлення зразків чавуну для металографічних досліджень здійснювали згідно ГОСТ 3443. Розміри і перерізи зразків відповідали умовам кристалізації виливків.

Металографічний аналіз зразків з чавуну та сталі проводили з використанням оптичних мікроскопів МІМ-7, «ZEISS. Epityp-2», Axiovert 200 M (Carl Zeiss), високотемпературного мікроскопа АЛА-ТОО ИМАШ 20-75. та електронних мікроскопів SUPRA 40 WDS (Carl Zeiss), JSM-6360 та PEM-106.

Графітову фазу оцінювали порівняльним методом згідно еталонних зображень (ГОСТ 3443, ISO 945) та за геометричними параметрами. Для цього використовували програмно-апаратний комплекс (ПАК) «ВидеоТест. Структура 5.0», прикладні програми типу Image Pro та ін.

Геометричні параметри кулястих графітових вкраплень оцінювали за 20 найменуваннями, визначення яких наведено у табл.2.1.

Крім того застосовували безрозмірні характеристики, які дали змогу оцінювати тільки форму вкраплень та не враховувати власне їх розміри: фрактальну розмірність лінії, що огинає графітове вкраплення (Fractal Dimension), аспект (Aspect) та кулястість (Roundness) з програми Image Pro:

- аспект - співвідношення між великою та малою осями еліпсу;
- кулястість – розрахункова величина

$$K = \frac{P^2}{4\pi S}, \quad (2.1)$$

де P – периметр вкраплення графіту;

S – площа вкраплення графіту;

Таблиця 2.1 – Параметри, за якими оцінювали кулястий графіт згідно ПАК «ВидеоТест. Структура 5.0»

Параметр	Визначення параметру
1 Площа, мкм^2	Площа вкраплень графіту
2 Внутрішня площа, мкм^2	Сумарна площа внутрішніх порожнин у вкрапленнях
3 Периметр, мкм	Сумарний периметр вкраплень та внутрішніх порожнин
4 Мінімальний діаметр Фере, мкм	Мінімальне, максимальне та середнє значення проекції вкраплення у різних напрямках через кожні 15° за віссю X
5 Максимальний діаметр Фере, мкм	
6 Середній діаметр Фере, мкм	
7 Еквівалентний діаметр, мкм	Діаметр (D) круга, еквівалентного за площею (A) вкрапленню, що вимірюють: $D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$
8 Довжина, мкм	Максимальний габаритний розмір вкраплення
9 Ширина, мкм	Максимальний розмір вкраплення, виміряний перпендикулярно його довжині
10 Розмір за X, мкм	Довжина проекції вкраплення на вісь X
11 Розмір за Y, мкм	Довжина проекції вкраплення на вісь Y
12 Середня хорда, мкм	Середнє значення довжин усіх хорд, що перерізають вкраплення паралельно вісі X
13 Подовженість, відносна одиниця	Відношення довжини до ширини включення
14 Середній розмір, мкм	Півсума довжини та ширини включення
15 Фактор круга, відносна одиниця	Характеризує близькість форми до круга: $F_K = \frac{4A}{P^2},$ де A – площа, P – зовнішній периметр вкраплення
16 Фактор еліпсу, відносна одиниця	$F_K = \frac{A}{ab\pi},$ де a, b – вісі еліпсу, що описаний навколо
17 Округлість, відносна одиниця	Відношення площі (A) вкраплення до площі круга з максимальним діаметром Фере (f)
18 Зовнішній периметр, мкм	Периметр вкраплення (без врахування внутрішніх пустот)
19 Коефіцієнт форми	Відношення площі вкраплення до квадрату периметру
20 Зрізаність, відносна одиниця	Шорсткість поверхні вкраплення

- фрактальна розмірність – розмірність Мінковського або груба розмірність обмеженої множини в метричному просторі, що дорівнює [32]:

$$D = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\varepsilon)}{-\log \varepsilon}, \quad (2.2)$$

де $N(\varepsilon)$ – мінімальне число множин діаметру, якими можна покрити цю множину.

Для одночасного визначення кількості, форми та розмірів графіту використовувалася також безрозмірна інтегральна величина – індекс графіту [251]:

$$J_G = \frac{\sum l_i}{L}, \quad (2.3)$$

де – $\sum l_i$ – сума максимальних розмірів включень графіту, що потрапили у перехрестя окуляру, мм;

L – довжина підрахунку (довільної січної), що складала не менш 120, 90 та 45 мм відповідно для чавунів з пластинчатою, вермикулярною та кулястою формою графіту.

Визначення індексу графіту проводили на оптичних мікроскопах МІМ-7, Axiovert 200 M (Carl Zeiss) при 100-кратному збільшенні. Для цього підраховували максимальний розмір графітового вкраплення, що потрапило у перехрестя окуляру і заносили його у відповідну розмірну групу, а потім визначали сумарну довжину усіх вкраплень графіту. Такий підрахунок проводили на певній довжині підрахунку (L).

Структуру металевої матриці чавунів визначали після обробки шліфів 4 % - ним спиртовим розчином азотної кислоти.

2.5 Петрографічний метод аналізу

Петрографічні дослідження виконували у віддзеркаленому світлі на мікроскопі МБІ-6 при збільшеннях 90...1900. Вивчали морфологію (форму, розмір, мікроструктуру, рельєф, колір, віддзеркалену здатність, структури розпаду, топографію - розподіл у металі – на шліфі та інші властивості) графітових та неметалевих вкраплень. Екстрагування вкраплень кулястого графіту та інших неметалевих вкраплень з поверхні шліфа здійснювали за допомогою препараторської голки під стереоскопічним мікроскопом МБС-2 [114, 127]. Оптичні властивості виділених вкраплень визначали з використанням стандартних наборів імерсійних препаратів на кристалооптичному мікроскопі МІН-8 при збільшеннях 100 – 1000. Додатково також використані результати, отримані на мас-спектрометрі МІ-1309 та на мікрозонді MS - 46 «Самеса».

Вивчали кристалографічні форми (кубічну, октаедричну, гексагональну, голчату, плівкову та ін., що свідчать про умови утворення); мікроструктури утворених фаз, структури розпаду, структури поєднання, зміни валентностей, забарвлення, прозорості і відповідно величини оптичної константи $N_q - N_p$ – для анізотропних та N – для ізотропних з точністю до $\pm 0,001$ од., визначали фази змінного нестехіометричного складу, перетворення низькотемпературного карбіду SiC у високотемпературну форму і заміну графіту (в пластинах графіту) карбідом кремнію та багато інших перетворень з утворенням нових фаз з новими фізико-хімічними та оптичними властивостями, що їм притаманні. Використовували також довідкові дані про системи, з'єднання, кристалічні структури, типи, температури фазових перетворень, взаємної розчинності компонентів та інші їх зміни при температурах [114, 127, 218].

2.6 Визначення фізичних та ливарних властивостей чавунів

Технологічні зразки для визначення фізичних та ливарних властивостей отримували у вогких та сухих ливарних формах з врахуванням результатів власних досліджень [252]. Ливарні форми виготовлялися з піщано-глиняних та піщано-рідкоскляних сумішей, склад яких наведено у табл. 2.2, 2.3.

Таблиця 2.2 – Склад піщано-глиняної формувальної суміші

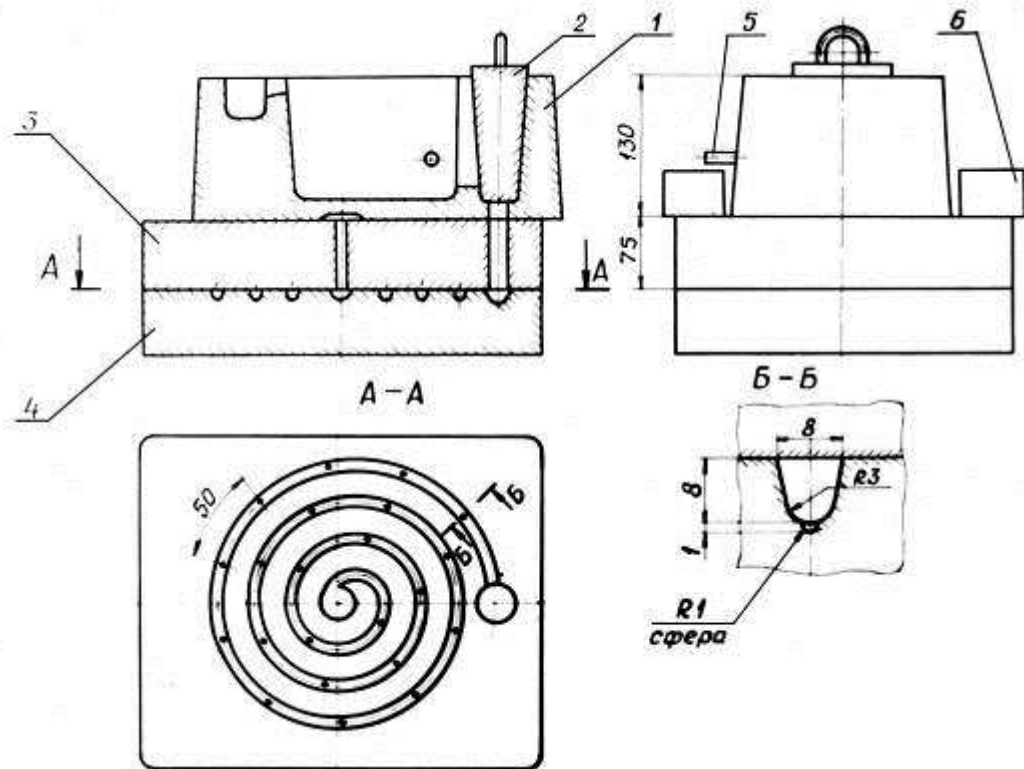
Компонент	Нормативний документ	Марка	Вміст у суміші, %
Пісок кварцовий	ГОСТ 2138-91	2К ₁ О ₃ 02	85
Глина формувальна	ГОСТ 3226-93	П1	15
Вода	-	-	5

Таблиця 2.3 – Склад піщано-рідкоскляної формувальної суміші

Компонент	Нормативний документ	Марка	Вміст у суміші, %
Пісок кварцовий	ГОСТ 2138-91	2К ₁ О ₃ 02	96
Рідке скло, модуль М=2,3; щільність $\rho=1,35 \text{ г/см}^3$	ГОСТ 13078-81	А	6
Деструктор	ТУ	СК-3у	4

Примітка. Деструктор СК-3у введений для покращення вибивання суміші [253].

Ливарні властивості чавуну вивчали відповідно до методик, викладених у роботі [254]. Рідкоплинність чавуну вимірювали за спіраллю Кері згідно ГОСТ16438-70 (рис.2.1).



- 1 – литникова чаша;
- 2 – пробка;
- 3, 4 – півформи верху та низу відповідно;
- 5 – термopара;
- 6 – вантаж

Рисунок 2.1 – Вдосконалена ливарна форма
для визначення рідкоплинності [255]

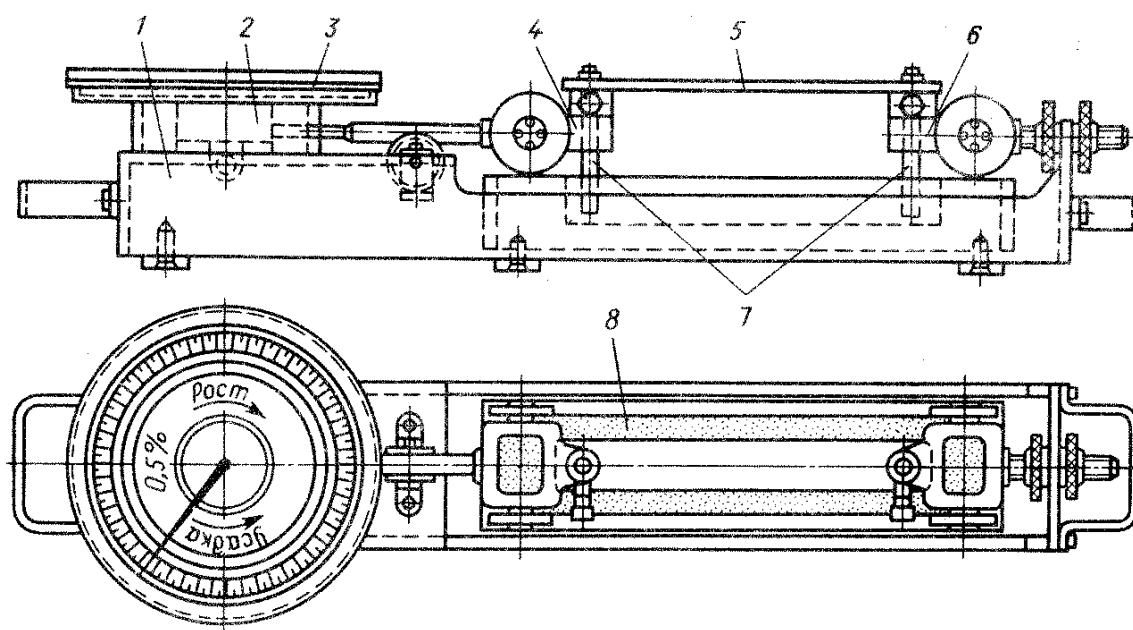
Мірою рідкоплинності була довжина шляху, по якому проходить рідкий метал в каналі технологічної проби постійного перетину 50 мм². Спеціальна конструкція ливникової чаші забезпечувала заливку форм при постійному феростатичному напорі [255]. Середнє значення рідкоплинності визначалося за результатами заливки трьох технологічних проб.

Для визначення усадки використовували прилад І. Ф. Большакова [254]. Величину етапів усадки визначали за показом ходу штоку індикатора:

$$\varepsilon_{\text{лін}} = \frac{l_{\text{поч}} - l_{\text{кін}}}{l_{\text{поч}}} \cdot 100\% = \frac{\Delta l}{200} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де Δl – значення за індикатором, мм;

$l_{\text{поч}}$ и $l_{\text{кін}}$ – довжина зразка на початку і наприкінці охолодження відповідно, мм.



- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1 – металевий каркас; | 2 – індикаторна головка; |
| 3 – циферблат; | 4 – рухома каретка; |
| 5 – планка; | 6 – нерухома каретка; |
| 7 – шпильки; | 8 – ливарна форма. |

Рисунок 2.2 – Схема прибору І.Ф. Большакова [254]

Для вимірювання температури рідкого металу, побудові кривих твердіння та охолодження чавунів використовували вольфрам – ренієву та платино – платинородієву термопари, підключених до цифрового вольтметра Ф4214 та потенціометру КСП-4.

Схильність графітизованих чавунів до кристалізації за метастабільною системою (відбілювання) та макроструктуру зламу визначали за допомогою клинових проб, що заливали у сухі піщані форми. Розміри клина відповідали середній товщині виливків згідно табл. 2.4.

Таблиця 2.4 – Розміри клина залежності від середньої товщини виливків [256]

Середня товщина стінок вилівка, мм	Розміри клина, мм	
	висота, Н	основа, Т
до 20	50	25
20-30	70	35
30-50	100	50

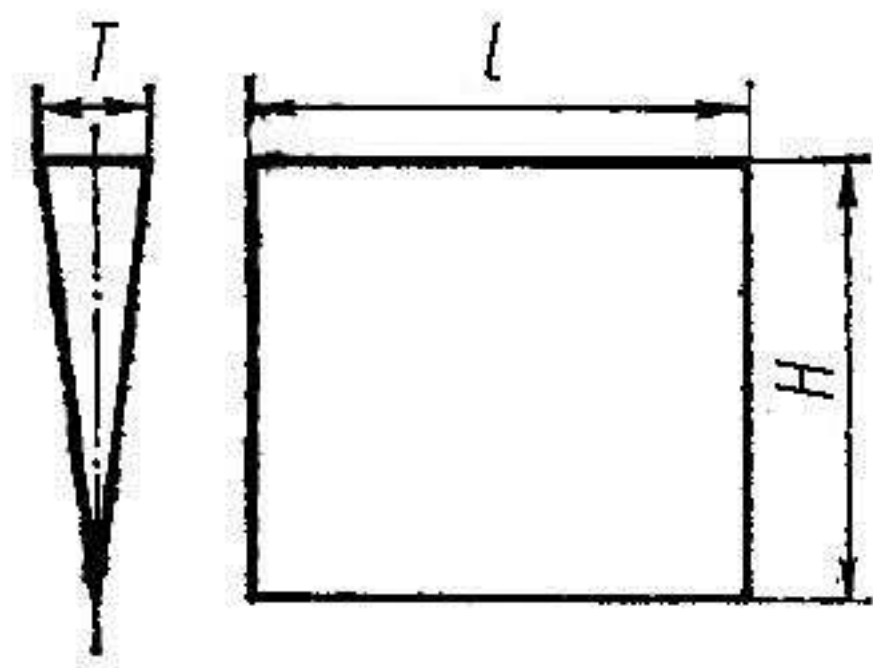
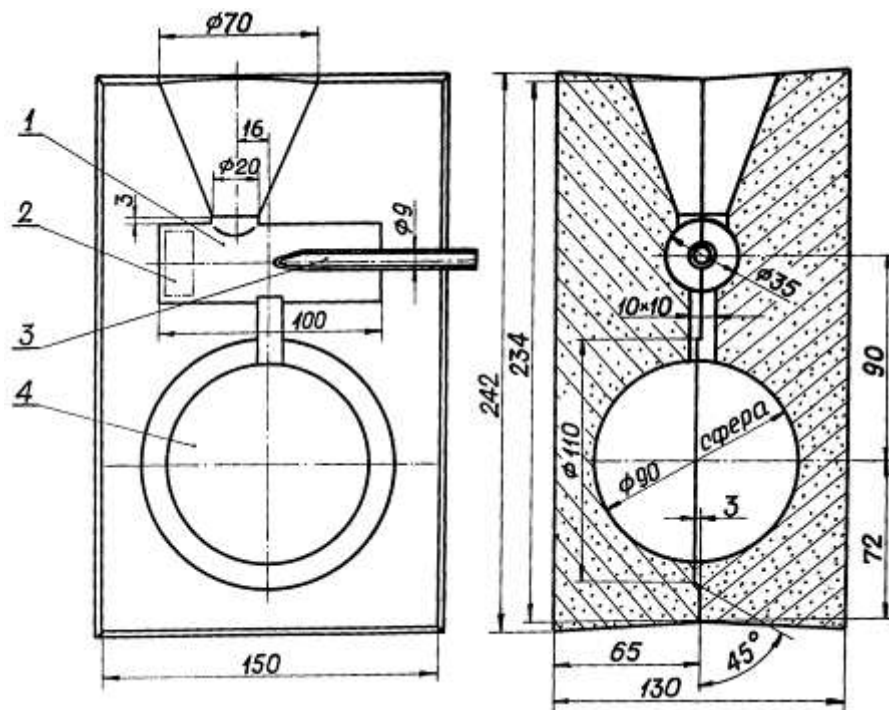


Рисунок 2.3 – Клинова проба для вимірювання відбілювання

Об'єм усадкових пор визначали за допомоги комплексної технологічної проби (рис. 2.4) згідно методики роботи [252].



- 1 – циліндрична (щільна) частина проби для отримання темплету та вимірювання температури;
- 2 – місце вирізання темплету для визначення щільності чавуну;
- 3 – термопара;
- 4 – сферична частина проби для вимірювання об'єму усадкових раковин

Рисунок 2.4 – Комплексна технологічна проба для визначення об'єму усадкових пор [252]

Сумарний об'єм усадкової раковини (ΣV_p) визначали за формулою:

$$\Sigma V_p = V_{к.р.} + V_{р.п.}, \quad (2.4)$$

де $V_{к.р.}$ – відносний об'єм концентрованої усадкової раковини, %;

$V_{p.n.}$ – відносний об'єм розсіяних пор, %.

Об'єм концентрованої раковини визначався за наступною формулою:

$$V_{к.р.} = \frac{V_{к.р.}^*}{V_{к.р.}^* - V_{к.}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де $V_{к.р.}^*$ – абсолютний об'єм концентрованої раковини, см^3 ;

$V_{к.}$ – середній об'єм кулі, см^3 .

$$V_{к.} = \frac{P_{ш} - P_{ж.}}{\gamma_{ж.}}, \quad (2.6)$$

де $P_{ш}$ и $P_{ж.}$ – маса кулі на повітрі та у воді відповідно, г;

$\gamma_{ж.}$ – щільність води при температурі дослідження, г/см^3 .

Абсолютний об'єм концентрованої усадкової раковини знаходять шляхом заливки дистильованої води з мірної бюретки у відкриту порожнину раковини у сферичній пробі. Зважування сферичного кулі – зразка виконували з точністю до 10^{-2} г.

Об'єм розсіяних пор знаходили за формулою:

$$V_{p.n.} = \left(1 - \frac{\gamma_{к.}}{\gamma_{л.}}\right) \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

де $\gamma_{л.}$ и $\gamma_{к.}$ – щільність металу та середня щільність кулі-зразка відповідно, г/см^3 .

$$\gamma_{к.} = \frac{P_{ш} \cdot (\gamma_{ж.} - \gamma_{в.})}{P_{ш} - P_{ж.}} + \gamma_{в.}, \quad (2.8)$$

де γ_v – щільність води при температурі дослідів, г/см^3 .

Темплети для визначення щільності, розмірами $7 \times 8 \times 15$ мм, вирізали із щільної циліндричної частини проби. Фізичну щільність чавуну визначали методом гідростатичного зважування темплетів на аналітичних вагах з точністю до 10^{-4} г.

Міжфазні поверхневі властивості графіт – розплав досліджували в атмосфері аргону методом лежачої краплі на установці, розробленій в Національному університеті «Запорізька політехніка» [257]. Для цього циліндричної проби висотою та діаметром $7,3 \pm 0,1$ мм розташовували на горизонтальній графітній підкладці та розплавляли за допомогою індуктора в атмосфері аргону, фіксуючи при цьому збільшене зображення краплі на фотографії. Потім за зображенням проекції вимірювали геометричні параметри краплі і знаходили крайовий кут змочування та поверхневий натяг.

2.7 Випробування механічних властивостей

Відбір проб та виготовлення зразків для механічних випробувань чавуну для виливків здійснювали згідно ГОСТ 24648, 27208. Зразки для випробувань механічних характеристик (міцність, відносне подовження та ін.) чавунних виливків відповідали СОУ МПП 77.140.80-311:2009, ДСТУ 3925 – 99, 3926 – 99.

Вимірювання твердості чавунів по Брінелю та Роквеллу проводили згідно ГОСТ 9012, 9013 відповідно. Мікротвердість визначали згідно ГОСТ 9450 на приборі ПМТ 3 та аналізаторі “EPIQUANT”.

2.8 Математична обробка експериментальних даних

Математичну обробку експериментальних даних здійснювали із використанням методів кореляційного та регресивного аналізу за допомогою сучасних засобів обчислювальної техніки застосовуючи стандартні та спеціально розроблені прикладні програми.

При вирішенні поставлених завдань використовували також методи математичного планування експериментів, що дозволило при відносно малій кількості дослідів отримати достовірну математичну модель певних процесів та встановити критерії оптимальності факторів.

Результатами експериментів були залежності між дослідними характеристиками у вигляді функціонального зв'язку:

$$Y=f(x_1, x_2, x_3, \dots x_m), \quad (2.9)$$

де Y – якісний показник;

$x_1, x_2, x_3, \dots x_m$ – параметр процесу – фактор, що досліджується.

Математичне планування експерименту проводили з використанням планів повного та дробового факторного експериментів відповідно:

$$N=2^m \text{ та } N=2^{m-p}, \quad (2.10)$$

де N – кількість дослідів;

m – кількість незалежних змінних;

p – число лінійних ефектів, що прирівняні до ефектів взаємодії.

Інтервали варіювання змінних вибирали виходячи з умов експерименту на основі апріорної інформації за літературними даними та раніше виконаних

досліджень. Детальний статистичний аналіз залежностей отриманих методами активного планування експериментів проводився відповідно до стандартних методик [258]. Перевірка відтворюваності проводили на основі аналізу однорідності построків дисперсій за критерієм Кохрена:

$$G_P = \frac{S_{u \max}^2}{\sum_{u=1}^n S_u^2} \leq G_T(0,05; f_n; f_y), \quad (2.11)$$

де $S_{u \max}^2$ – максимальна з дисперсій у строках плану;

S_u^2 – построків дисперсії, що характеризують розсіювання паралельних дослідів;

$$S_u^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_{ui} - \bar{y}_u)^2}{m-1}, \quad (2.12)$$

де n – кількість дослідів у плані;

m – кількість паралельних дослідів;

$G_T(0,05; f_n; f_y)$ – табличне значення критерію Кохрена при 5%-ому рівні значущості;

f_n – кількість ступенів волі, що дорівнює кількості незалежних оцінок дисперсії; $f_n = n$;

f_y – кількість ступенів волі кожної оцінки, $f_y = m-1$;

y_{ui} – поточне значення функції відгуку у i – досліді у – строки плану;

$\bar{y}_u$ – середнє значення функції відгуку в u – строчці плану

При підтвердженні гіпотези про однорідність дисперсій визначалися коефіцієнти регресії:

$$b_0 = \frac{\sum_{u=1}^n \overline{y_u}}{n}, \quad (2.13)$$

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^n X_{ui} \overline{y_u}}{n}, \quad (2.14)$$

де X_{ui} – величина параметру у кодованих одиниця у u – строці;

Переказ параметру з натуральних у кодовані одиниці відбувається за формулою:

$$X_{ui} = \frac{x_i - x_{i0}}{\Delta x_i}; \quad (2.15)$$

де x_i – величина фактору у натуральних одиницях;

x_{i0} - основний рівень i - го фактору у натуральних одиницях;

Δx_i - інтервал варіювання i - го фактору у натуральних одиницях.

Перевірка значущості коефіцієнтів регресії проводилася за t – критеріє Стьюдента:

$$|b_i| \geq \Delta b_i = \frac{S_y}{\sqrt{m}} \cdot t(0,05; f_y), \quad (2.16)$$

де $\frac{S_y}{\sqrt{m}}$ - квадратична похибка коефіцієнту регресії;

S_y^2 - дисперсія відтворюваності:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{u=1}^n S_u^2}{n}, \quad (2.17)$$

$t(0,05; f_y)$ – значення критерію Стюдента при 5%-ому рівні значущості f_y - кількості ступенів волі, $f_y=n(m-1)$.

Перевірка адекватності лінійної моделі проводилася за критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2} \leq F_T(0,05; f_{ad}; f_y), \quad (2.18)$$

де S_{ad}^2 - дисперсія адекватності:

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{u=1}^n (y_p - \bar{y}_u)^2}{n - k - 1}, \quad (2.19)$$

де y_p – величина функції відгуку, що визначена за рівнянням регресії:

k – кількість незалежних коефіцієнтів регресії;

$F_T(0,05; f_{ad}; f_y)$ – табличне значення критерію Фішера при 5%-ому рівні значущості для f_{ad} – ступенів волі дисперсії адекватності ($f_{ad}=n-k-1$) та f_y – ступенів волі дисперсії відтворюваності.

При обробці експериментальних та промислових даних, що отримані без використання математичного планування експериментів, користувалися загальноприйнятними статистичними показниками:

- середнє квадратичне відхилення при 95 %-ній вірогідності;
- довірчий інтервал;
- коефіцієнт варіації;
- максимальне та мінімальне значення.

2.9 Висновки

1. Вибрано матеріали та методи їх дослідження, які необхідні для з'ясування впливу технологічних факторів виробництва чавунних виливків на формоутворення структури та графітної фази.

2. При вирішенні поставлених завдань використовували методи математичного планування експериментів, сучасні методи плавки, аналізу і контролю структури, ливарних, фізичних і службових властивостей чавунів, а також спеціальні удосконалені методики із застосуванням обчислювальної техніки та сучасних програмних продуктів.

3. Дослідження формоутворення графітових вкраплень здійснювалося комплексною методикою з використанням петрографічного методу у поєднанні з сучасними діагностичними методами (металографічним, мікрорентгеноспектральним та ін.). Така методика дозволила відрізняти окисли від субоксидів або фаз нестехіометричного складу, визначити кристалографічні форми (кубічну, октаедричну, гексагональну, голчасту, плівкову та ін.), мікроструктури утворених фаз, структури розпаду, структури поєднання, зміни валентностей, забарвлення, прозорості і відповідно величини оптичної константи $N_q - N_p$ – для анізотропних та N – для ізотропних з точністю до $\pm 0,001$ од.

4. Обладнання та засоби вимірювальної техніки пройшли відповідну метрологічну повірку або калібрування. Результати експериментальних досліджень опрацьовані з використанням методів математичної статистики. Аналіз отриманих залежностей проводили відповідно до стандартних методик із використанням критеріїв Фішера, Стьюдента, Кохрена. Похибка показників ливарних, фізичних і службових властивостей чавунів не перевищувало 10 %.

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМОУТВОРЕННЯ ГРАФІТОВОЇ ФАЗИ У ЧАВУННИХ ВИЛИВКАХ ПРИ ПЛАВЛЕННІ, МОДИФІКУВАННІ ТА КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Розділ присвячений теоретичним й експериментальним дослідженням графітоутворення у чавунах та формування вкраплень графіту пластинчатої, кулястої та інших форм. Виявлено, що субоксиди заліза, магнію, кремнію та інших елементів беруть активну участь у формуванні включень графіту у чавунах. Також встановлено морфологічні різновиди графіту, з яких складаються його вкраплення у графітізованих чавунах. Результати досліджень наведені у роботах [259...269].

Враховуючи особливість кристалічної структури графіту, більшістю спеціалістів вважається, що визначальна роль у формоутворенні графітної фази належить дії поверхнево-активних елементів у рідкому розплаві та змінам міжфазної енергії.

3.1 Фізико – хімічні умови утворення монооксиду кремнію у чавунах та їх вплив на формування пластинчатого графіту у виливках

Технічні чавуни для виливків уявляють собою залізовуглецеву систему з різними технологічними домішками та газами (Si, Mn, S, P, O, N, H та ін), деякі з них мають яскраво виражені поверхнево-активні властивості.

Беззаперечно, найбільш впливовим, елементом на графітизацію чавуну є кремній, який має високу спорідненість до кисню, підвищує активність вуглецю, суттєво змінює фізико-хімічні властивості рідкого розплаву, поверхневий натяг та міжфазову енергію.

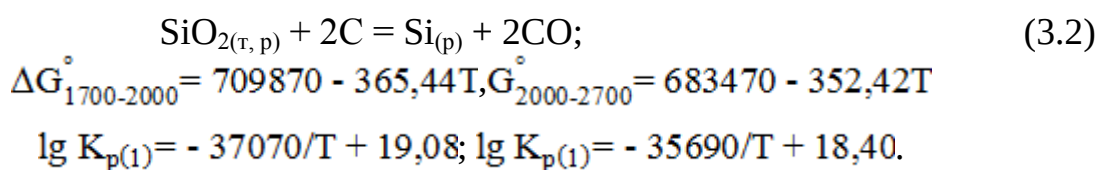
Так спеціально проведеними дослідженнями заевтектичного синтетичного чавуну з 5 % вуглецю встановлено, що фракційне додавання кремнію (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 %) у розплав сприяє лінійному зростанню величини кута змочування (з 107 ° до 136 °) та поверхневого натягу (до 508 мДж/м²). При цьому може утворюватися велике різноманіття морфології графітної фази у сірих чавунах, що пов'язано з протіканням певних реакцій.

Так, при високій температурі, при якій відбувається плавлення чавуну (вище 1200 °С), кремній може досить активно взаємодіяти з окисом вуглецю за реакцією:



Ця реакція, але у зворотному напрямку є балансовою, що характеризує процес відновлення кремнію з оксиду кремнезему при отриманні кристалічного кремнію. Але з практики виробництва феросплавів, як вказувалося у розділі 1, та у відповідності з принципом А. А. Байкова відомо, що відновлення SiO₂ до Si відбувається через ряд послідовних стадій [99]: SiO₂ → Si₂O₃ → Si₃O₄ → SiO.

Таким чином реакція (3.1) є сумарною, яка відбувається через ряд проміжних. З усіх нижчих оксидів кремнію найбільший вплив має монооксид кремнію SiO, бо експериментально та термодинамічними розрахунками доведено, що парціальні тиски Si₂O₃ та Si₃O₄ незначні [99], тому їх вплив можна не враховувати. Взаємодія в системі Si – O – C визначається такими супутніми реакціями [100]:



$$\Delta G_{(2)}^{\circ} = 587270 - 326,92T; \quad \lg K_{p(2)} = -30670/T + 17,07.$$

$$\begin{aligned} \text{SiO}_{2(\text{т, р})} + \text{C}_{(\text{т})} &= \text{SiO}_{(\text{г})} + \text{CO}; \\ \Delta G_{(3)}^{\circ} &= 660050 - 324,59T; \quad \lg K_{p(3)} = -34470/T + 16,95 \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} 2\text{SiO}_{2(\text{т, р})} + \text{SiC}_{(\text{т})} &= 3\text{SiO}_{(\text{г})} + \text{CO}; \\ \Delta G_{1690-1996}^{\circ} &= 1398300 - 649,95T; \quad \lg K_{p(4)} = -73020/T + 33,94, \\ \Delta G_{1996-3000}^{\circ} &= 1360620 - 631,86T; \quad \lg K_{p(4)} = -71050/T + 32,95. \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \text{SiO}_{2(\text{т, р})} + \text{Si}_{(\text{р})} &= 2\text{SiO}_{(\text{г})}; \\ \Delta G_{1690-1996}^{\circ} &= 615650 - 286,92T; \quad \lg K_{p(5)} = -32150/T + 14,98, \\ \Delta G_{1996-2700}^{\circ} &= 596810 - 277,50T; \quad \lg K_{p(5)} = -31165/T + 14,49. \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \text{SiO}_{(\text{г})} + 2\text{C}_{(\text{т})} &= \text{SiC}_{(\text{т})} + \text{CO}; \\ \Delta G_{(6)}^{\circ} &= -78200 + 0,72T; \quad \lg K_{p(6)} = 4080/T - 0,040. \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \text{SiO}_{(\text{г})} + \text{C}_{(\text{т})} &= \text{Si}_{(\text{р})} + \text{CO}; \\ \Delta G_{(7)}^{\circ} &= 44400 - 37,67T; \quad \lg K_{p(7)} = -2320/T + 1,97 \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \text{SiO}_{(\text{г})} + \text{SiC}_{(\text{т})} &= 2\text{Si}_{(\text{р})} + \text{CO}; \\ \Delta G_{(8)}^{\circ} &= 167000 - 76,06T; \quad \lg K_{p(8)} = -8720/T + 3,97 \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \text{SiO}_{2(\text{т, р})} + 2\text{SiC}_{(\text{т})} &= 3\text{Si}_{(\text{р})} + 2\text{CO}; \\ \Delta G_{1700-1996}^{\circ} &= 949650 - 439,04T; \quad \lg K_{p(9)} = -49520/T + 22,926, \\ \Delta G_{1996-3000}^{\circ} &= 930810 - 429,62T; \quad \lg K_{p(9)} = 48610/T + 22,43. \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \text{Si}_{(\text{р})} + \text{C}_{(\text{т})} &= \text{SiC}_{(\text{т})}; \\ \Delta G_{(10)}^{\circ} &= -122600 + 38,39T; \quad \lg K_{p(10)} = 6420/T - 2,006. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Таким чином, в системі Si-O-C, крім чотирьох конденсованих фаз (SiO₂, C, SiC, Si) існують також газоподібні SiO та CO [99].

Особливу увагу привертає реакція (3.7), що може відбуватися у зворотному напрямку з утворенням SiO:



В результаті такої взаємодії утворюється пароподібний монооксид кремнію (SiO) і первинні кристали графіту, що підтверджено нами петрографічними дослідженнями чавунів (рис. 3.1). При цьому монооксид SiO знаходився у конденсованому метастабільному стані.

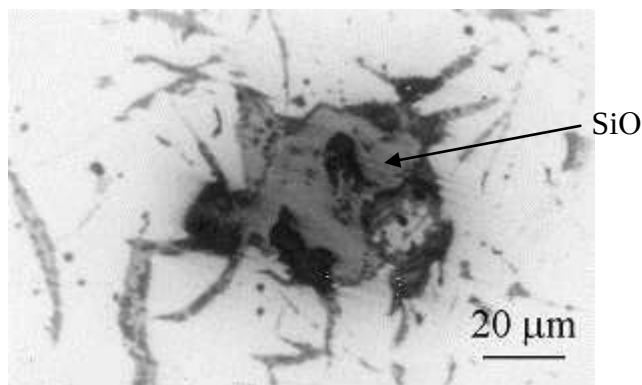


Рисунок 3.1 – Монооксид кремнію (сіре поле)
у чавуні з пластинчатим графітом

За кольором і відбивною здатністю графіт та монооксид кремнію дуже близькі і тому погано помітні на шліфі у відбивному світлі. У прохідному світлі, монооксид кремнію досить легко ідентифікується за характерним буро-чорним забарвленням і високим показником світлопереломлювання ($N_q = 2,15$ і $N_p = 2,06$).

Утворення монооксиду кремнію раніше було виявлено іншими дослідниками [127] у електротехнічних марках сталі з кремнієм марки ЭЗ, у вигляді силікатних глобулів, як це видно з рис. 3.2.

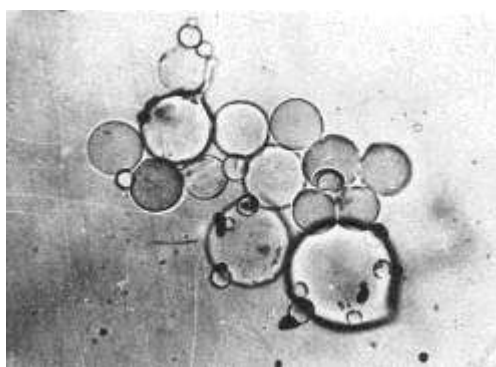


Рисунок 3.2 – Глобулярні вкраплення,
вилучені зі сталі ЕЗ, у прохідному світлі ($\times 400$) [127]

Реакція (3.11) протікає дуже бурхливо та може супроводжуватися навіть викидами. Наявність SiO у складі силікатних глобулів (рис. 3.3 а), а головне, їх активна дія, була підтверджена при їх нагріванні до 1000...1250 °С на високотемпературному мікроскопі. При температурі 900 °С, що характерно, безбарвні глобули збільшувалися в об'ємі, при температурі 1000 °С на поверхні глобулів з'являлися кратери (рис. 3.3 б), з яких інтенсивно виділялася газоподібна (пароподібна) фаза монооксиду кремнію. Подальше підвищення температури призводило до розтріскування або повного розриву силікатних глобулів [127].

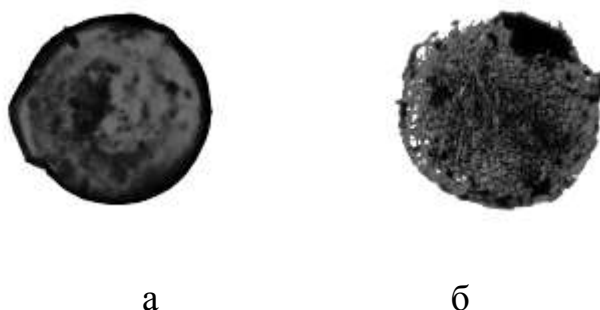


Рисунок 3.3. – Глобулярні вкраплення монооксиду кремнію до (а) та після нагрівання до 1000...1050 °С (б) [127], $\times 1000$

Чим більше містилося SiO в складі твердого розчину SiO-SiO₂, тим інтенсивніше руйнувалися глобулі. Мас-спектрометричні дослідження (рис.3.4) складу глобулярних вкраплень у електротехнічних сталях (ЭЗ) та плівкових і глобулярних вкраплень у сірих чавунах підтвердили наявність іонів SiO⁺, Si₂O⁺, SiO₂⁺.

У чавунах газоподібний монооксид кремнію сприяє створенню поверхні розділу у розплаві рідкого чавуну, на якій і відкладається вуглець у вигляді графіту. Потім, при охолодженні, газоподібний монооксид кремнію може дисоціювати за реакцією (3.5), що відбувається у зворотному напрямку, з утворенням оксиду кремнію (IV) та корольків металевого кремнію:



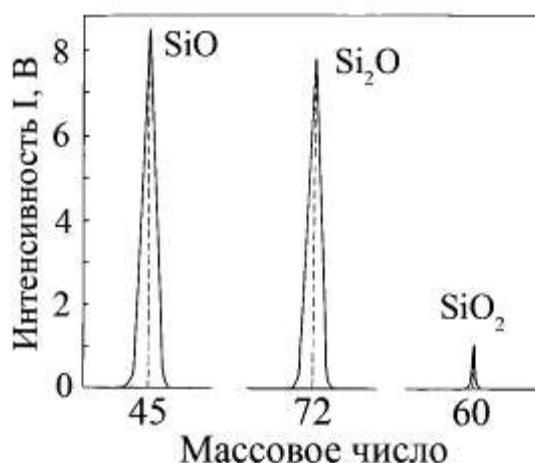


Рисунок 3.4 – Мас-спектрограма глобулярних вкраплень [127]

За експериментальними даними інших дослідників реакція спостерігається вже при 1200 °С [112].

В певних умовах (наприклад, при високому вуглецевому еквіваленті, більше 4,3 %, недостатній температурі металу, крупній фракції модифікатору та ін.) взаємодія кремнію з окисом вуглецю відбувається з утворенням монооксиду кремнію та карбіду кремнію, що відповідає зворотній реакції (3.8):



Ця реакція може відбуватися в умовах недоліку кисню при температурах 1100...1300 °С. Наявність високотемпературного карбіду кремнію було виявлено нами у виливках з сірого чавуну.

Як видно з рис. 3.5 карбід кремнію спостерігався по контуру графітових вкраплень, що суттєво збільшувало твердість чавуну та погіршувало здатність до полірування при виготовленні шліфів.

Петрографічними дослідженнями встановлені високі показники світлопереломлення цих вкраплень ($N_q=2,697$; $N_p=2,654$), що характерні для високотемпературного карбіду кремнію. Утворенням карбіду кремнію

замість графіту приводить до зменшення його кількості та розмірів вкраплень, тобто до зниження ефекту графітизації.

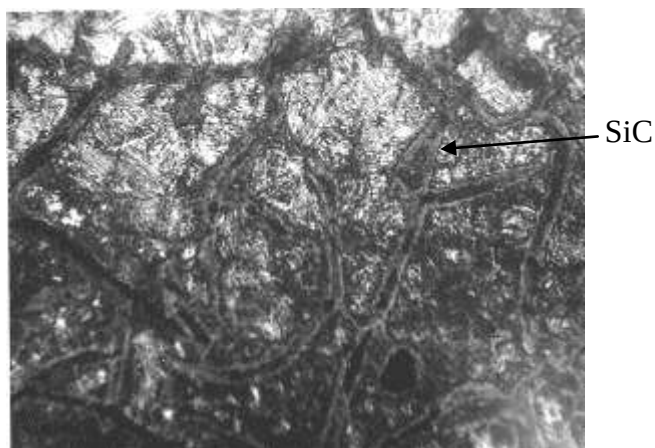


Рисунок 3.5 – Карбід кремнію у чавуні з пластинчастим графітом

Вплив температури на енергію Гиббса утворення монооксиду кремнію ілюструється рис. 3.6.

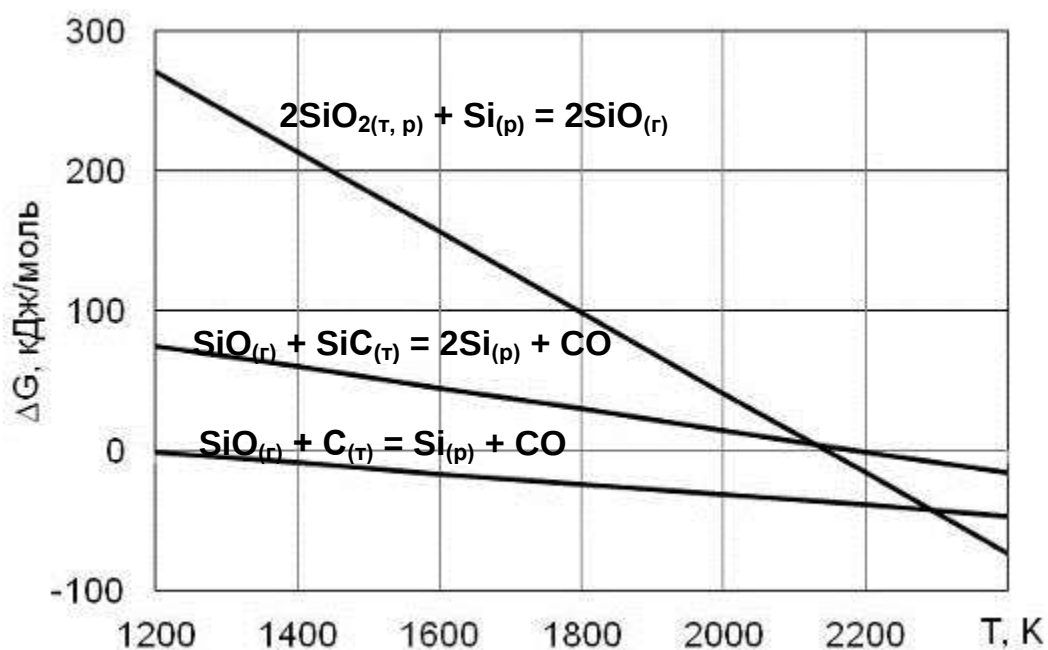


Рисунок 3.6 – Зміни енергії Гиббса реакцій утворення монооксиду кремнію (за даними [100])

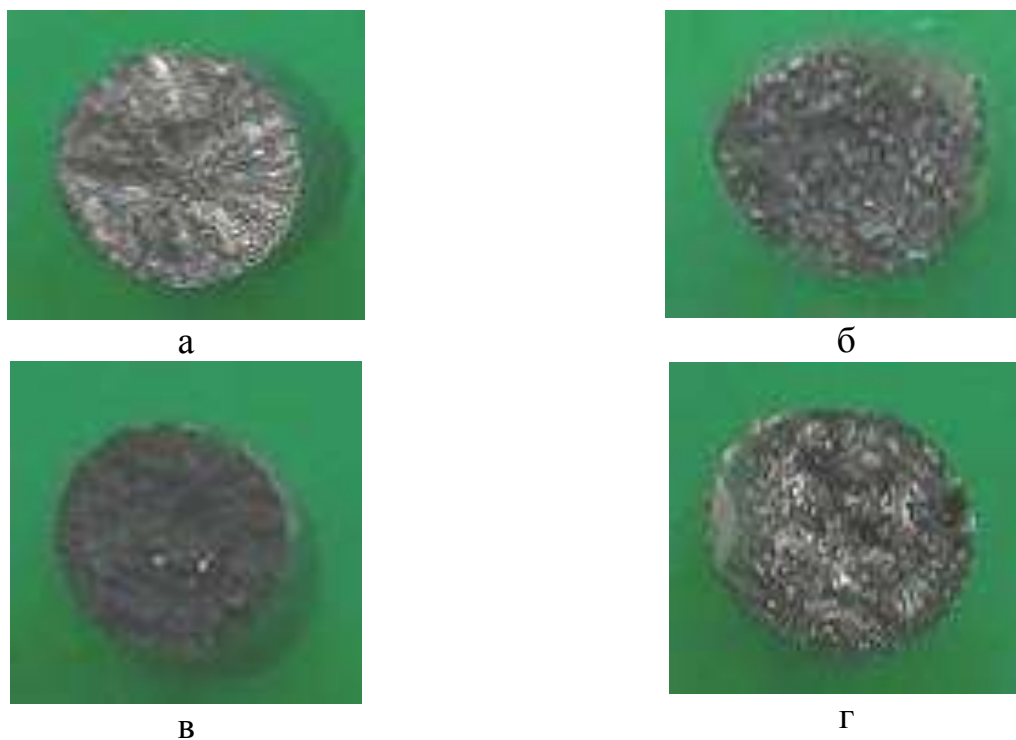
Для підтвердження висунутих механізмів впливу кремнію на формоутворення графіту було проведено спеціальний експеримент з вивчення впливу кремнію на морфологію графітної фази у синтетичному чавуні.

В якості шихтових матеріалів для отримання синтетичного чавуну використовували спеціально підготовлені металеві брикети, технологію отримання яких наведено у розділі 2. Плавку проводили у відкритій індукційній печі в алундовому тиглі, діаметром 35 мм та висотою 100 мм. Для доведення складу чавуну за кремнієм використовували кристалічний кремній (Кр1, ГОСТ 2169-69).

Після розплавлення шихти і досягнення металом температури 1450 °С у метал фракційно додавали кристалічний кремній. Кількість добавки кремнію складала від 0,5 до 2,5 % за масою, розмір фракції добавки складав 0,5 – 1,0 мм. Після засвоєння кожної добавки відбирали проби металу за допомогою кварцових трубок діаметром 5 мм. Потім з відібраних заготовок виготовляли шліфи для металографічного аналізу. Заевтектичний склад чавуну вибирався навмисно для дослідження виділення графіту у якості ведучої фази. Остаточний хімічний склад чавуну (мас. частка, %): 4,59 C; 2,48 Si; 0,04 Mn; 0,012 P; 0,005 S

На рис. 3.7 показана макроструктура зламів дослідних чавунів.

Як і очікувалось, колір зламу дослідних чавунів із збільшенням вмісту кремнію змінюється від білого (рис. 3.7 а), половинчастого (рис. 3.7 б) до сірого (рис. 3.7 в). Підтверджується, що присадка кремнію діє так саме як зменшення швидкості охолодження. При вмісті 1,0 % Si чавун вже повністю кристалізується за стабільною діаграмою і має дрібнозернистий оксамитовий злам (рис. 3.7 в). Але при 2,5 % Si злам стає знову половинчастим (рис. 3.7 г).

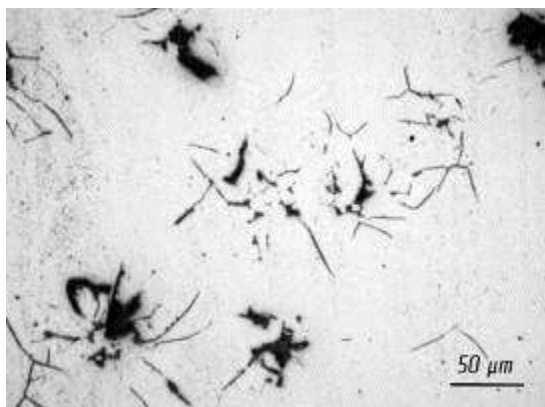


а – 0,05 % Si; б – 0,5 % Si; в – 1,0 % Si; г – 2,5 % Si

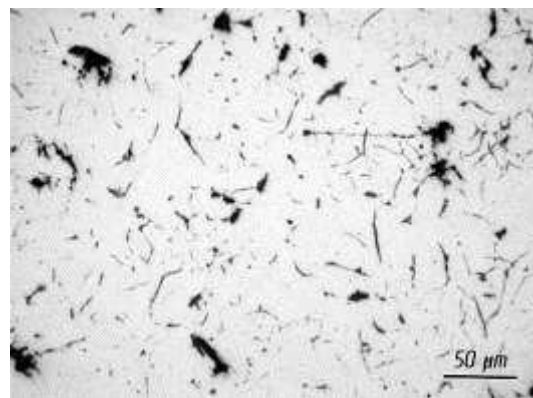
Рисунок 3.7 – Макроструктура зламів дослідних чавунів

Форма вкраплень графіту у дослідних чавунах показана на рис. 3.8. и 3.9.

Як видно з рис. 3.8, морфологія графітових вкраплень суттєво змінюється при збільшенні кількості кремнію у чавуні. У синтетичному чавуні без добавки кремнію (Si менш ніж 0,05 %) вуглець головним чином знаходився у зв'язаному стані - у вигляді цементиту. Зустрічалися лише окремі поодинокі вкраплення первинного графіту у вигляді розеток та прямолінійних пластин (рис. 3.8, а).



а



б



в



г

а – 0,05 % Si;

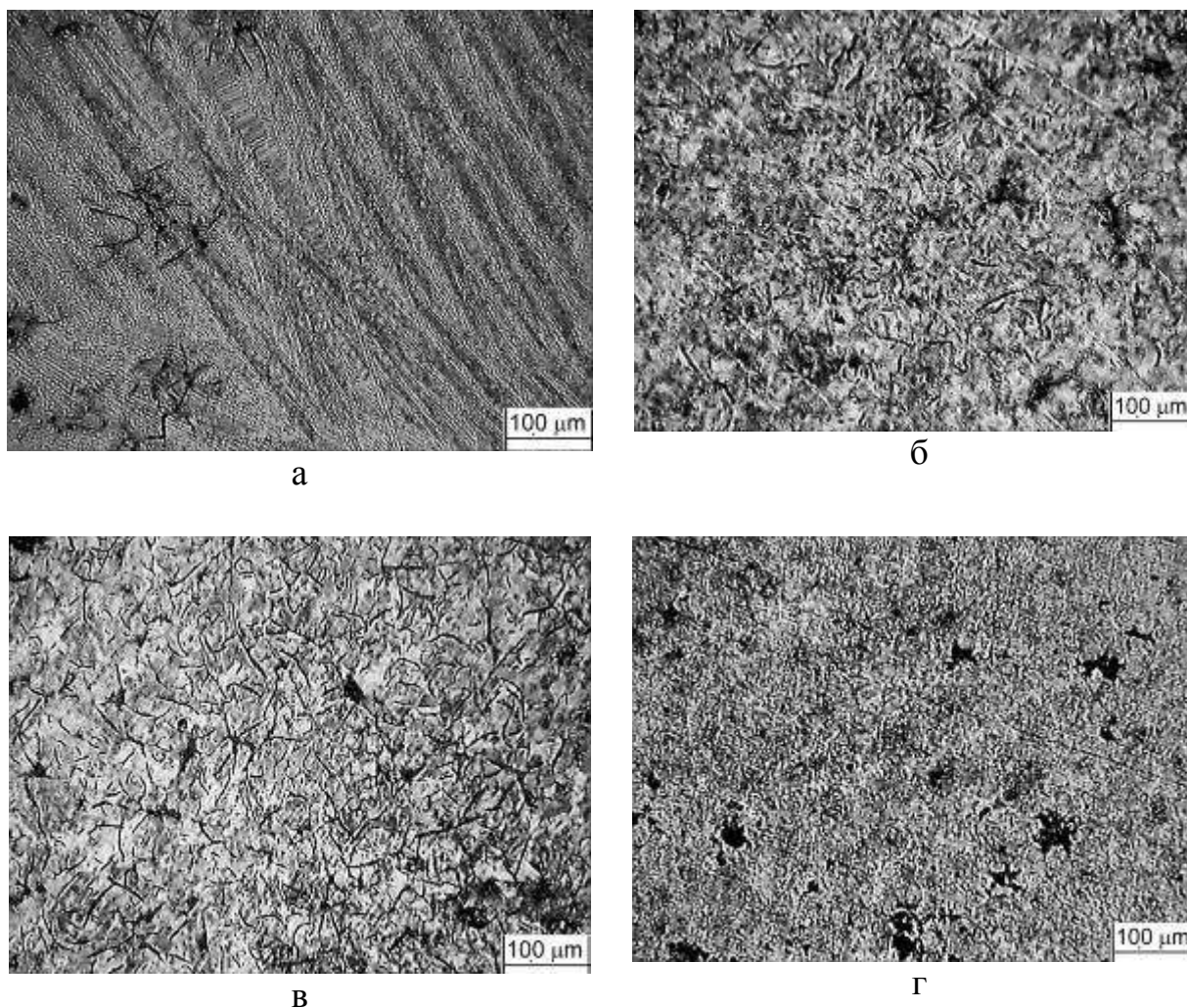
б – 0,5 % Si;

в – 1,0 % Si;

г – 2,5 % Si

Рисунок 3.8 – Графітна фаза у дослідних чавунах
з різним вмістом кремнію

Добавка кремнію до 0,5 % сприяє збільшенню частки графіту. Поряд з первинним графітом з'являється також евтектичний графіт (рис. 3.8, б). Найбільша кількість графіту спостерігається в пробах з добавкою кремнію до 1,0 % (рис. 3.8, в). Але потім при вмісті кремнію біля 2,5 % кількість графіту, в протилежність очікуванню, зменшуються (рис. 3.8, г).



а – 0,05 % Si; б – 0,5 % Si;
в – 1,0 % Si; г – 2,5 % Si

Рисунок 3.9 – Металева основа дослідних чавунів
з різним вмістом кремнію

Металева основа змінюється аналогічно. При збільшенні кількості кремнію спочатку металева основа змінюється з ледебуритної (рис. 3.9 а) до перліто-феритної (рис. 3.9 б, в), а потім знову утворюється структури, характерні для половинчастих чавунів з наявністю карбідів (рис. 3.9 г).

Проведенні дослідження підтвердили головну роль кремнію у процесах графітизації. При введенні кремнію у кількості 0,5...1,0 % проявляється сильний графітуючий ефект. Кремній добре засвоюється у рідкому чавуні і

приводить до збільшення кількості графіту і розмірів його вкраплень, не зважаючи на високу швидкість кристалізації. Але при великій кількості добавки кристалічного кремнію (2,5 %), засвоєння його погіршується, ефект графітизації зменшується і кількість графіту стає навіть меншою, ніж було попередньо.

При введенні кремнію у рідкий чавун відбувається взаємодія з киснем окису вуглецю. При цьому утворюється поверхнево-активний монооксид кремнію та графіт за реакцією 3.11.

Проведеними додатковими рентгеноспектральними дослідженнями встановлено наявність цих елементів у графітовому вкрапленні. Так на рис. 3.10 показана область графітового вкраплення чавуну з пластинчатим графітом, що піддівали аналізу, а у табл. 3.1 наведені дані мікрорентгеноспектрального аналізу цієї ділянки.

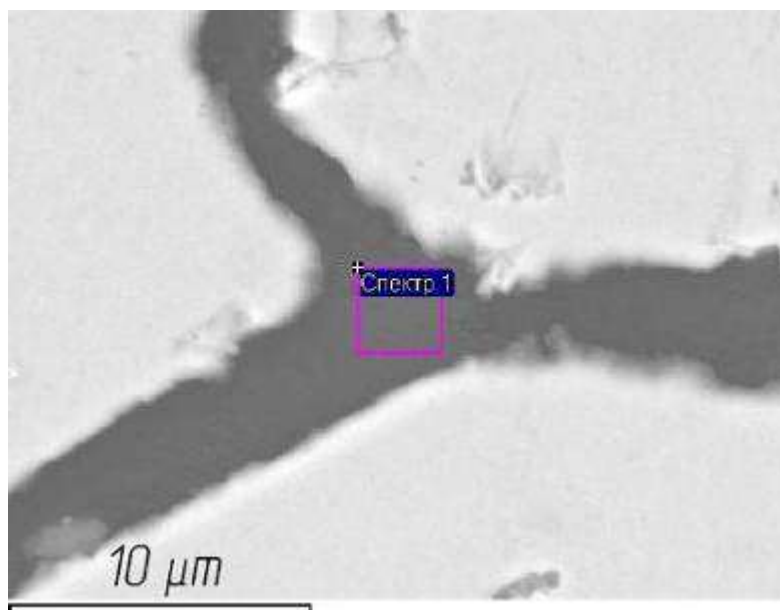


Рисунок 3.10 – Вкраплення пластинчатого графіту у чавуні та місце проведення рентгеноспектрального аналізу

Таблиця 3.1 – Результати мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3.10)

Вміст хімічних елементів, масова частка, %				
C	O	Si	Fe	Всього
93,55	4,11	0,05	2,30	100,00

Газоподібний монооксид кремнію сприяє створенню поверхні розділу у розплаві рідкого чавуну, на якій і відкладається вуглець у вигляді графіту.

При збільшенні кількості добавки кремнію понад 1,0 % засвоєння погіршується. Вірогідно, це пов'язано зі зміною умов кристалізації. Швидкість реакції кремнію з окисом вуглецю зменшується, а інтервал кристалізації, температури ліквідусу, солідусу та евтектичного перетворення навпаки збільшуються. Взаємодія кремнію з окисом вуглецю відбувається з утворенням монооксиду кремнію та карбіду кремнію за реакцією (3.5).

Подальше збільшення кількості SiO також негативно впливає на графітизацію, бо у присутності кисню відбувається його інтенсивне окислення. Утворюються багаті киснем нестехіометричні тверді розчини SiO – SiO₂, які змінюють умови кристалізації чавуну та пригнічують утворення вкраплень графіту.

Тобто для заевтектичних синтетичних чавунів надлишкова добавка кремнію, не тільки не сприяє графітизації, а навпаки, знижує кількість графітної фази, погіршує техніко-економічні показники плавки та властивості литих виробів.

На практиці утворення багатої кількості поверхнево-активних силікатів, карбідів кремнію та твердих розчинів SiO – SiO₂, може відбуватися при неповному розчинення кремнію у розплаві внаслідок крупної фракції модифікатору або недостатньої температури розплаву. Приклад таких процесів розглянуто у розділі 6.

3.2 Утворення різновидів морфології пластинчатого графіту у сірих чавунах

Встановлено, що у сірому чавуні швидкість і інтенсивність протікання реакції (3.11) безпосередньо впливає на морфологію пластинчастого графіту. При введенні кремнію у рідкий чавун, а також в інтервалі між ліквідусом і солідусом, можуть утворитися декілька морфологічних форм вкраплень графіту: розеткова, прямолінійно-пластинчаста, гілляста, червоподібна та ін. Ці форми утворюються в різні періоди зниження температури, зміни фізико-хімічних властивостей розплаву і, відповідно, зміни активності реакції (3.11).

Пластини графіту, що утворилися в результаті реакції кремнію з окисом вуглецю, розподіляються у вигляді добре розгалужених розеток (рис. 3.11). Останні складаються з 5 – 6 пелюсток і, як правило, ростуть з одного центру - місця взаємодії кремнію з окисом вуглецю. Пластини утворені базисними гексагональними площинами графіту. Такі пластини являють собою агрегати найтонших пелюсток, нашаровуються один на одного, що добре виявляється в світлі при їх розтиранні.



Рисунок 3.11 – Розеткова форма графіту

Зі зниженням температури освіту загальної кількості графіту помітно збільшується. Поряд з 5 – 6 пелюстковими розетками з'являються 3 – 4 пелюсткові, а також окремі прямолінійні пластини (рис. 3.12).

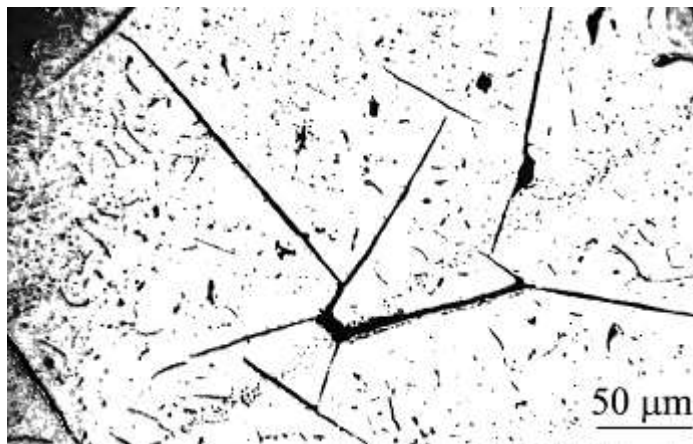


Рисунок 3.12 – Розеткова та прямолінійно-пластинчаста форми графіту

Подальше зниження температури і, в цілому, зміна фізико-хімічних властивостей розплаву знижують активна взаємодія кремнію з окисом вуглецю. Швидкість реакції сповільнюється і протікає менш активно. Це призводить до утворення розеток меншого розміру і менш розгалуженої форми, а також до формування невеликих колоній таких розеткових включень. Крім розеточної форми з'являється гілляста форма графіту, що наведена на рис. 3.13, утворення якої обумовлено не тільки поверхнево-активною (газоподібною) монооксиду кремнію, а й рухливістю - рухом розплаву (окремі пластини бувають вигнутими в ту чи іншу сторону).

Гілляста форма графіту, як правило, асоціюється з прямолінійно-пластинчастою. Кількість прямолінійних пластин помітно збільшується, а розміри їх, в тому числі і гіллястого графіту, зменшуються. В окремих ділянках спостерігалися включення «виродженого» пластинчастого графіту червоподібною форми.



Рисунок 3.13 – Гілляста форма графіту

Утворення такої форми графіту було обумовлено не тільки взаємодією кремнію з окисом вуглецю, а й взаємодією, що утворилася при цьому монооксиду кремнію з графітом. Зі зниженням температури металевого розплаву знижується поверхнева активність SiO , її рухливість і вона, на місці свого утворення, розчиняється як в розплаві, так і в графіті, змінюючи його морфологію на червоподібну. Іншими словами, змінилися фізико-хімічні умови розплаву і швидкість протікання реакції взаємодії SiO з графітом з'явилися сприятливими для формування недосконалого червоподібного графіту.

Наближаючись до температури солідус (різкого зниження температурних і фізико-хімічних умов) зону первинного графіту змінює евтектичний графіт.

Наведені дані свідчать про те, що утворення графіту – формування його морфології – залежить від швидкості протікання реакції взаємодії кремнію з окисом вуглецю, яка обумовлена змінами температури і фізико-хімічних умови розплаву.

Таким чином, при невисокій температурі перегріву над лінією ліквідусу та в інтервалі між ліквідусом і солідусом, виявлено чотири морфологічні форми утворення графіту: розеткова, прямолінійно-пластинчаста, гілляста і червоподібна. Ці форми утворюються в різні періоди

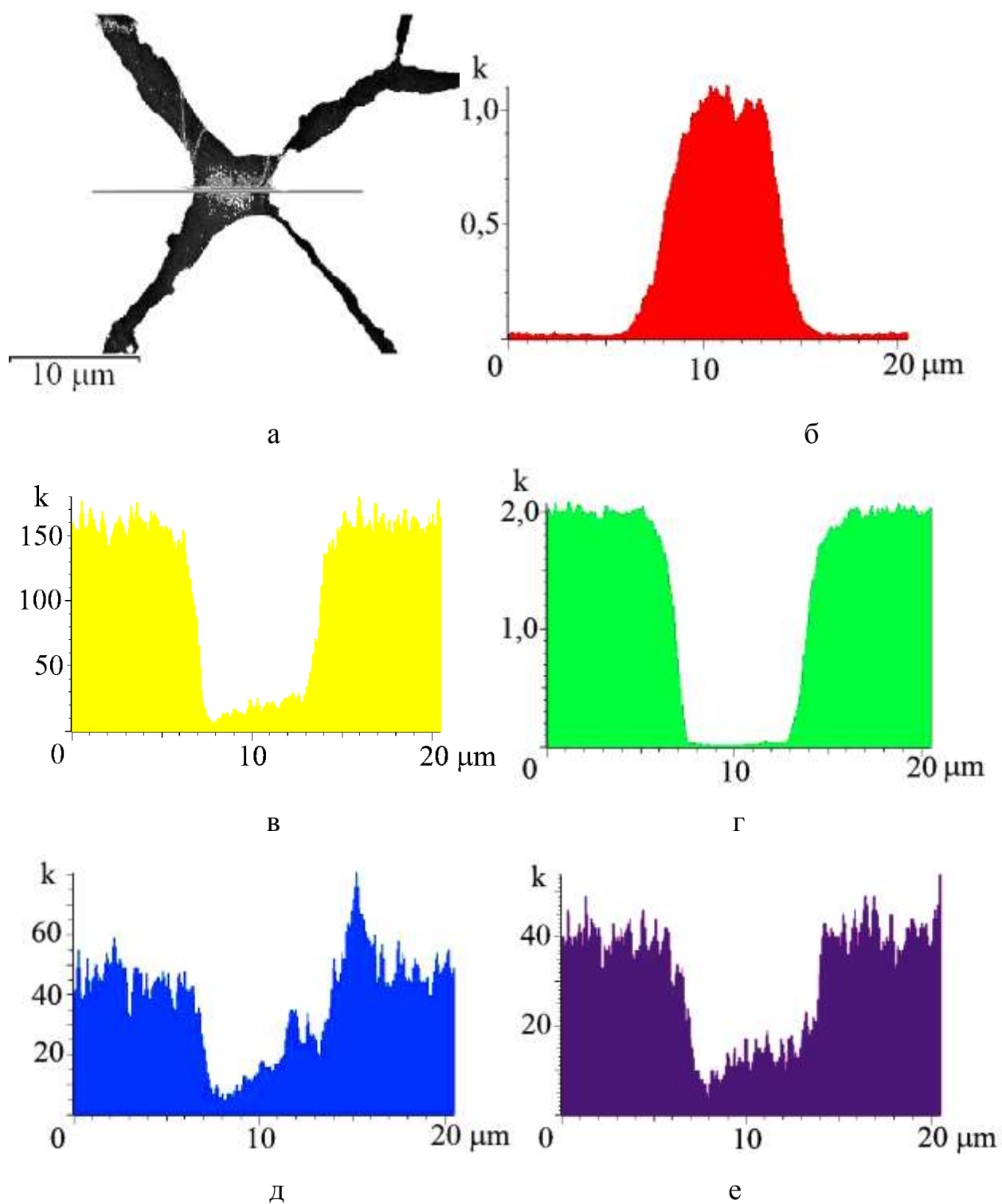
зниження температури, зміни фізико-хімічних властивостей розплаву і, відповідно, зміни активності реакції взаємодії кремнію з оксидом вуглецю. Такі умови розплаву впливають не тільки на утворення тієї чи іншої форми графіту, а й на його розмір, кількість і розподіл. Так, на підставі викладеного можна виділити чотири зони утворення графіту:

- зона великих 5 – 6 пелюсткових розеток;
- зона менш великих 3 – 4 пелюсткових розеток;
- зона дрібних розеток, що утворюють колонії окремих прямих пластин у вигляді гілочок (гілляста форма графіту);
- зона гіллястого графіту і прямих пластин (прямолінійно-пластинчаста);
- зона червоподібного, недосконалого пластинчастого графіту.

Необхідно відзначити, що третя зона часто характеризується наявністю частинок і плівок монооксиду кремнію, продуктів її розпаду, а також продуктів взаємодії субоксидів (пароподібних фаз заліза, марганцю, кальцію, алюмінію та ін.). Такі продукти часто конденсуються на поверхні вже утвореного графіту. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу пластинчастих включень графіту наведені на рис. 3.14.

Ці продукти мають складний нестехіометричний склад, нерідко містять домішки сірки, кисню, заліза, що підтверджується даними локального мікрорентгеноспектрального аналізу графітового вкраплення пластинчастої форми (див. рис. 3.15), що наведений в табл. 3.2.

Додатково виконувався локальний аналіз в різних ділянках графіту (не менше 20 точок). Зафіксовано вміст кисню (від 3,5 до 6,5%), кремнію (від 0,01 до 0,23%), сірки (від 0,01 до 0,2%), заліза (від 1,5 до 5,5%). Підвищений вміст кисню свідчить про його субоксидну природу, іншими словами, наявність зазначених елементів являють собою газову (пароподібну) фазу, розчинену в графіті.



а – вкраплення графіту та лінія сканування мікросондом; б – розподіл вуглецю; в – розподіл кремнію; г – розподіл заліза; д – розподіл кисню; е – розподіл сірки

Рисунок 3.14 – Розподіл деяких хімічних елементів
у вкрапленнях графіту сірого чавуну

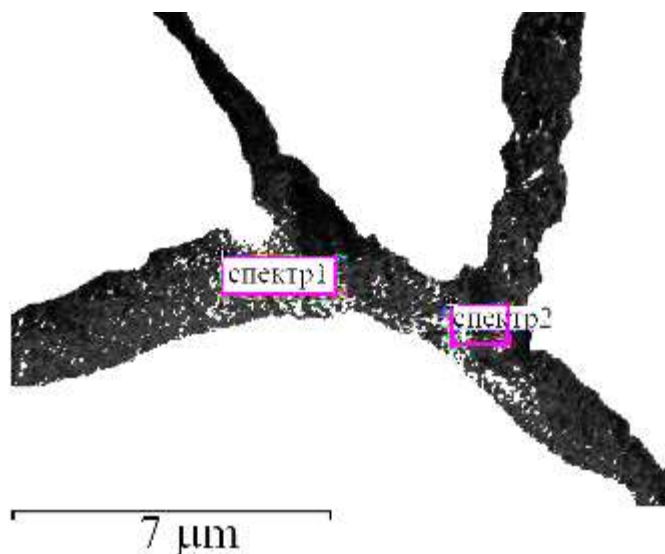


Рисунок 3.15 – Місця проведення локального
микрорентгеноспектрального аналізу вкраплень графіту

Таблиця 3.2 – Вміст хімічних елементів у вкрапленнях графіту (рис. 3.15)

Точки аналізу	Вміст елементів, мас. частка, %					
	вуглець	кремній	марганець	сірка	кисень	залізо
Спектр 1	90,79	0,11	0,72	0,18	3,66	4,54
Спектр 2	87,35	0,06	—	0,12	6,89	5,58

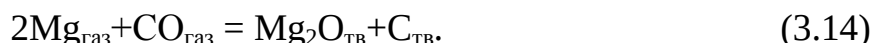
Слід зазначити, що в ділянках, де присутня сірка, нерідко спостерігалася відсутність елементів, які здатні утворювати сульфіді (марганцю, кальцію). Це може свідчити про те, що сірка взаємодіє в цьому випадку з киснем і вуглецем.

Таким чином, роль монооксиду кремнію проявляється не тільки в утворенні, а і формуванні графітових включень різної морфології. Виявлено чотири зони формування пластинчастого графіту (розеткова, прямолінійно-пластинчаста, гілляста і червоподібна), обумовлені швидкістю протікання реакції і, відповідно, температурними і фізико-хімічними умовами розплаву.

3.3 Формоутворення графітної фази у високоміцних чавунах

Як було показано у розділі 1, формування кулястого графіту у чавунах при модифікуванні магнієм залишається спірним питанням у сучасному ливарному виробництві. Це викликано мабуть великою кількістю факторів, що впливають на цей процес. Дуже часто при поясненні утворення кулястого графіту схиляються до переважного впливу поверхневих явищ та газової фази. Крім того, магній та інші РЗМ, що сприяють утворенню вкраплень графіту кулястої форми дуже активні до кисню. Тому формоутворення графітної фази у чавунах слід вивчати на основі дослідження взаємодії модифікаторів з киснем. Внаслідок високого вмісту вуглецю, кремнію, марганцю у чавунах весь кисень повинен знаходитися у зв'язаному стані. І під час плавки чавуну на відміну від плавки сталі відсутній процес виділення СО. Тому можна припустити, що взаємодія магнію з киснем буде проходити також через проміжну стадію утворення оксидів зниженої валентності, що і спостерігалось на практиці.

Взаємодія магнію з окисом вуглецю протікає досить інтенсивно, з «вибухом» і утворенням газової бульбашки, оболонка якого складається з метастабільною субоксиду магнію за реакцією:



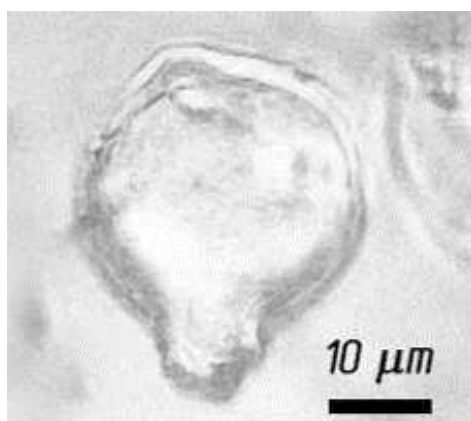
Окис вуглецю, досягнувши порожнини бульбашки, диспропорціонує розпадається на графіт і газ CO_2 за реакцією:



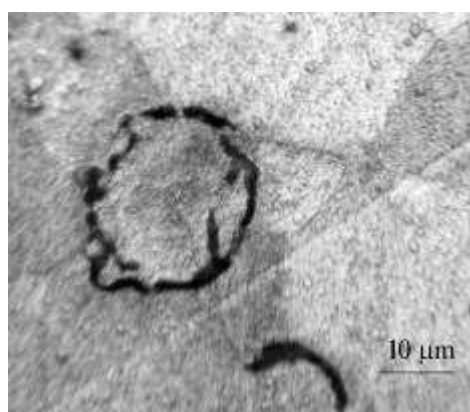
Такий графіт, у міру надходження СО заповнює весь або майже весь обсяг газової бульбашки.

Тобто, аналогічно за попереднім механізмом, утворюється не оксид, а субоксид магнію, що був виявлений петрографічним методом (рис. 3.16). Субоксид магнію був світло-сірого кольору зі слабим зеленуватим відтінком, напівпрозорий, ізотропний, що мав показник світлопереломлення $N=1,770$ та вище. На відміну від субоксиду, оксид магнію (MgO) відрізняється кубічною кристалічною структурою, є прозорий, ізотропний, з показником світлопереломлення $N=1,737$, що відповідає стехіометричному складу та легко визначається у прохідному світлі.

Наявність Mg_2O знаходили інші дослідники в грубих дефектах «розшарування» стали 45Г17Ю3 [114]. Крім того, про існування субоксиду Mg_2O , відомо з інших робіт [218...220].



а



б

Рисунок 3.16 – Субоксид магнію у високоміцному чавуні, виявлений у прохідному (а) та відбівному світлі (б)

Специфічність реакції (3.14) полягає в тому, що внаслідок реакції двох газоподібних речовин утворюється оксид магнію нижчої валентності, на що у якості можливого припущення відзначалося у роботі інших дослідників [52], молярний об'єм якого менш суми молярних об'ємів магнію та кисню. Це спричинює порушення суцільності розплаву і виникнення пор, у яких утворюється зародок графіту.

Розміри цих пор та дефектів, що викликані зменшенням об'єму, повинні бути більше критичного розміру зародку графіту.

Виходячи з того, що радіус критичного зародку графіту складає [98]:

$$R_{кр} = 2\sigma \frac{T_K}{L\Delta T}, \quad (3.16)$$

де σ - міжфазна енергія графіт – розплав;

T_K – температура кристалізації;

L – питома теплота кристалізації графіту;

ΔT – переохолодження.

Враховуючи молекулярну масу (M) та щільність графіту (ρ) отримуємо вираз [98]:

$$R_{кр} = \frac{2 M \sigma T_K}{\rho L \Delta T}. \quad (3.17)$$

Підставляючи довідкові та експериментальні дані отримуємо залежність розміру критичного діаметру від переохолодження, що представлена на рис. 3.17.

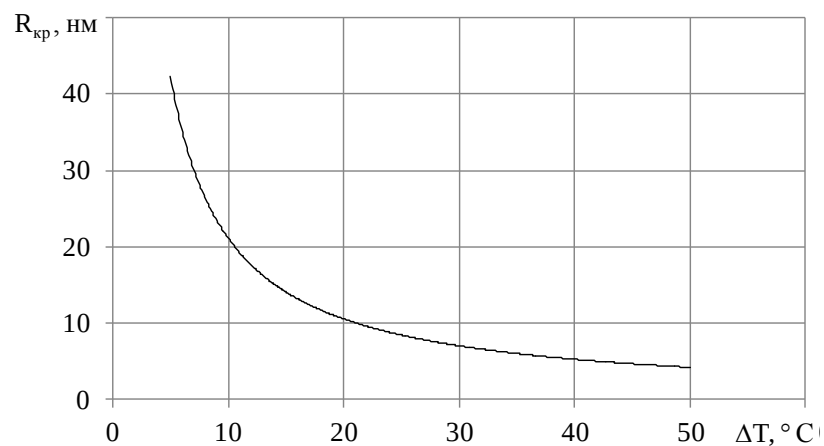
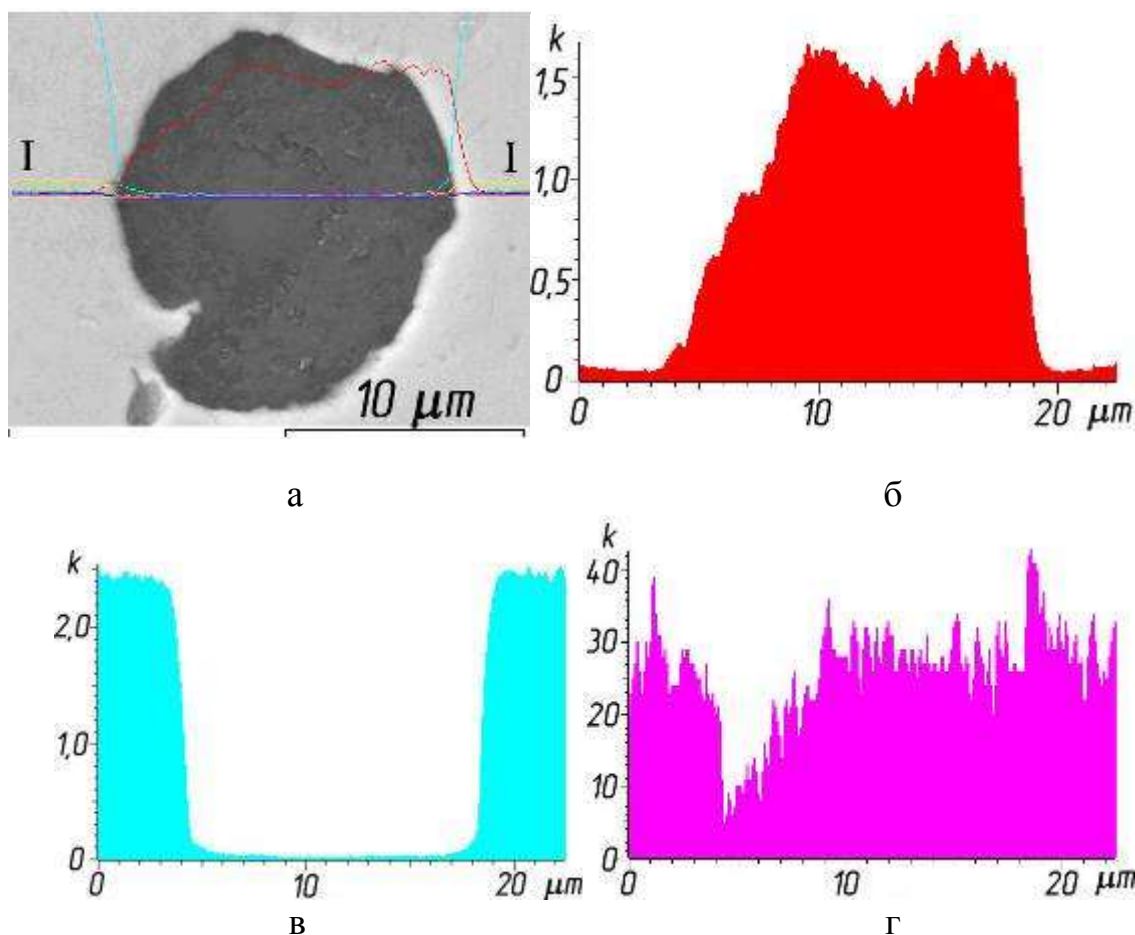


Рисунок 3.17 – Залежність розміру критичного розміру зародка графіту від переохолодження

Згідно з даними кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу, за діаметром включення графіту кулястої форми зафіксовано наявність магнію (див. рис. 3.18). При цьому, як видно з рис. 3.18, г, хаотичні піки магнію можуть свідчити про газову природу з'єднання магнію.



а – вкраплення графіта та лінія сканування мікрозондом (I - I);
б – розподіл вуглецю; в – розподіл заліза; г – розподіл магнію

Рисунок 3.18 – Розподіл деяких елементів
у вкрапленні кулястого графіту

Кількісний мікрорентгеноспектральний аналіз в окремих точках підтверджує неоднорідність будови вкраплення (рис. 3.19 і табл. 3.3). Вагові частки вмісту магнію, кисню і заліза, добре поєднуються між собою і

свідчать про утворення складного нестехіометричного складу субокислов магнію і заліза.

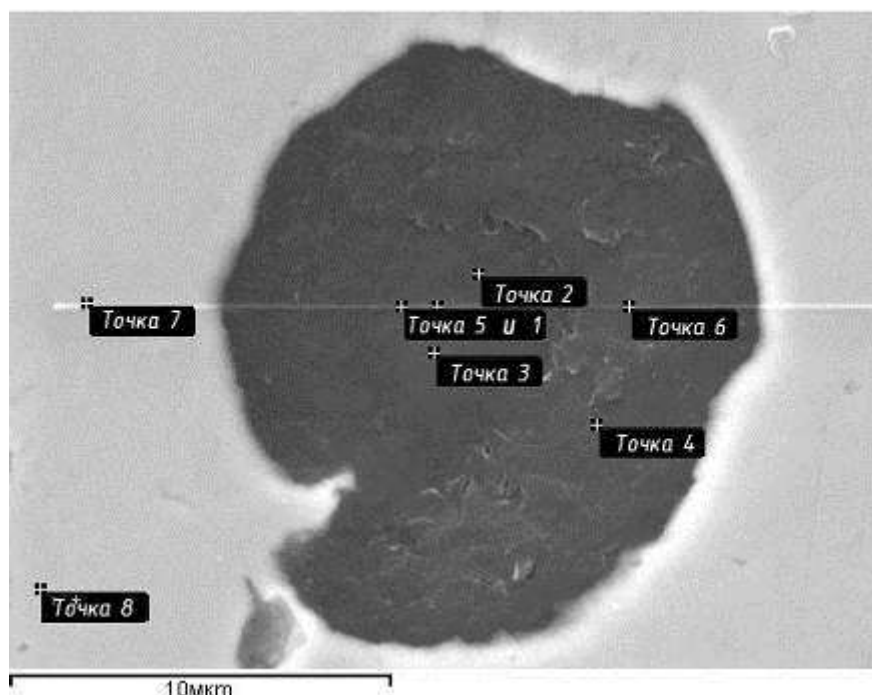


Рисунок 3.19 – Мікроструктура високоміцного чавуна та місця проведення локального мікрорентгеноспектрального аналізу графітового вкраплення (точки 1 – 6) та металевої матриці (точки 7, 8)

Таблиця 3.3 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3.18)

Точка аналізу	Вміст елементів, мас. частка, %							
	C	O	Mg	Si	Mn	Fe	Ni	Разом
1	96,05	2,68	0,26	-	-	1,00	-	100,00
2	95,79	2,97	0,21	-	-	1,02	-	100,00
3	96,11	2,89	0,14	-	-	0,85	-	100,00
4	89,97	7,17	-	-	-	2,86	-	100,00
5	96,41	2,41	0,17	-	-	1,00	-	100,00
6	93,27	5,22	-	-	-	1,51	-	100,00
7	11,80	-	-	2,86	1,01	82,57	1,75	100,00
8	4,69	-	-	3,13	0,83	89,44	1,91	100,00

На підставі дослідження оптичних властивостей неметалевих вкраплень, графіту та їх мікрорентгеноспектрального аналізу можна зробити наступний висновок: в момент взаємодії магнію з окисом вуглецю утворюється складна за складом метастабільна газова фаза субоксидів магнію і заліза.

Слід зазначити, що парова - субоксидна фаза заліза добре взаємодіє з окисом вуглецю, в результаті чого деякі пластини графіту набувають магнітних властивостей.

Наявність субоксидів кремнію, магнію та ін. елементів пояснює, чому при перерахунку хімічним методом аналізу, дуже часто спостерігається підвищена сума окислів (більше 100 %). Такий перерахунок роблять на стехіометричні оксиди (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 та ін.), і якщо сума таких окислів більше 100 % вважають за похибку аналізу, про що зазначалося у інших роботах [114, 127].

Дослідження оксидів кремнію та магнію проводили також при розробці спеціальної добавки «Деструктор» (СК-3у) для рідкоскляних формувальних сумішей. Ці оксиди вводили у їх склад з метою мінімізації роботи вибивання ливарних форм, де у якості зв'язуючого компонента використовується рідке скло [253].

Для цього додатково провели порівняльний мікрорентгеноспектральний аналіз порошку оксиду магнію стехіометричного складу (MgO).

На рис. 3.19 наведений зовнішній вигляд порошку MgO та спектральна крива розподілу елементів у ньому, а в табл. 3.4 наведений їх кількісний аналіз.

Як видно з табл. 3.4, співвідношення вагового та атомного процентів вмісту магнію та кисню у порошку (табл. 3.4) суттєво відрізняються від такого співвідношення у високоміцному чавуні (табл. 3.3), що може також бути доказом утворення оксидів зниженої валентності – субоксидів.

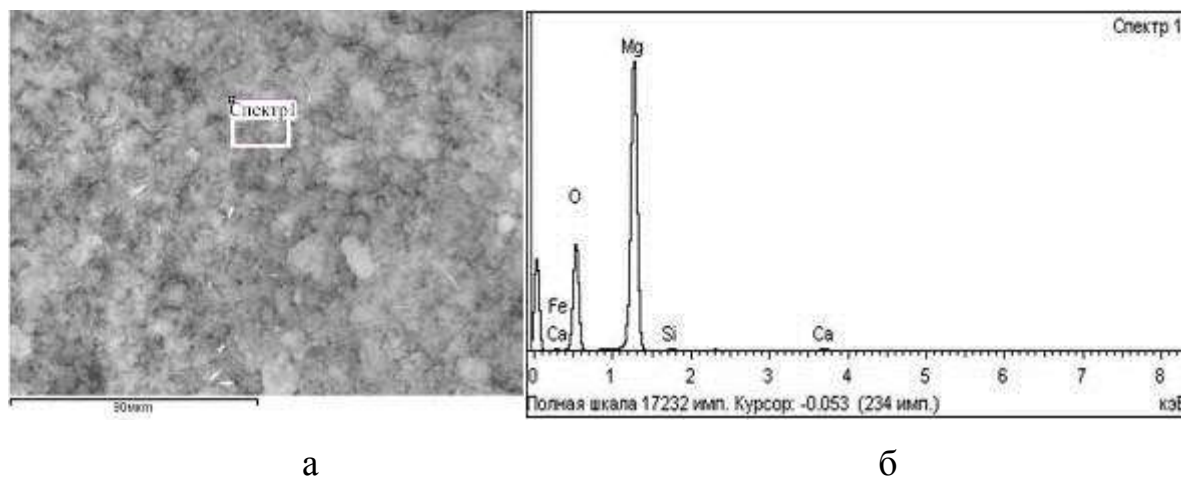


Рисунок 3.19 – Місце аналізу однорідного порошку оксиду магнію (а) та спектральна крива розподілу елементів (б)

Таблиця 3.4 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (відповідно рис. 3.19 а)

Елемент	Ваговий %	Атомний %	З'єднання%	Формула з'єднання
Mg K	58.90	49.14	97.66	MgO
Si K	0.30	0.22	0.65	SiO ₂
Ca K	0.51	0.26	0.71	CaO
Fe K	0.76	0.28	0.98	FeO
O	39.53	50.11	-	-
Всього	100.00	-	-	-

3.4 Висновки

1. Встановлено, що у чавунах, які містять (мас. частка, %) 2,5...4,0 вуглецю, 1,9...2,8 кремнію, 0,1...1,0 марганцю, 0,01...0,30 фосфору, 0,01...0,12 сірки та до 0,5 магнію, кисень утворює не тільки вищі оксиди, але і нижчі – субоксиди.

2. Показано що, у сірому чавуні взаємодія кремнію з окисом вуглецю

призводить до утворення монооксиду кремнію та первинних кристалів графіту і саме монооксид кремнію, що має властивості поверхнево-активних речовин, відіграє вирішальне значення у формоутворенні графітних вкраплень різної морфології.

3. Визначено, що при температурах 1300...1350 °C і повному розчиненні кремнію у рідкому чавуні відбувається утворенням поверхнево-активного субоксиду кремнію (SiO), його диспропорціонування, а також подрібнення та рівномірне розподілення графітових вкраплень.

4. Встановлено, що при зниженні температури розплаву (1100...1200 °C) та погіршення засвоєння кремнію утворюються додатково інші фази, що містять кремній – низькотемпературні карбіди кремнію та розчини на основі Fe-Si-C, які мають зменшену поверхневу активність, розташовуються на межах литих зерен, сприяють ліквідації, погіршують розподіл графітових вкраплень та властивості чавунних виливків.

5. Виявлено декілька морфологічних різновидів пластинчастого графіту (розеткова, прямолінійно-пластинчаста, гілляста і червоподібна), що обумовлені швидкістю протікання реакції і, відповідно, температурними і фізико-хімічними умовами розплаву. Запропоновано механізм утворення графіту у сірому чавуні, обумовлений дією поверхнево-активного монооксиду кремнію.

6. Встановлено, що повнота проходження реакції між магнієм та монооксидом вуглецю, в результаті якої утворюється субоксид магнію зниженої валентності (Mg_2O), визначає розмір та форму вкраплень графіту.

7. Показано, що у високоміцних чавунах можливо утворення декількох морфологічних різновидів графіту – чітко огранована кристалічна, агрегати кристалів різної форми та плівкова (прихованокристалічна).

8. Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом пластинчастих графітних вкраплень (не менше 20 точок) зафіксовано вміст кисню (від 3,5 до 6,9%), кремнію (від 0,01 до 0,23%), сірки (від 0,01 до 0,2 %), заліза (від 1,5 до 5,6%). Підвищений вміст кисню свідчить про його субоксидну природу,

іншими словами, наявність зазначених елементів уявляють собою газову (пароподібну) фазу, що конденсована у графіті.

РОЗДІЛ 4

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ГРАФІТНОЇ ФАЗИ, ЩО УТВОРЮЄТЬСЯ У ЧАВУНАХ В РІЗНИХ УМОВАХ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

Розділ присвячений порівняльному дослідженню графітної фази, що утворюється у чавунах в різних умовах: кулясті вкраплення графіту у чавунах, які оброблено магнієм; графіт, що витісняється під час кристалізації та відкладається у порах і раковинах (газових та усадкових); графітна піна (спель або кіш-графіт), яка виділяється з первинного доменного чавуну та ін. Отримані нові дані про будову графітових вкраплень, з'ясовано також їх фрактальна природа [270...276].

4.1 Теоретичні аспекти формоутворення графіту у чавунних виливках

Як вказувалось вище, графітна фаза може легко утворюватися на різних відкритих поверхнях або заповнювати наданий їй об'єм, а не долати опір розплаву або твердих структурних складових. Такий процес не суперечить термодинамічним законам, тобто наявність у рідких та твердих залізовуглецевих сплавах різних нещільностей збільшує енергію Гіббса і її можна зменшити покриваючи вільну поверхню плівкою графіту. Вуглець, що виділяється у вільному стані у вигляді графіту, знижує поверхневу енергію розчину заліза, впливаючи на увесь комплекс фізико-хімічних властивостей. Тобто вуглець виступає поверхнево-активною речовиною, на що вказували ще К. П. Бунін, О. О. Баранов та ін. При цьому зміна енергії Гиббса при поверхневій графітизації і утворенні графітної плівки радіусом r та товщиною t складає [89]:

$$\Delta G = \pi r^2 [\sigma_p - (\sigma_{p/\Gamma} + \sigma_{II})] + 2 \pi r t \sigma_{\perp} + \pi r^2 t \Delta f \quad (4.1)$$

де σ_p , $\sigma_{p/\Gamma}$ – питомий поверхневий натяг на вільній поверхні розчину та міжфазній поверхні графіту та розчину відповідно;

σ_{II} , $\sigma_{\perp}$ поверхневий натяг базисної та призматичної площини графіту відповідно;

Δf – зміна енергії Гіббса, що обумовлено зміною концентрації розчину.

$$\Delta f \cong RT \ln a^c \quad (4.2)$$

де a^c – активність вуглецю у розчині.

Тобто підвищення таких складових як σ_p , Δf полегшує утворення плівки графіту. Прикладами такого процесу є утворення на відкритій поверхні рідкого чавуну графітної піни (спелі або кіш-графіту), відкладання графітових комплексів в різних дефектах усадкового та газового походження при кристалізації сірих чавунів або збільшення кількості графіту відпалу в ковких чавуна, що піддавали попередній обробці: термічній (гартуванню, термоциклюванню та ін.) або модифікуванню (алюмінієм, бором та ін.) з метою збільшення дефектів та порушення монолітності металевої основи.

Тому для отримання нових знань про формоутворення графітових вкраплень у чавунах та виявлення механізму їх виникнення та зростання виникла особлива зацікавленість дослідити морфологію графітових утворень, що виникли та зростали у різних умовах.

4.2 Самоподібність вкраплень графіту у чавунах

Виконані дослідження показали, що форма вкраплень графіту у чавунах після обробки модифікаторами, а також форма графітових комплексів, що виділяються на поверхні усадкових раковин, а також з рідкого доменного чавуну є дуже схожими.

Дослідженню піддавали графітові вкраплення у маслотної заготовках для поршневих кілець з високоміцного чавуну марки ВЧ500-2 (ДСТУ 3925-99), а також у зразках зі спеціально виплавленого у лабораторних умовах високоміцного чавуну заевтектичного складу та досліджували спель доменного чавуну (графітна піна).

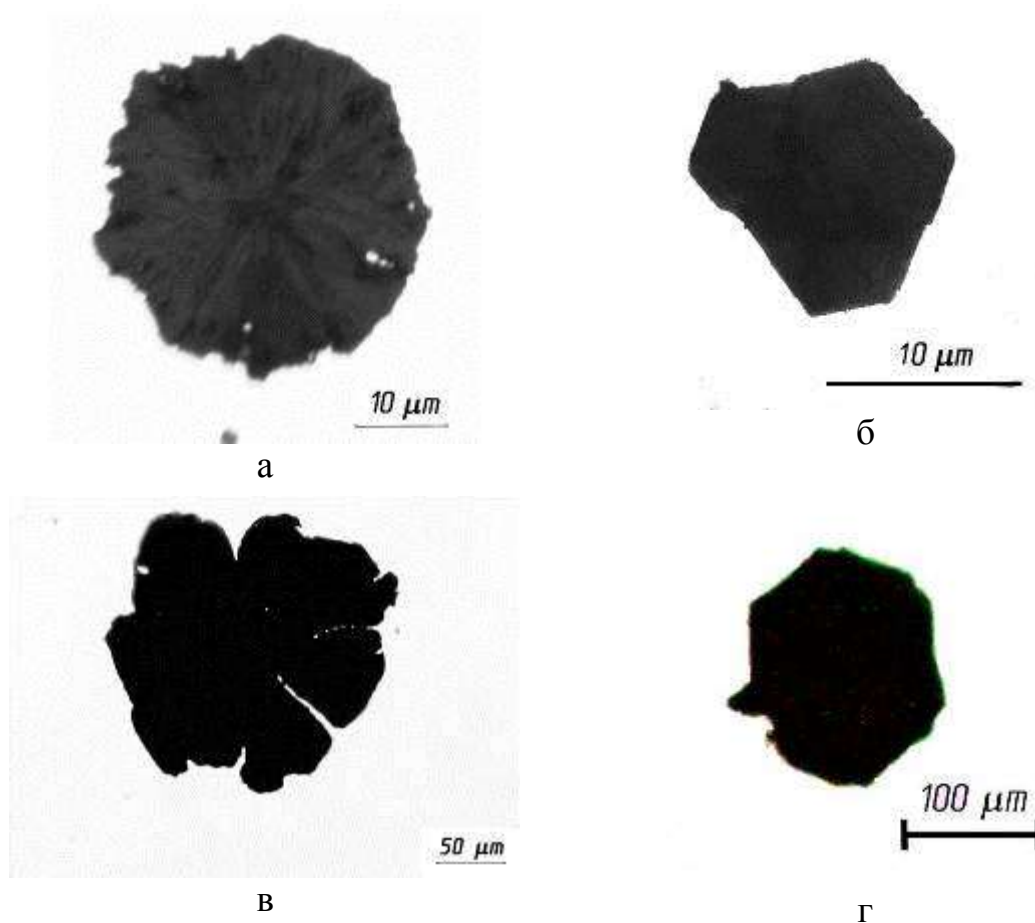
Високоміцний чавун заевтектичного складу виплавляли в індукційній печі, місткістю 30 кг. Хімічний склад чавуну був наступним (мас. частка, %): 3,87 Si; 3,72 C; 0,30 Mn; 0,081 S; 0,038 P. Для одержання кулястого графіту метал у ковші обробляли нікель-магнієвою лігатурою (15 % Mg, 0,6 % Ce) та феросилієм ФС 65 у кількості 1,0 % кожного модифікатору.

У графітові виливниці відливали заготовки діаметром 60 мм. Всередині заготовки утворювалася усадкова раковина, на внутрішній поверхні якої відкладався графіт. Екстрагували включення графіту з поверхні шліфа та з усадкової раковини злитка високоміцного чавуну під бінокулярним мікроскопом МБС-2 за допомогою препараторської голки.

Також відбирали спель з первинного доменного чавуну марки ПЛ – 1 (ГОСТ805-95) виробництва ВАТ «Металургійний комбінат «Запоріжсталь»

У перерізі шліфа спостерігають найчастіше шість або більше секторів, що утворюють кулясте вкраплення графіту, як видно з рис. 4.1, а. Мікроструктура таких включень є гетерогенною та складається з великої кількості пакетів-агрегатів кристалів графіту різної форми, розмірів, з різними оптичними і фізико-хімічними властивостями, які добре виявляються та визначаються у прохідному світлі в імерсійних препаратах.

Екстраговані з поверхні шліфа частинки графіту є дуже різноманітними за формою й оптичними властивостями. Деякі з них (тонкі пластинчасті кристали графіту шестигранної форми) світло-сірого кольору, прозорі, оптично анізотропні з високим показником світлозаломлення 1,98...2,03. Інші пакети-агрегати кристалів графіту сірого кольору, ізотропні, непрозорі з матовою поверхнею (див. рис. 4.1, б). Поряд з відміченими формами присутні інші комбінації шестигранних агрегатів, а також частинки без кристалографічних границь або плівкові, чорного кольору з металоподібним блиском.



а – вкраплення на шліфі з високоміцного чавуну (ВЧ500 – 2), (світло – відбивне); б – вкраплення екстраговане з поверхні шліфа, комбінація шестигранних агрегатів графіту (світло – прохідне); в – вкраплення екстраговане з усадкової раковини злитка високоміцного чавуну (світло – прохідне); г – вкраплення спелі доменного чавуну (світло – прохідне)

Рисунок 4.1 – Форма вкраплень графіту у чавунах

Витіснення атомів вуглецю з рідкого чавуну та відкладання їх у порах та раковинах утворює майже таку кулясту форму вкраплень графіту, яка спостерігалася у металевій матриці модифікованого магнієм чавуну. За морфологічними ознаками ці вкраплення є ідентичними (див. рис. 4.1, в). Дослідження кристалів кіш-графіту (спелі) та екстрагованих вкраплень з поверхні шліфа також виявляє їх подібність, причому ці полікристали мають переважно гексагональну форму та шарувату структуру (рис. 4.1, б, г).

Тому можливо припустити, що утворення кулястих включень відбувається відповідно власній гексагональній природі графіту. Кристали та вкраплення графіту за різним масштабним фактором мають самоподібність. Основними будівельними блоками як двовірних (пластинчатих) так і об'ємних (кулястих) графітових вкраплень є гексагональні шарові пластини.

Власне самоподібність є основною ознакою фрактальної будови графітових вкраплень у чавунах, що знайшло підтвердження у роботах інших дослідників: проф. Соценко О. В., Макаренко К. В., Stephanescu D. M. та ін. [31...38].

Для подальшого розвинення цієї теорії також зроблено порівняльну морфологічну оцінку графітових утворень, які можна спостерігати у чавунах, отриманих у різних умовах. Як відомо чавуни є структурно – чутливими матеріалами. Форма графіту у чавунах суттєво залежить від умов кристалізації, ливарної форми, шихтових матеріалів, модифікаторів тощо.

Для прикладу досліджувалися високоміцні чавуни, що були отриманні в лабораторних умовах з використанням звичайних шихтових матеріалів, а також синтетичні сплави, що були отриманні за допомогою особливо чистих шихтових матеріалів.

Високоміцний чавун заевтектичних складу в лабораторних умовах виплавляли в індукційній печі, місткістю 30 кг. Хімічний склад чавуну був наступним (мас. доля, %): 3,72 С; 3,87 Si; 0,3 Mn; 0,038 P; 0,081 S. У якості шихти використовували переробний чавун марки ПЛ-2, чавунний та

сталевий брухт. Для отримання кулястого графіту на дно нагрітого ковша давали нікель-магнієву лігатуру (15 % Mg, 0,6 % Ce), що попередньо виготовляли з електролітичного нікелю (Н-1, ГОСТ 849 – 97), первинного магнію (Мг 95, ГОСТ 804 – 93) та фероцерію (МЦ50Ж3 (Ж6) ТУ 48 – 4 – 280 – 91) під барієвим флюсом (ТУ 1714 – 462 – 05785388 – 2010).

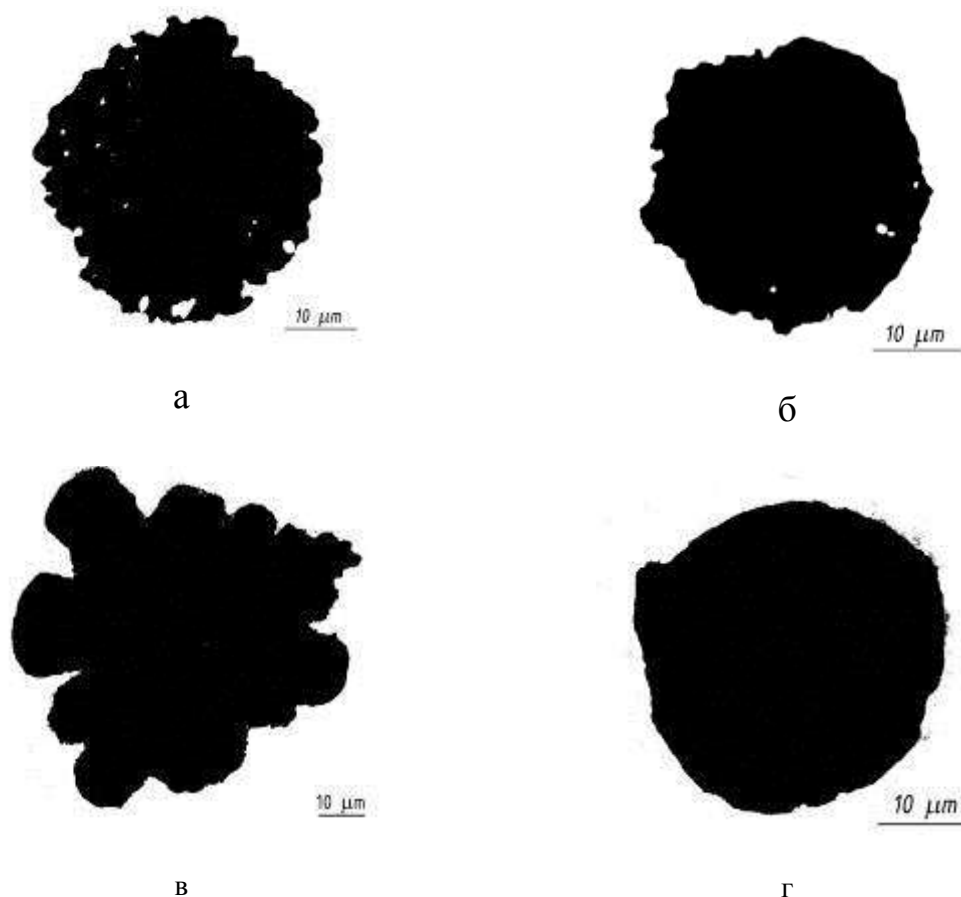
Також використовували заевтектичні чавуни промислових плавок марок ВЧ500 – 2 (ДСТУ 3925 – 99), що застосовують для маслотної заготовки поршневих кілець. Шихтові матеріали, що використовувалися для отримання чавуну аналогічні вищенаведеним.

На відцентровому верстаті отримували циліндричні маслотної заготовки із зовнішнім діаметром 65 мм та довжиною 175 мм.

Для отримання синтетичного чавуну у лабораторних умовах в якості шихтових матеріалів використовували спеціально підготовлені металеві брикети, виготовлені за методикою наведеною у розділі 2. Плавку проводили у відкритій індукційній печі місткістю 10 кг зі спеціально виготовленим графітовим сердечником в алуновому тиглі, діаметром 35 мм та висотою 100 мм. Для доведення складу чавуну за кремнієм використовували кристалічний кремній (Кр1, ГОСТ 2169 – 69). Для отримання кулястого графіту використовували ту ж саму нікель-магнієву лігатуру (15 % Mg, 0,6 % Ce), Отриманий метал мав такий остаточний хімічний склад (мас. частка, %): 4,59 C; 2,48 Si; 0,042 Mn; 0,042 Cr; 0,92 Ni; 0,472 Cu; 0,012 P; 0,005 S; 0,04 % Mg_{зал.} Проби для металографічного аналізу відбирали за допомогою кварцових трубок діаметром 5 мм.

Також дослідженню піддавали промисловий синтетичний високоміцний чавун, що використовують для отримання виливків автомобільного призначення (хімічний склад, мас. частка, %): 3,0 C; 4,09 Si; 0,06 Mn; 0,04 P; 0,02 S; 0,02 Ni; 0,03 Cr). Чавун виплавлений дуплекс-процесом: дугова піч – індукційна піч. Для отримання кулястого графіту застосовувався нікель – магнієва лігатура аналогічна за складом, що наведено вище.

Графітові вкраплення у дослідних чавунах, їх бінарні зображення представлені на рис. 4.2. Морфологічних показників графітових вкраплень в дослідних чавунах: фрактальну розмірність лінії, що огинає графітове вкраплення (Fractal Dimension), аспект (Aspect) та кулястість (Roundness) представлено у табл. 4.1.



а – у лабораторному високоміцному чавуні, отриманому на чушкових чавунах у піщаних формах; б – у промисловому чавуні марки ВЧ 500-2, отриманому на чушкових чавунах і відцентровим методом; в – у лабораторному синтетичному високоміцному чавуні, отриманому на шихтових матеріалах підвищеної чистоти ;г – промисловий синтетичний чавун для виливка “Супорт”, отриманий на сталевих відходах у піщаній формі

Рисунок 4.2 – Графітні вкраплення
у дослідних чавунах (бінарні зображення)

Найбільш високі значення геометричних параметрів вкраплень графіту спостерігалися у заевтектичного лабораторного чавуна отриманого у піщаних формах, що відповідає графіту на рис. 4.2, а. Високі показники пояснюються спотворенням кулястих вкраплень внаслідок високого вмісту сірки – активного деглобуляризатора. Також високі значення морфологічних показників були у синтетичного лабораторного чавуну, що був виплавлений на шихтових матеріалах підвищеної чистоти і кристалізувався з високою швидкістю. Вкраплення графіту мають спотворену дедритоподібну форму, іноді вони уявляють собою зростки декількох куль, подібних як наведено на рис. 4.2, в.

Таблиця 4.1 - Морфологічні показники вкраплень графіту у дослідних чавунах (рис. 4.2)

Найменування чавуну, згідно рис. 4.2	Морфологічні показники		
	Аспект	Кулястість	Фрактальна розмірність
а	1,06	3,48	1,12
б	1,02	1,88	1,04
в	1,05	3,74	1,09
г	1,04	2,21	1,01

Зразки промислового чавуну марки ВЧ500 – 2, що кристалізувався у металевій відцентровій формі має найменші за розмірами вкраплення кулястого графіту, що рівномірно розподілений у металевій матриці. У нього спостерігаються майже правильні кулясті вкраплення (див. рис 4.2, б). Найменшу фрактальну розмірність та невеликі інші геометричні показники мали вкраплення графіту у промисловому синтетичному чавуні, типове вкраплення графіту якого наведено на рис. 4.2, г. Такий чавун має низький вміст домішок, що негативно впливають на формування кулястої форми вкраплень графіту – сірки, а також не містить титану, алюмінію, сурми та ін.

Також повільна кристалізація чавуну у піщаній формі сприяє формуванню правильної кулястої форми графіту.

Таким чином підтверджено, що фрактальна розмірність може слугувати кількісним показником вкраплень графіту у чавунах і характеризувати умови утворення та формування графіту. Підвищенні значення (більше одиниці) вказують на спотворення кулястої форми вкраплень графіту і тим більше чим більше це значення. Це може вказувати на недостатню кількість модифікатора або наявність у складі чавуну елементів – демодифікаторів. Дендритоподібні вкраплення графіту з високими показниками фрактальної розмірності можуть вказувати на занадто високу швидкість кристалізації. Отриманні характеристики дають можливість оцінити морфологію графіту, вдосконалити технологічний процес отримання високоміцних чавунів та прогнозувати експлуатаційну надійність литих виробів.

4.3 Морфологічні різновиди графіту у чавунах

Проведені дослідження у відбивному світлі на універсальному мікроскопі МБІ-6 дозволили виявити і встановити наступне. Переважна кількість включень кулястого графіту в чавунах несуть спадковість кристалічної гексагональної решітки графіту – сфера їх в перерізі шліфа оконтурена базисними гранями (шість або більше) і складається з декількох ланок конусоподібної форми, вершини яких сходяться в центрі включення. Мікроструктура всіх ланок гетерогенна і полікристалічна.

У деяких вкрапленнях графіту виявляється канал живлення, через який відбувається заповнення вуглецем оболонки газової бульбашки (див. рис. 4.3, а).

Важливий інтерес представляють вкраплення графіту, у яких не завершено процес утворення сфер. У центрі таких включень спостерігається гексагональна форма графіту, порожнину якого виконана конденсатом газової фази: субоксидлами кальцію, алюмінію, кремнію та ін. Які перекривають дифузію СО у оболонку з Mg_2O (див. рис. 4.3, б).

Що стосується газової бульбашки, то його порожнина краще виявляється в світлі в імерсійних препаратах, як було наведено у розділі 3 (див. рис. 3.16, а). Як видно з рис. 3.16, а), округла форма бульбашки оконтурена шістьма гранями (спадковість кристалічної решітки графіту) і забезпечена каналом живлення. Новоутворена оболонка бульбашки дуже тонка (1,5...2,0 мкм), досить тендітна, легко руйнується при виготовленні шліфа, прозора, світло-сірого кольору зі слабким зеленуватим відтінком. Оболонка аморфна, оптично ізотропна, має високий і змінний показник світло переломлювання $N = 1,750\ldots 1,770$, що вказує на складний і змінний склад твердого розчину бульбашки.

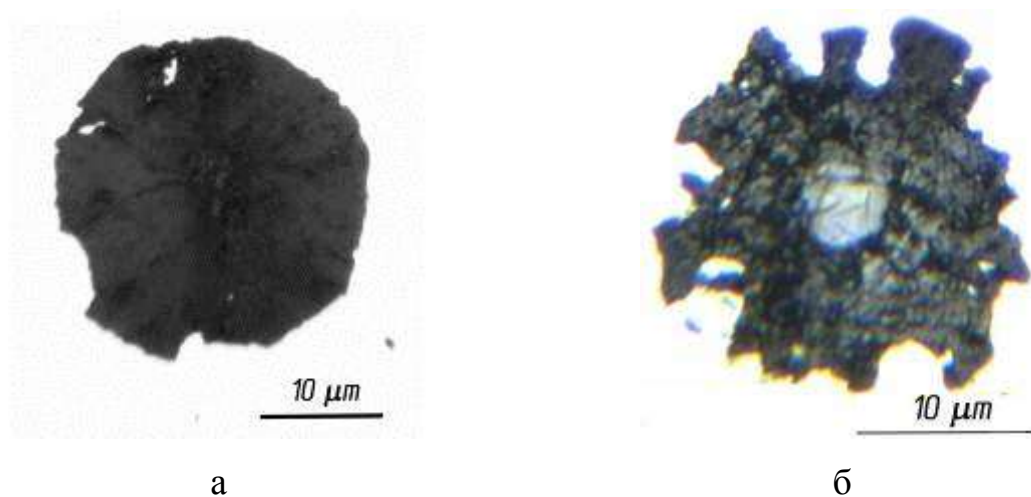


Рисунок 4.3 – Вкраплення графіту із сформованою кулястою формою (а) та вкраплення неповністю сформоване із каналом живлення у центрі (б)

Стінки каналу живлення товщають від бульбашки до основи гексагонального графіту, досягають 3 – 4 і більше мкм, відрізняються явно вираженим сірувато-зеленим кольором, напівпрозорі, ізотропні. Показник

світло переломлювання $N = 1,770$ і вище, що теж свідчить про утворення твердого розчину складного і змінного складу.

Як зазначалося у розділі 3, що периклаз – MgO відрізняється кубічною кристалічною структурою, прозорий, безбарвний, ізотропний, показник світлопереломлювання $N = 1,737$, що відповідає стехіометричному складу. Легко визначається в прохідному світлі.

Взагалі морфологія кулястих вкраплень графіту, що спостерігається у чавунах, відрізняється великою різноманітністю будови центральної і периферійних зон, наявністю пір і розривів, присутністю сторонніх фаз і з'єднань, як це видно з рис. 4.4.

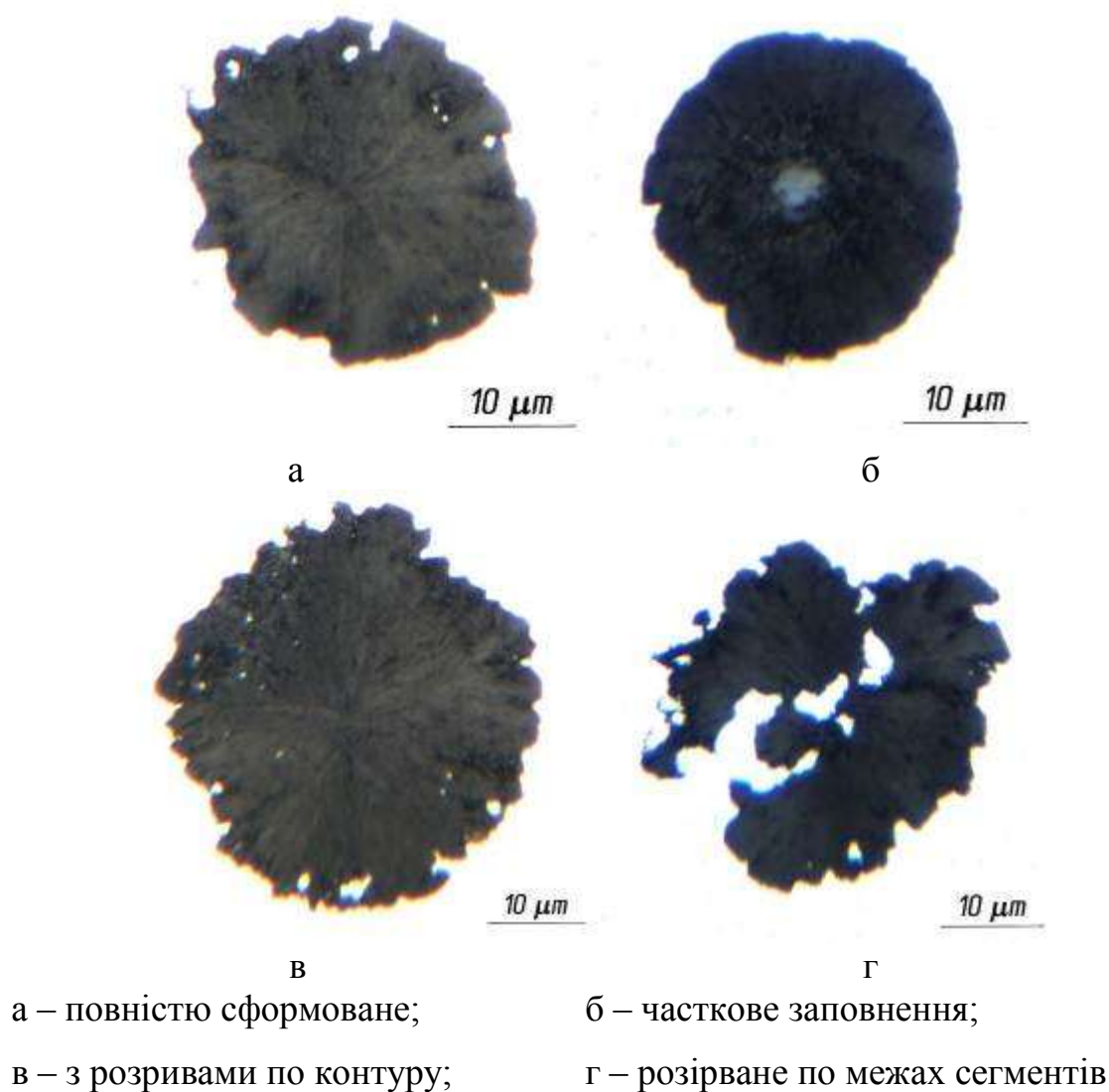


Рисунок 4.4 – Вкраплення графіту у високоміцному чавуні

Утворений графіт містить частинки таблітчатої форми (агрегати тонких листочків, прямокутних або шестикутних пластинок) та безліч дрібних частинок різної форми. Найтонші пластини графіту світло-сірого кольору прозорі, анізотропні, показник світлопереломлювання $N = 1,98$ і вище. Агрегати таких пластин непрозорі, ізотропні, сірого кольору з матовою поверхнею. Деякі пластини і агрегати пластин графіту, що цікаво, магнітні або слабomagнітні. У перетині шліфа розподіл цих агрегатів спостерігається по шести або більше сегментах, починаючи від периферії (відкладаються великі таблітчаті кристали), до центру - дрібні частинки графіту. Потім, у міру надходження окису вуглецю, таблітчаті кристали щільно відкладаються по всьому периметру газової бульбашки, формуючи, таким чином, кулясту форму графіту і заповнюючи її повністю або частково.

Повне заповнення газового бульбашки здійснюється при вільному доступі окису вуглецю - коли відкритий канал живлення (див. рис.4.4, а), а часткове - коли канал живлення перекритий конденсатом газової фази, розчиненої в рідкому чавуні, як на рис. 4.4, б. Збільшуючись в обсязі бульбашки графіт поступово витісняє газову фазу (CO_2 та інші гази), що призводить до розриву оболонки бульбашки і, відповідно, до утворення хвилястого або зигзагоподібного контуру вкраплення графіту кулястої форми. Нерідко розриви проходять більш глибоко - на межі того чи іншого сегмента, розриваючи їх повністю або частково (рис. 4.4, в, г).

Слід зазначити, що поряд з формуванням включень графіту кулястої форми і, відповідно, заповненням його обсягу графітом, заповнюється і канал живлення, на якому також відкладаються пластинки графіту. Нашарування тонких базисних шарів графіту один на одного призводить до потовщення стінок «заростання» каналу живлення і, відповідно, до звуження його порожнини. Окис вуглецю, що надходить через вузький канал живлення в решту обсягу бульбашки, має вже інші властивості – не диспропорціонує (не розпадається). Він знаходиться в так званому «загартованому» стані, має плівкову форму, аморфну або прохованокристалічну мікроструктуру, володіє

сильним металоподібну блиском. Розподіляється віялоподібно від каналу живлення до периферії шестикутних конусоподібних ланок, покриваючи всю поверхню раніше утворилися первинних кристалів графіту (див. рис. 4.4 б, в).

На цьому припиняється процес повного формування кулястих включень графіту. У разі перекриття каналу живлення конденсатом субоксидов інших елементів (кальцію, алюмінію, кремнію та ін.), розчинених у рідкому чавуні, подальше формування кулястої форми графіту переривається (рис. 4.4, б).

Крім вуглецю, в об'єм бульбашки дифундують і інші гази – субоксиди: SiO , AlO , Si_2O , Al_2O , Ca_2O , Mg_2O . Малостійкі субз'єднання, такі як SiO , AlO , подібно CO , розпадаються на метал і оксид вищої валентності, утворюючи при цьому типові структури розпаду. Іноді, поблизу каналу живлення, на поверхні утвореного графіту, спостерігаються структури розпаду монооксиду кремнію. Більш стійкі субоксиди (Si_2O , Al_2O) присутні в метастабільному «загартованому» стані у вигляді найдрібніших голочок, пластинок і призм. Субоксиди (Mg_2O , Al_2O , Ca_2O , Si_2O), добре взаємодіють між собою, добре розчиняються у своїх окисах, утворюючи тверді розчини складного та перемінного складу. Вони також дифундують разом з вуглецем та впливають на процес формування вкраплень графіту.

На рис. 4.5 показано вкраплення графіту з наявністю таких продуктів розпаду газової фази, а табл. 4.2 результати мікрорентгеноспектрального аналізу.

Таблиця 4.2 - Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (відповідно рис. 4.2 г)

Місце аналізу згідно рис. 4.5	Вміст елементів, масова частка, %								
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe
023	17,33	7,97	0,72	0,59	2,20	0,48	6,3	2,18	62,22
024	11,78	7,11	0,27	0,72	4,73	0,19	4,72		70,48
025	16,4	2,21	0,44	0,63	5,25		0,52	7,22	67,33

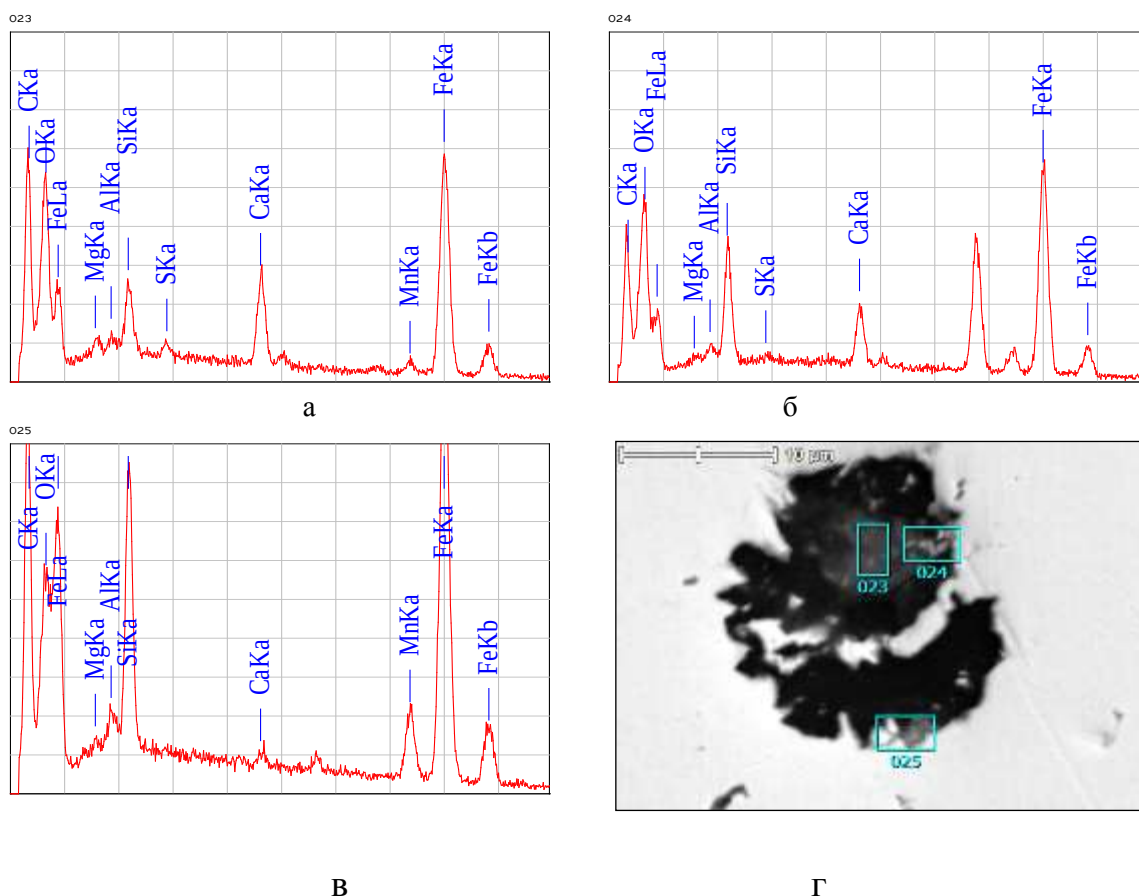


Рисунок 4.5 – Рентгенограми (а – г) та місце проведення локального мікрорентгеноспектрального аналізу високоміцного чавуну

Значний інтерес становлять вкраплення графіту, в яких не завершився процес сфероїдизації. У таких вкрапленнях виявлений конденсат субоксидів інших елементів (кальцію, алюмінію, кремнію), що розчиняються у рідкому чавуні та перешкоджають повному формуванню кулястих вкраплень графіту.

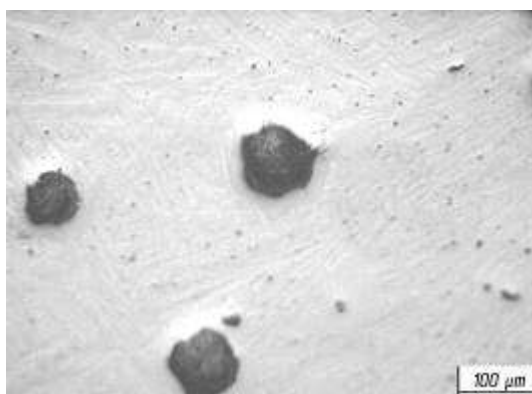
Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що нестехіометричні з'єднання заліза, кремнію, магнію та ін. елементів (субоксиди) приймають активну участь при формуванні вкраплень графіту у чавунах.

4.4 Внутрішня будова кулястих вкраплень графіту

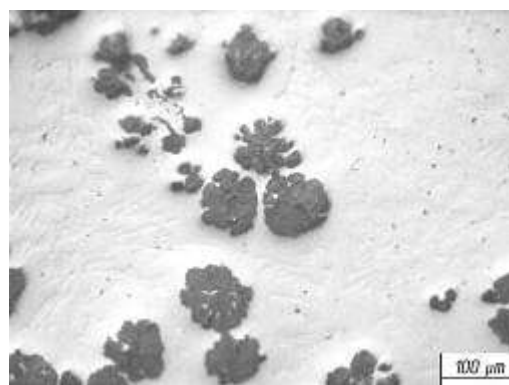
Для з'ясування внутрішньої будови вкраплень графіту проводили спеціальні дослідження на синтетичному чавунах, отриманих у промислових і лабораторних умовах (див. рис. 4.2).

Мала кількість домішок у чавуні буде сприяти тому, що головним чином магній буде йти не на рафінування чавуну, а на утворення кулястого графіту. Відомо, що утворення графіту, як правило відбувається на поверхні розділу, і чим більше домішок, тим більше буде цих поверхонь. Тому часто у синтетичних чавунах спостерігається менша кількість вкраплень графіту.

Кулясті вкраплення графіту були квазіглобулярними, і уявляли собою у перерізі багатокутники (рис. 4.6, а). Крім того, що наряду зі звичайним кулястим графітом, спостерігався також так званий «розірваний» графіт, як на рис. 4.6, б. Утворення останнього пов'язують з тим, що у пересиченому вуглецем розчині графіт зростає таким чином, бо відсутній опір матриці - аустеніту, очищенням призматичних граней від кисню та сірки, досягненням критичних розмірів радіуса глобуля (7...20 мкм) та зростанням швидкості охолодження від 20 до 350 °C/хв. [11, 96].



а



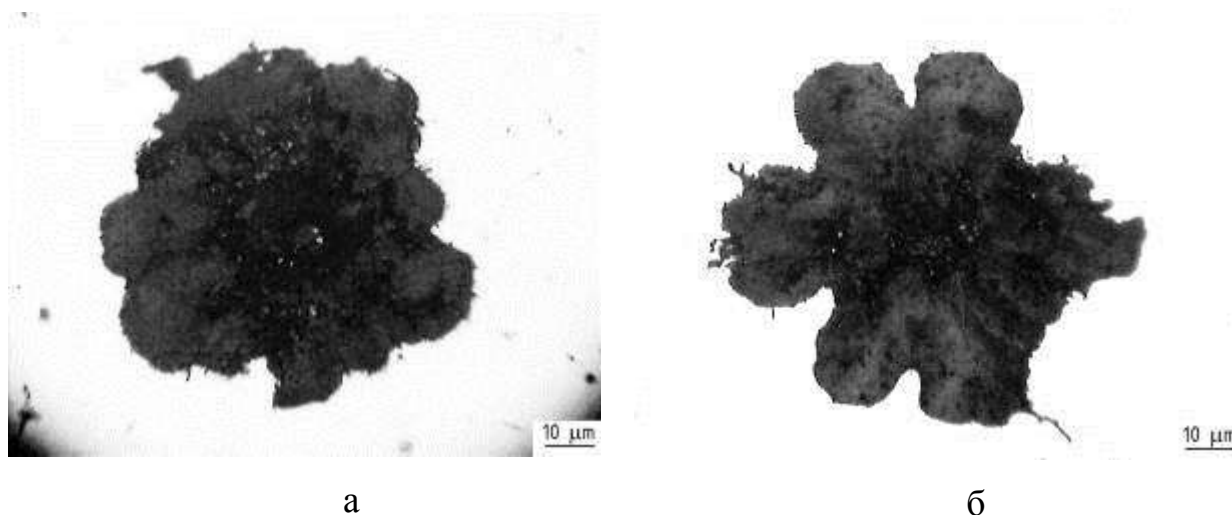
б

а – кулястий графіт; б – «розірваний» графіт

Рисунок 4.6 – Форма вкраплень графіту у дослідному чавуні

У нашому випадку швидкість охолодження була також досить високою і знаходилась як раз у таких межах (до 350 °C/хв.). Вміст сірки був на низькому рівні (0,005 %).

Застосування імерсійних об'єктивів виявило, що такі вкраплення графіту уявляють собою або зростки декількох куль, або так званий «вироджений», «підірваний» графіт (рис. 4.7, а, б).



а – вкраплення зростків кулястого графіту;

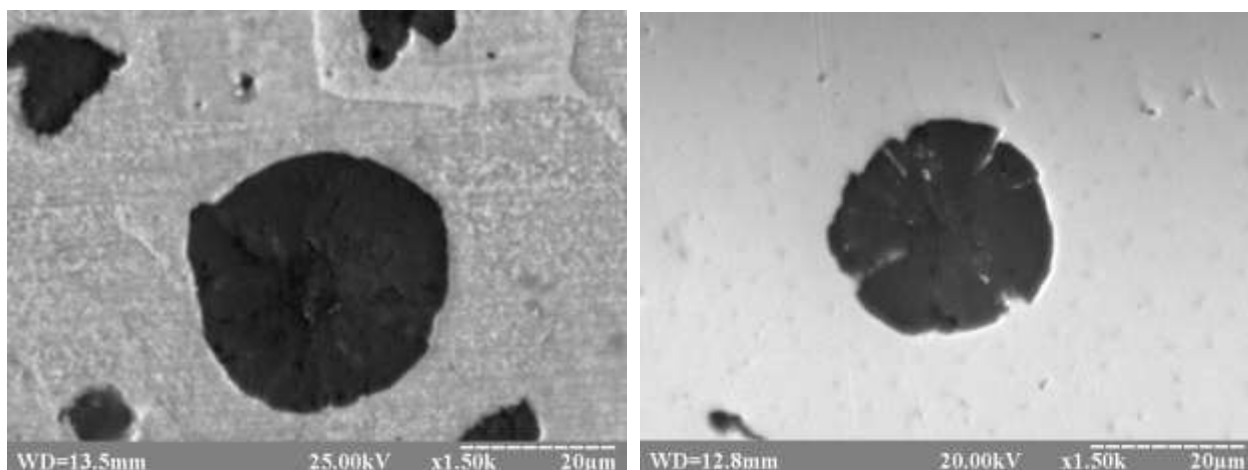
б – вкраплення «виродженого» кулястого графіту

Рисунок 4.7 – Типові вкраплення графіту кулястої форми у заевтектичному синтетичному чавуні хімічного складу (мас. частка, %):

4,59 C; 2,48 Si; 0,042 Mn; 0,042 Cr; 0,92 Ni; 0,472 Cu;

0,012 P; 0,005 S; 0,04 % Mg_{зал.}

Морфологія таких вкраплень також суттєво відрізнялася від включень кулястого графіту, що спостерігається у заевтектичних синтетичних чавунах промислової частоти (рис. 4.8, а, б).



а

б

а – суцільне кулясте вкраплення графіту;

б – кулясте вкраплення з окремими секторами

Рисунок 4.8 – Типові вкраплення графіту
у промисловому синтетичному чавуні для виливка «Супорт»
хімічного складу (мас. частка, %): 3,0 С, 4,09 Si; 0,06 Mn;
0,04 Р; 0,02 S; 0,02 Ni; 0,03 Cr);

На рис. 4.9 наведені злами зразків синтетичного чавуну, що показують внутрішню будову графітових вкраплень. Наведені включення графіту відрізняються великою різноманітністю будови центральної і периферійної зон.

Дослідження графітових вкраплень у синтетичних чавунах виявило їх аналогічну внутрішню будову, що спостерігалася у високоміцних чавунах, виплавлених на звичайних шихтових матеріалах. Встановлено, що у включеннях графіт має таблітчасту форму (агрегати тонких листочків, прямокутних або шестикутних пластинок) і складається з безлічі дрібних частинок різної форми. На периферії вкраплень графіту відкладалися крупні таблітчасті кристали, у а центрі – дрібні.

4.5 Висновки

1. Встановлено, що обробка рідкого чавуну модифікаторами, які сприяють утворенню кулястої форми графіту призводить до змінювання умов росту кристалів графіту, сприяє зростанню графіту у вигляді компактних вкраплень. Виділені з рідкого металу вкраплення графіту мають таку ж форму як і елементарна форма гексагональної решітки графіту. Тому можна припустити, що утворення кулястих вкраплень відбувається відповідно власній гексагональній природі графіту. Кристали та вкраплення графіту за різним масштабним фактором мають самоподібність. Утворення кулястої форми графіту під час обробки чавуну модифікаторами відбувається внаслідок компенсації впливу опору середовища на природне утворення шестигранної форми вкраплень.

2. Підтверджено, що утворення графіту у чавунах підпорядковується теорії фракталів і є одним із її прикладів, тому фрактальна розмірність може слугувати кількісним показником вкраплень графіту у чавунах і характеризувати умови утворення та формування графіту. Підвищенні значення (більше одиниці) вказують на спотворення кулястої форми вкраплень графіту і тим більше чим більше це значення. Це може вказувати на недостатню кількість модифікатора або наявність у складі чавуну елементів — демодифікаторів. Дендритоподібні вкраплення графіту з високими показниками фрактальної розмірності можуть вказувати на занадто високу швидкість кристалізації. Отриманні характеристики дають можливість оцінити морфологію графіту, вдосконалити технологічний процес отримання високоміцних чавунів та прогнозувати експлуатаційну надійність литих виробів.

3. Виявлено три морфологічних різновиди графіту, що утворюються в різні періоди зміни фізико-хімічних умов рідкого чавуну: в момент взаємодії магнію з окисом вуглецю – чітко огранована (найчастіше шестигранна); в

період диспропорціювання окису вуглецю в обсязі газової бульбашки - агрегати кристалів різної форми; в період «гартування» окису вуглецю - плівкова (прихованокристалічна).

4. Запропоновано новий механізм утворення кулястої форми графіту, який обумовлений інтенсивною взаємодією магнію з оксидом вуглецю і одночасним утворенням газової бульбашки, каналу живлення, що складаються з метастабільною субоксиду магнію, і графіту, що уявляє основу - гирло для каналу живлення. Утворюється єдина система живлення, по якій здійснюється дифузія окису вуглецю та інших газів, розчинених в рідкому чавуні. Встановлено, що повне заповнення всього обсягу газової бульбашки графітом здійснюється в три етапи: перші два етапи - первинним графітом, який осідає на внутрішній оболонці бульбашки, починаючи від периферії до центру, потім формує кулясту форму графіту і третій заключний - вторинним графітом. Показано, що наявність домішок порушує процес формування кулястої форми графіту і, в такому випадку, обсяг газової бульбашки заповнюється в два етапи, переважно, кристалами первинного графіту.

5. Встановлено, що будова кулястого вкраплення графіту складається з первинного кристалічного графіту, що утворює агрегати кристалів – крупні на периферії та дрібні у центрі, та вторинного плівкового графіту.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ ВИРОБНИЦТВА ЧАВУННИХ ВИЛИВКІВ НА ФОРМУВАННЯ ГРАФІТНОЇ ФАЗИ

Викладені теоретичні й експериментальні результати створення наукових і теоретичних основ керування графітовою фазою у чавунах на основі дослідження її формоутворення внаслідок впливу газової фази та інших різних факторів [277...289].

5.1 Вплив газонасиченості на утворення графіту у чавунах

Наявність газових домішок у технічних чавунах може не тільки знижувати якість литва внаслідок появи специфічних дефектів, а і суттєво впливати на процеси структуроутворення. Також відомо [1], що газонасиченість чавуну може суттєво змінюватися від умов плавки, шихтових матеріалів, ливарної форми та інших факторів. Причому значення часто має не стільки абсолютний вміст газів, скільки їх стан або форма знаходження у чавунах. Тому вивчення впливу умов плавки та газових домішок на формування структури чавунів є актуальним для ливарного виробництва. Особливу зацікавленість викликає вплив газів на морфологію графіту з метою забезпечення високої якості чавунних виливків.

У якості шихти для виплавки чавунів використовували переробний та ливарні чушкові чавуни (ПЛ1, ПЛ2, Л5), сталевий брухт (Ст. 3), феросиліцій (ФС45) та феромарганець (ФМн78). Сірий чавун виплавляли у вагранці, продуктивністю 10 т/год, а також у електродуговій (ДСП-1,5) та індукційній (ІЧТ-1) печах. Ковкий та високоміцний чавун виплавляли у індукційних печах ІЧТ-6 та ІЧТ-1 відповідно. Для отримання кулястого графіту на дно

нагрітого ковша давали нікель-магнієву лігатуру (15 %Mg, 0,6 %Ce), що попередньо виготовляли з електролітичного нікелю, первинного магнію та фероцерію під барієвим флюсом. Зверху лігатуру вкривали шаром феросилікобарію ФС65Ба4. Кількість добавок складала до 1,0 % від маси рідкого металу. Для зменшення часу високотемпературного відпалу білого чавуну та полегшення утворення графіту відпалу у ківш давалася присадка алюмінію у кількості 0,015 %.

Для контролю хімічного складу та структури металу відливали стандартні проби. Проби для аналізу газів відбирали у ковші при температурі до 1300 °С. У ковкому чавуні газонасиченість вимірювалася після проведення високотемпературного відпалу (при температурі 980 °С протягом 24 годин).

Газонасиченість газами сірого чавуну у різних плавильних агрегатах наведена у табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Газонасиченість сірого чавуну марки СЧ10 у різних плавильних агрегатах

Тип печі	Вміст газів					
	Кисню		Водню		Азоту	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Вагранка	30	0,0030	3	0,0003	80	0,0080
Дугова піч	20	0,0020	3	0,0003	80	0,0080
Індукційна піч	15	0,0015	2	0,0002	50	0,0050

Рівень газонасиченості ковкого чавуну наведено у табл. 5.2. Кількість газів у чавуні вимірювалася у початковому стані, безпосередньо під час виплавки (у білому чавуні) та у готовому стані - після відпалу (у ковкому чавуні).

Таблиця 5.2 – Вміст газів у ковкому чавуні марки КЧ30 – 6

Тип проби	Вміст газів					
	кисню		водню		азоту	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Білий чавун (до відпалу)	50	0,005	3	0,0003	120	0,012
Ковкий чавун (після відпалу)	20	0,002	2	0,0002	160	0,016

У таблиці 5.3 наведено вміст газів у високоміцному чавуні.

Таблиця 5.3 – Газонасиченість високоміцного чавуну марки ВЧ 500-2

Проба	Вміст газів					
	Кисню		Водню		Азоту	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
з печі (до обробки)	30	0,0030	3	0,0003	70	0,007
з ковша (після обробки)	10	0,0010	-	-	40	0,004

Встановлено, що найбільшу концентрацію у чавунах з усіх газів має азот: 0,01...0,016 % у білих і ковких та 0,005...0,008 % у сірих. Причому менші значення концентрації азоту відповідають умовам індукційної плавки. Водень у всіх чавунах мав найменший вміст і не перевищував 0,0003 %. Газонасиченість чавуну помітно змінюється при тривалому високотемпературному відпалу білого чавуну на ковкий, при цьому збільшується вміст азоту (до 0,016 %), а вміст кисню та водню навпаки

знижується. Загальний вміст кисню у чавунах був також невеликим (0,005...0,001 %). Найбільші значення відповідають білому чавуну, менші – чавунам з графітною фазою. Як і слід було очікувати, вміст кисню у чавунах суттєво зменшується при модифікуванні магнієм і зміні пластинчастої морфології графіту на кулясту. Але загальний вміст кисню навіть у графітизованих чавунах може коливатися у значних межах. В окремих випадках вміст кисню коливався від 10 ppm до 30 ppm (0,001...0,003 %) і навіть більше. Це, мабуть, пов'язано із залежністю від фізико-хімічних умов плавки (хімічного складу, температури металу, стану модифікатору тощо) та формою існування кисню у чавунах.

Для зменшення кількості факторів впливу додатково дослідження виконувалися на синтетичних чавунах зі зменшеною кількістю шкідливих домішок (фосфору та сірки) в порівнянні з промисловими чушковими чавунами. Для дослідження використовували синтетичні чавуни з різною морфологією графіту, хімічний склад яких наведено у табл. 5.4. За шихтові матеріали використовували спеціально підготовлені металеві брикети, що отримували за методикою наведеною у розділі 2. Для доведення складу чавуну за кремнієм використовували кристалічний кремній (Кр1, ГОСТ 2169-69). Для одержання кулястого графіту використовували нікель-магнієву лігатуру (15 % магнію), що попередньо виготовляли з електролітичного нікелю (Н-1, ГОСТ 849-97) та первинного магнію (Мг 95, ГОСТ 804-93).

Таблиця 5.4 – Хімічний склад дослідних чавунів

Вид чавуну	Хімічний склад, масова частка, %				
	вуглець	кремній	марганець	сірка	фосфор
Білий чавун	4,60	0,05	0,050	0,020	0,012
Сірий чавун	4,60	1,50	0,045	0,020	0,012
Високоміцний чавун	4,59	2,50	0,042	0,005	0,012

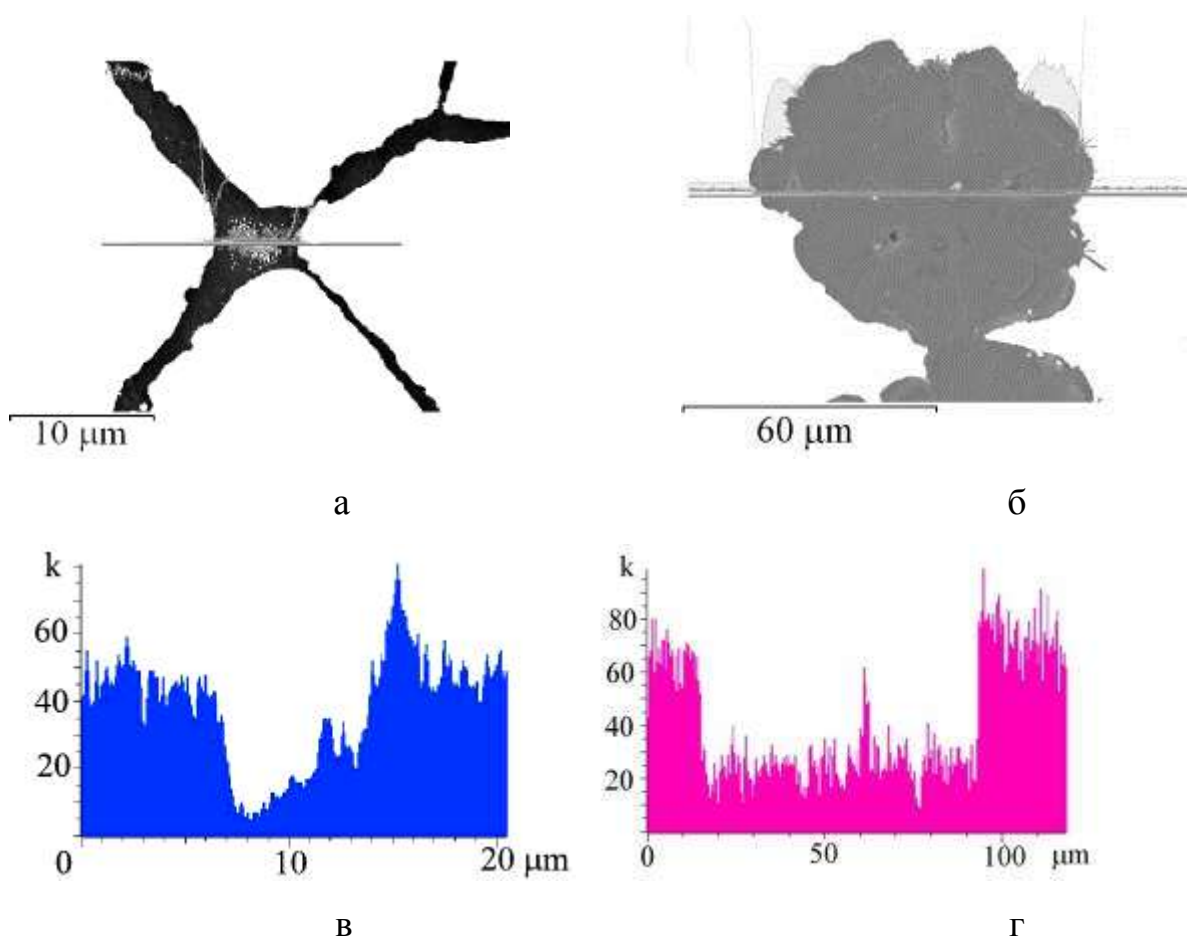
Плавку виконували у відкритій індукційній печі зі спеціально виготовленим графітовим осердям в алундовому тиглі діаметром 35 мм та висотою 100 мм. Після розплавлення шихти і досягнення металом температури 1450 °С до нього фракційно додавали кристалічний кремній та нікель-магнієву лігатуру. Розмір фракції додавання складав 0,5...1,0 мм. Після засвоєння кожного додавання відбирали порцію металу за допомогою кварцових трубок діаметром 5 мм. Потім з відібраного металу виготовляли проби для газового аналізу та шліфи для металографічних та рентгеноспектральних досліджень.

Вміст кисню у дослідних чавунах наведено у табл. 5.5.

Для з'ясування переважного розподілу кисню між металевою основою та графітовою фазою виконували також мікрорентгеноспектральний аналіз сірого та високоміцного чавунів (рис. 5.1 і 5.2). У табл. 5.6 і 5.7 наведено дані з локального аналізу чавунів.

Таблиця 5.5 – Вміст кисню у дослідних чавунах

Тип чавуну	Вміст кисню,		
	одиниці ppm	мас. частка, %	см ³ / на 100 г металу
Білий чавун	60	0,006	4,2
Сірий чавун	30	0,003	2,1
Високоміцний чавун	20	0,002	1,4

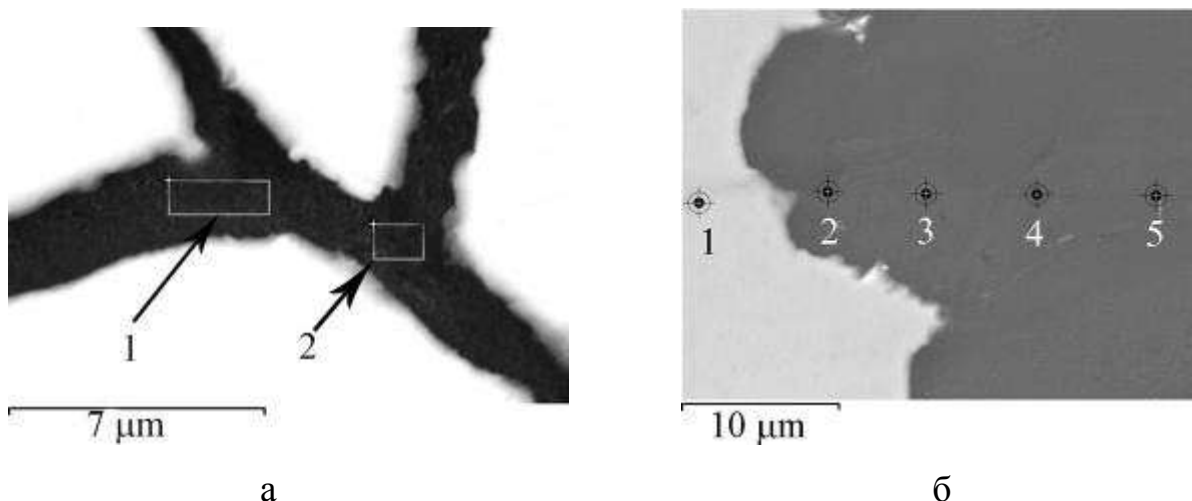


а, б – вкраплення графіту та лінія сканування сірого та високоміцного чавунів відповідно;

в, г – розподіл кисню у сірому та високоміцному чавуні відповідно

Рисунок 5.1 – Розподіл кисню за структурними складовими у дослідних чавунах

Як видно з табл. 5.5, вміст кисню у чавунах суттєво зменшується під час додавання сильних розкислювачів – кремнію та магнію. Як і слід було очікувати, найменший вміст кисню спостерігали у чавунах з кулястим графітом (0,002 %). Але слід відзначити, що різниця між вмістом кисню у сірому чавуні була досить незначною (0,003 %), на відміну від білого чавуну (0,006 %).



а - у сірому чавуні; б - у високоміцному чавуні

Рисунок 5.2 – Місця проведення локального мікрорентгеноспектрального аналізу дослідних чавунів:

Таким чином підтверджується, що між вмістом газів (особливо киснем) і формою вкраплень графіту існує взаємозв'язок. Одночасно, проявляється загальна тенденція зменшення кількості газів за збільшенням компактності вкраплень графіту.

Додатково виконані точкові мікрорентгеноспектральні дослідження встановили, що локальний вміст кисню може бути суттєво більший. Наприклад, для сірих чавунів у графітових вкрапленнях спостерігали підвищений вміст кисню, що досягав майже 7 % (табл. 5.6). У високоміцних чавунах (рис. 5.2, б) локальний вміст кисню у кулястих вкрапленнях графіту був у два рази меншим – 3,45 % (див. табл. 5.7).

Встановлено, що у вкрапленнях графіту, окрім власне вуглецю, присутніми є інші елементи, що містяться у чавунах: магній (до 3,6 %), залізо (до 5,5 %), кисень (до 6,9 %) та іноді значно менша кількість інших елементів (алюмінію, кальцію, кремнію та ін.).

Таблиця 5.6 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (відповідно рис. 5.2 а)

Місце аналізу	Вміст елементів, масова частка, %						
	C	O	Si	S	Mn	Fe	Разом
1	90,78	3,66	0,11	0,18	0,72	4,55	100,00
2	87,35	6,89	0,06	0,12	-	5,58	100,00

Таблиця 5.7 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (відповідно рис. 5.2 б)

Місце аналізу	Вміст елементів, масова частка, %									
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Ni	Разом
1	6,87	-	-	0,25	2,03	-	-	89,42	1,42	100,00
2	94,97	3,45	-	-	-	-	-	1,58	-	100,00
3	85,70	0,75	3,61	2,39	0,19	3,88	2,89	0,59	-	100,00
4	95,87	3,31	-	-	-	-	-	0,82	-	100,00
5	95,52	3,41	-	-	-	-	-	1,07	-	100,00

Відповідно даним мікрорентгеноспектрального аналізу вагові частки магнію, кремнію, кисню та заліза добре узгоджуються між собою та свідчать про утворення складного нестехіометричного складу субоксидів. Тобто у момент внесення кремнію або магнію до рідкого чавуну відбувається їх взаємодія з оксидом вуглецю та утворення складної метастабільної газової фази субоксидів магнію, кремнію, заліза та інших елементів. Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що парова субоксидна фаза заліза, кремнію, магнію та інших елементів приймають активну участь у формуванні вкраплень графіту різної морфології у чавунах. Спеціально проведеними петрографічними дослідженнями у чавунах були виявлені субоксид кремнію (SiO) у сірих і ковких чавунах та субоксид магнію у високоміцних чавунах та інші леткі субоксиди (AlO), що збільшують

загальний вміст кисню у чавунах, але могли не фіксуватися при визначенні методом вакуум-плавлення.

Ці субоксиди утворюються при високих температурах (1300...1350 °C) при взаємодії відповідних елементів з окисом вуглецю. Як було показано раніше вони багато в чому відповідають за морфологію графітної фази у чавунах.

Таким чином підтверджується тенденція, що між вмістом газів (особливо киснем) і формою вкраплень графіту існує взаємозв'язок. При чому, проявляється загальна тенденція зменшення кількості газів при збільшенні компактності вкраплень графіту. Встановлено, що головну роль у формуванні графіту має не тільки загальний вміст кисню, а форма його знаходження у чавунах. Так, при наявності значної кількості елементів з високою спорідненістю до кисню (кремнію, марганцю, магнію, алюмінію та ін.), виникає його дефіцит, і при взаємодії з оксидом вуглецю утворюються оксиди зниженої валентності субоксиди. Останні приймають активну участь у формуванні вкраплень графіту та його морфології у чавунах.

5.2 Вплив сірки на утворення графіту у чавунах

У чавунах сірка є поверхнево-активною домішкою, що суттєво впливає на морфологію графіту, але механізм її впливу залишається багато в чому нез'ясованим і потребує додаткових досліджень.

Внаслідок високої хімічної спорідненості сірка у чавунах утворює сульфід марганцю та заліза. Причому сульфід марганцю можуть містити домішки інших елементів, насамперед кисню, утворюючи тверді розчини перемінного складу: FeS-MnS, FeO-FeS, MnO-MnS, FeS-MnO-MnS та ін., що відрізняються ступенем прозорості та кольором. Морфологія таких сульфідів марганцю залежить від вмісту кисню. Такі сульфід марганцю є слабо прозорими або

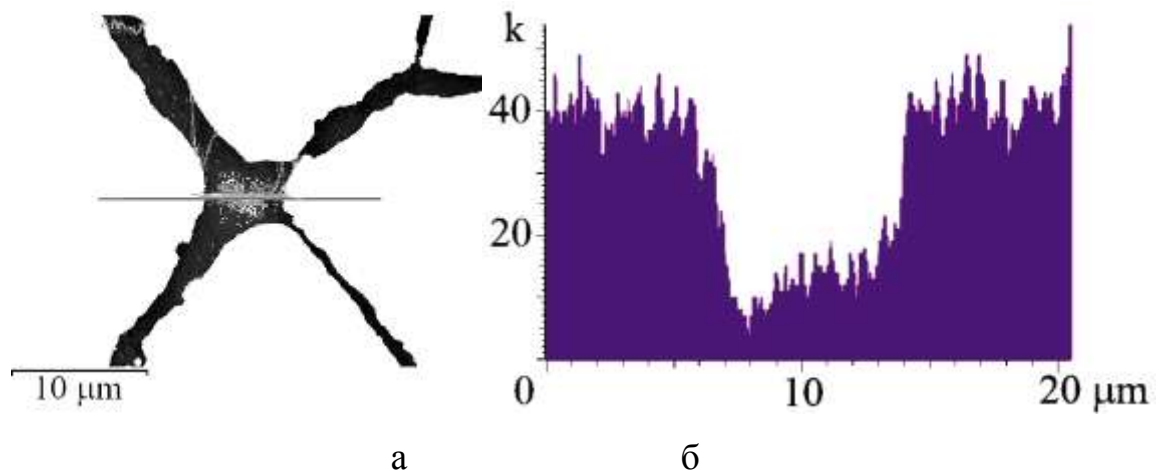
дуже прозорими, мають сірувато-зелене забарвлення та яскраво зелений колір, що характерно за наявності Mn_2O . Різна ступінь прозорості, а також наявність у їх складі кисню та вуглецю дозволяє віднести їх до твердих розчинів типу Mn-S-C-O. Наявність високого вмісту вуглецю та кремнію посилюють активність сірки, вона може утворювати за високої температури малостійкі сполуки з киснем (SO_2 , SO , S_2O_3), вуглецем (CS_2 , CS), кремнієм (SiS , SiS_2) [127].

Для дослідження використовували сірі та високоміцні чавуни, що відповідали за хімічним складом маркам СЧ10 (СОУ МПП 77.140.80-311:2009) та ВЧ 500 – 2 (ДСТУ 3925 – 99).

Плавку чавуну проводили у високочастотній індукційній печі з кислою футерівкою місткістю 30 кг. У якості шихти використовували переробний чавун марки ПЛ-2, чавунний та сталевий брухт, феросиліцій ФС45.

Для отримання синтетичного чавуну в якості шихтових матеріалів використовували спеціально підготовлені металеві брикети порошку заліза та малозольного графіту (див. розділ 2). Плавку проводили у відкритій індукційній печі в алундовому тиглі. Для доведення складу чавуну за кремнієм використовували кристалічний кремній. Вміст сірки у синтетичному чавуні складав 0,005 %. Для отримання кулястого графіту використовували нікель-магнієву лігатуру (15 % Mg, 0,6 % Се).

Проведення мікрорентгеноспектрального аналізу сірих чавунів виявило, що сірка головним чином розчинена у металевій матриці, а у графітових вкрапленнях її концентрація значно менша і має дуже нестабільний хаотичний характер (див. рис. 5.3). Останнє підтверджується локальним мікрозондовим аналізом графітових вкраплень пластинчатої форми наведеного на рис. 5.4, а результати – у табл. 5.8.



а – пластинчатий графіт та лінія сканування;
б – розподіл сірки

Рисунок 5.3 – Розподіл сірки та кисню у сірому чавуні

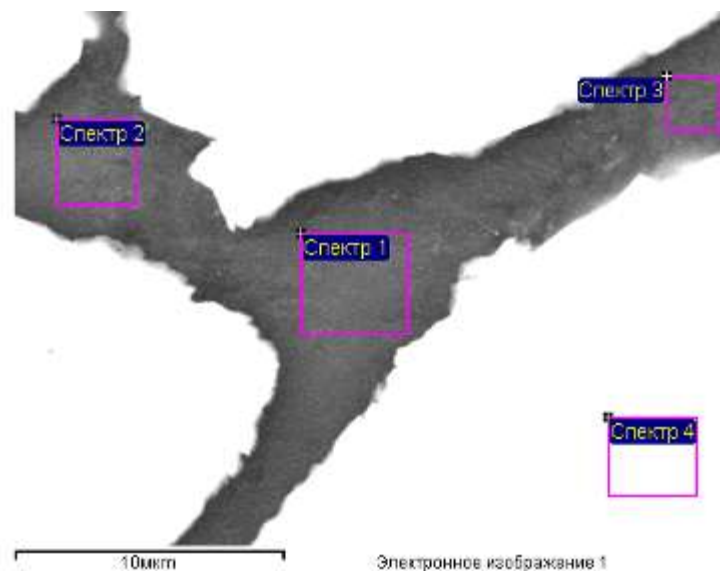


Рисунок 5.4 – Місця проведення локального мікрорентгеноспектрального аналізу

Слід також привернути увагу на те, що у місцях аналізу де спостерігається наявність сірки часто відсутня будь-яка наявність вмісту марганцю (спектр 1, таблиця 5.8). Натомість завжди фіксується наявність кисню, а також заліза та кремнію.

Таблиця 5.8 – Результати локального мікроренгеноспектрального аналізу (відповідно рис. 5.4.)

Місце аналізу	Вміст хімічних елементів, мас. частка, %							
	C	O	Si	S	Ca	Mn	Fe	Разом
Спектр 1	92,84	5,31	0,05	0,03	-	-	1,76	100,00
Спектр 2	93,39	4,29	0,01	-	-	-	2,31	100,00
Спектр 3	88,50	5,80	0,08	-	0,05	-	5,57	100,00
Спектр 4	1,61	-	3,26	0,19	-	1,00	93,94	100,00

Відомо [127], що сульфіді заліза та марганцю при наявності кисню розчиняються у закису заліза утворюючи оксисульфідні вкраплення або тверді розчини перемінного складу. При чому морфологія сульфідів марганцю залежить від вмісту кисню. Такі сульфіді мають сірватозелене зафарблення, слабо прозорі або дуже прозорі та мають яскраво зелений колір, що характерний для Mn_2O . Різний ступінь прозорості, а також наявність у їх складі кисню та вуглецю дозволяє віднести їх до твердих розчинів типу Mn-S-C-O. Наявність високого вмісту вуглецю та кремнію посилюють активність сірки, вона може утворювати при високих температурах малостійкі з'єднання з киснем (SO_2 , SO , S_2O_3), вуглецем (CS_2 , CS), кремнієм (SiS , SiS_2).

У рідкому чавуні внаслідок високого вмісту сильних розкислювачів (насамперед, кремнію) існує дефіцит кисню і внаслідок цього створюються умови для виникнення окислів зниженої валентності. Наприклад SiO , Mn_2O та ін. Навіть в певних умовах може відбуватися реакція перетворення оксисульфідів у сульфід кристалічної форми [127]:



Такі сульфід марганцю мають правильну кристалічну форму (трих-, чотирьох- або шестигранну). Ця реакція не завжди відбувається до кінця і її розвиток залежить від фізико-хімічних умов розплаву [127].

Аналогічна картина спостерігається і у промислових високоміцних чавунах (ВЧ500-2). Іноді наявність у центрі кулястих вкраплень графіту концентраційних піків магнію та сірки дає змогу вважати, що саме сульфід магнію і є зародком кулястого графіту (див. рис. 5.5).

Однак наявність підвищених концентрацій магнію та сірки може спостерігатися необов'язково у центрі вкраплення (див. рис. 5.6). Для ілюстрації цього на рис. 5.7 показано точки локального мікрорентгеноспектрального аналізу синтетичного чавуну, а у табл. 5.9 наведені результати. Встановлено, що концентраційні піки магнію та сірки (спектр 1, табл.5.9) розташовані на периферії кулястого вкраплення графіту.

В інших точках сірка при її невисокому загальному вмісті у чавуні (менш 0,005 %) та високій швидкості охолодження взагалі не ідентифікувалася у графітових вкрапленнях. Мабуть, вона відтіснялася у міждедритний простір первинних кристалів аустеніту, утворюючи комплексні сульфід або оксисульфід магнію.

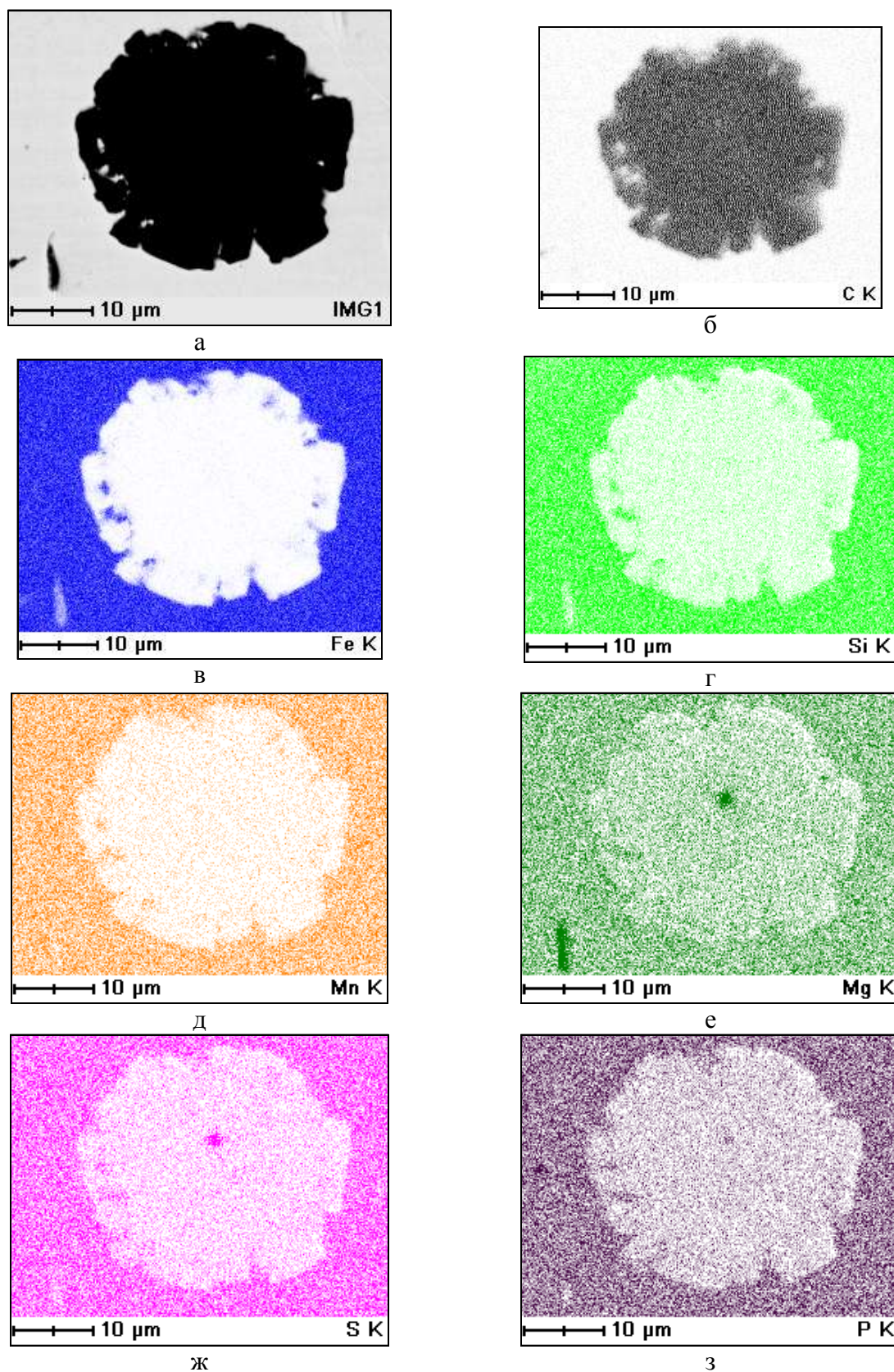
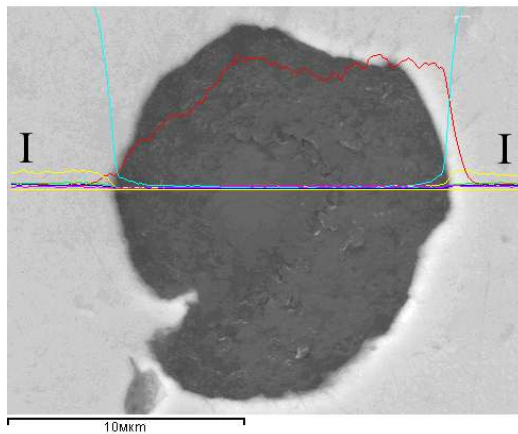
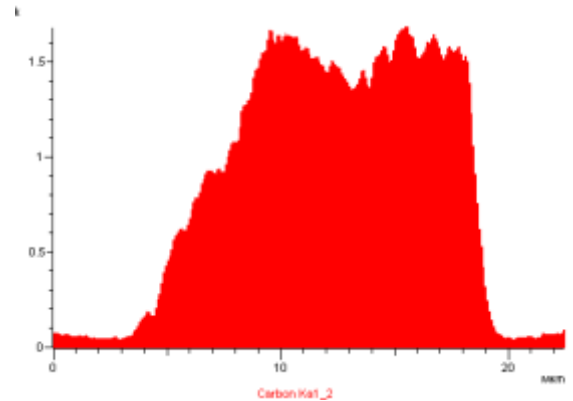


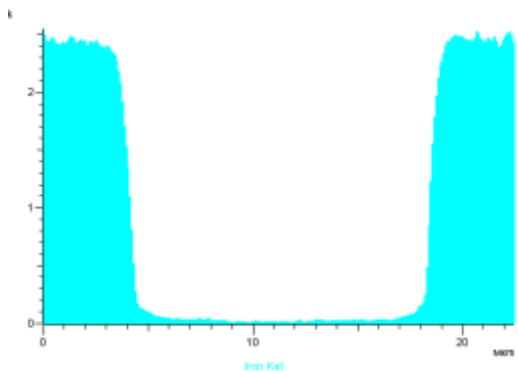
Рисунок 5.5 – Вкраплення кулястого графіту (РЕМ) у високоміцному чавуні після відпалу (а) та характер розподілу у ньому вуглецю (б), заліза (в), кремнію (г); марганцю (д), магнію (е), сірки (ж), фосфору (з): інтенсивність зафарблення вказує на підвищення концентрації



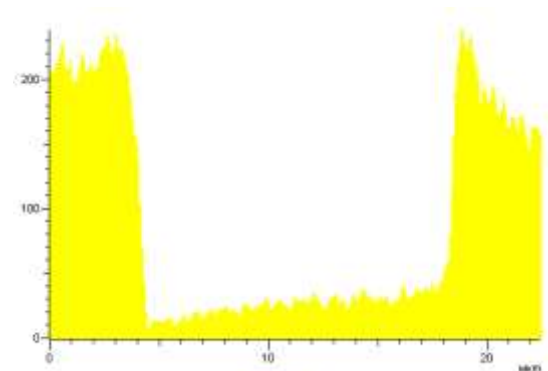
а



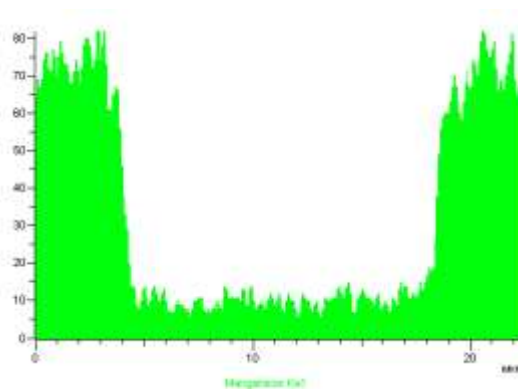
б



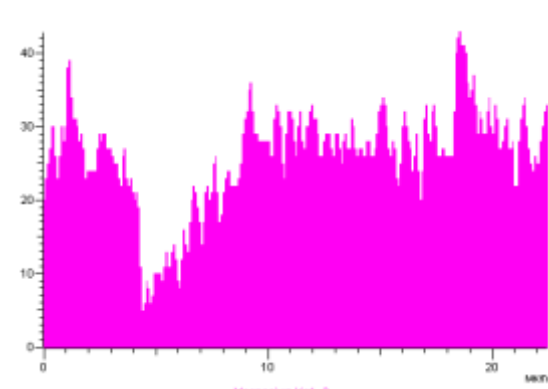
в



г



д



е

I - I – лінія пересування мікросонду

Рисунок 5.6 – Вкраплення кулястого графіту (у вигляді коми) у високоміцному чавуні (а) та концентраційні спектрограми розподілу у ньому вуглецю (б), заліза (в), кремнію (г); марганцю (д), магнію (е):

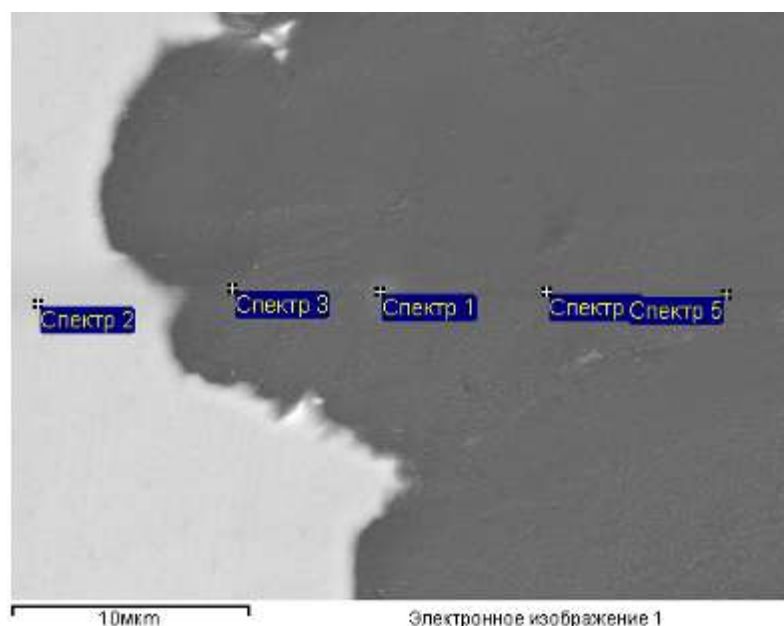


Рисунок 5.7 – Місця проведення локального мікрорентгеноспектрального аналізу синтетичного високоміцного чавуну

Таблиця 5.9 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (відповідно рис. 5.7)

Місце аналізу	Вміст хімічних елементів, мас. частка, %									
	C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Ni	Разом
Спектр 1	85,70	0,75	3,61	2,39	0,19	3,88	2,89	0,59	-	100,0
Спектр 2	6,87	-	-	0,25	2,03	-	-	89,42	1,42	100,0
Спектр 3	94,97	3,45	-	-	-	-	-	1,58	-	100,0
Спектр 4	95,87	3,31	-	-	-	-	-	0,82	-	100,0
Спектр 5	95,52	3,41	-	-	-	-	-	1,07	-	100,0

Таким чином, не відкидаючи можливість утворення графітових вкраплень у чавунах на сульфідах марганцю (у сірих чавунах) чи магнію (у високоміцних чавунах), слід зазначити, що такий механізм не є єдино можливим. На наш погляд дія сірки аналогічна дії іншого поверхневого елементу – кисню. Так у сірих чавунах головну роль у формоутворенні графіту відіграє монооксид кремнію (SiO), а сірка при високих

концентраціях пригнічує його активність та зменшує розгалуженість пластинчатого графіту.

У високоміцних чавунах формування кулястих вкраплень відбувається також за участі збідненого за киснем поверхнево-активного монооксиду магнію (Mg_2O). Сірка у разі її надвисокої концентрації (більше ніж 0,02 %) буде вступати у взаємодію з магнієм і заважати утворенню монооксиду магнію.

5.3 Вплив вакууму під час плавки на графітизацію чавунів

Процеси плавки, витримки або розливання чавуну у вакуумі поки не знайшли широкого розповсюдження у практиці ливарних цехів, незважаючи на позитивний ефект такої обробки: зменшення вмісту газів і схильності до відбілювання, підвищення фізико-механічних властивостей та ін. Особливу зацікавленість викликає можливість змінення при цьому морфології графітної фази з пластинчатої через вермикулярну до кулястої форми навіть без застосування спеціальних добавок. Таке формозмінення графіту пояснюють очищенням розплаву від поверхнево-активних елементів: кисню, сірки, фосфору. Але механізм переходу однієї форми графіту до іншої не зважаючи на багаторічні дослідження залишається нез'ясованим. Тому дослідження формоутворення графіту у чавунах, що виплавляються у вакуумних печах на шихтових матеріалах з мінімальною кількістю шкідливих домішок є актуальними, дозволять отримати нові відомості про механізм графітизації та створювати оптимальні технологічні процеси виробництва високоякісних чавунних виливків із бажаною морфологією графітної фази.

У цьому підрозділі досліджується вплив вакууму на морфологію графітових вкраплень та висунута спроба пояснити таке формоутворення

графіту. Для усунення впливу додаткових факторів дослідження виконуються на синтетичному чавуні зі зменшеною кількістю шкідливих домішок (фосфору та сірки) в порівнянні з промисловими чушковими чавунами.

В якості шихтових матеріалів для отримання синтетичного чавуну використовували малозольний тигельний графіт та спеціально підготовлені металеві брикети у вигляді циліндрів, діаметром 30 мм та висотою 20 мм. Методика наведена у розділі 2.

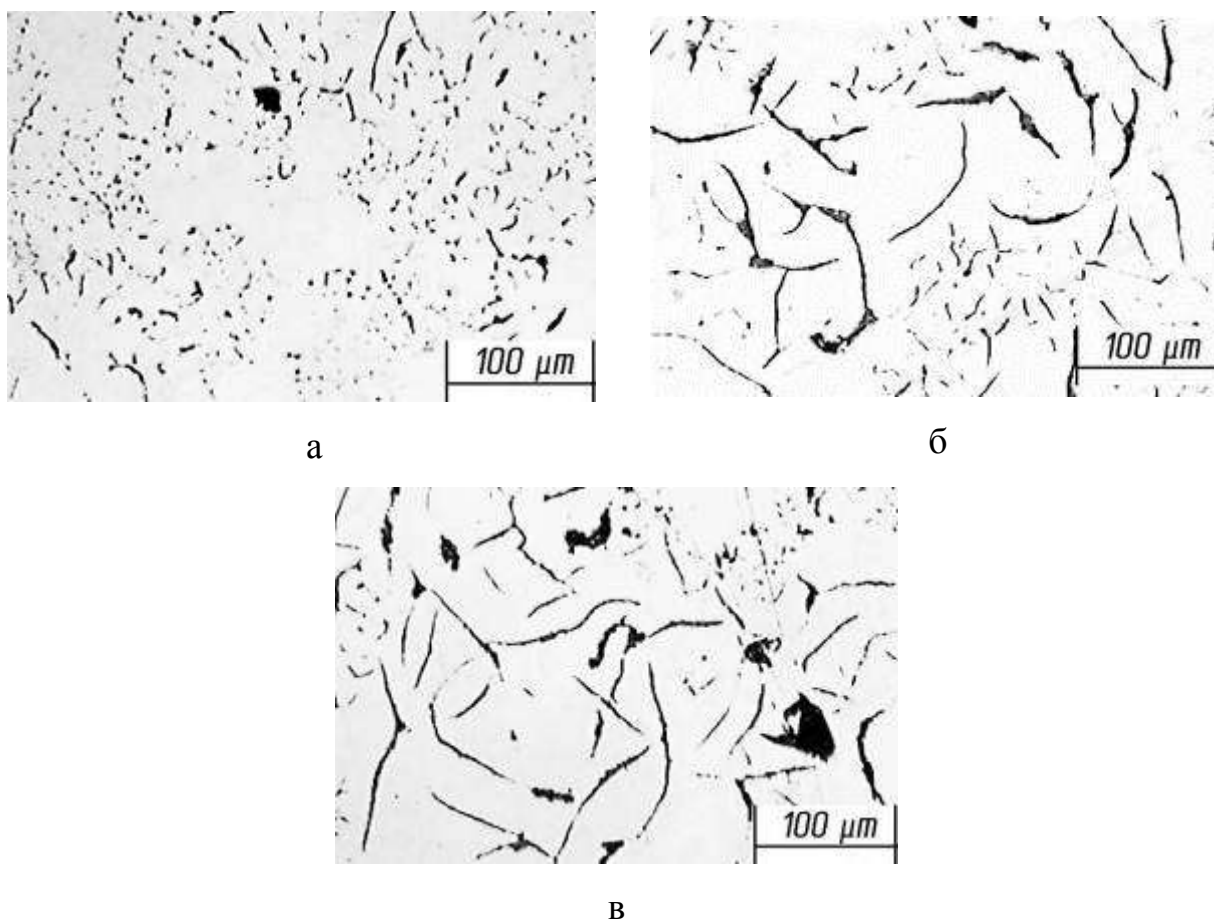
Базовий хімічний склад сплаву (мас. частка, %): 0,05 C; 0,05 Si; 0,04 Mn; 0,012 P; 0,005 S. Вміст вуглецю змінювали з 0,05 до 5,0 % за допомогою додавання малозольного графіту (фракції 0,1...0,2 мм) з метою отримання доєвтектичного (3,5 %C), евтектичного (4,3 %C) та заєвтектичного (5 %C) чавунів. Четвертий варіант сплаву був без добавок та служив контрольним зразком, в який встановлювали платину – платинородієву термопару, підключену до електронного потенціометру.

Після розплавлення шихти і досягнення металом температури 1450 °C сплави утримувалися 5 хвилин та за допомогою спеціального механізму графітовий блок виводився із зони індуктора і охолоджувався разом з алундовими тиглями під вакуумом до кімнатної температури. Залишковий тиск складав $2 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. (2,67 Па). Швидкість охолодження зразків складала близько 50 °C/хв. Після повного охолодження затверділи зразки сплавів вилучали з тиглів та піддавали дослідженню.

Типові мікроструктури дослідних чавунів представлені на рис. 5.8.

Як видно в усіх зразках був отриманий чавун з пластинчастим графітом. Спостерігався характерний набір доєвтектичного, евтектичного та заєвтектичного чавунів з різною морфологією графіту. У доєвтектичного синтетичного чавуну (рис. 5.8, а) спостерігався переважно міждендритний графіт з невеликою кількістю евтектичного графіту. Майже повністю евтектичний графіт був у другого зразка (рис. 5.8, б). У заєвтектичного чавуну (рис. 5.8, в) спостерігалися первинні найбільш крупні вкраплення

графіту та утворення евтектичного графіту. Характеристики графіту згідно ГОСТ 3443 наведені у табл. 5.10.



а – 3,5 %С;

б – 4,3 %С;

в – 5,0 %С

Рисунок 5.8 – Вкраплення графіту у дослідних синтетичних чавунах при різному вмісті вуглецю

Для синтетичного чавуну були характерні деякі особливості у морфології графітної фази. Графітні пластинки відрізнялися прямолінійністю, рівномірним розподіленням, меншою розгалуженістю та кількістю, мали дещо збільшені розміри (довжину). Такі особливості можна

пояснити меншим опором дифузії вуглецю та інших поверхнево-активних елементів, а також невисокою швидкістю охолодження металевого розплаву.

Таблиця 5.10 – Оцінка структури дослідних чавунів згідно ГОСТ 3443 – 87

Тип чавуну	Показники структури за графітом			
	форма	розміри	розподіл	кількість
Доевтектичний	ПГф1	ПГд25 - 45	ПГр4	ПГ4
Евтектичний	ПГф1	ПГд90	ПГр1	ПГ10
Заевтектичний	ПГф1	ПГд180	ПГр1	ПГ10

У дослідних зразках майже не були виявлені кулясті вкраплення, появу яких можна було очікувати, судячи з літературного огляду. Іноді можна було спостерігати тільки поодинокі компактні вкраплення. Ймовірно це можна пов'язати з недостатньою чистотою шихтових матеріалів, наявністю досить значної кількості сірки, фосфору і, особливо, кисню. Наявність кисню у порошку ПЖР за сертифікатом може досягати до 0,5 %. Крім того, як вже було зазначено, для утворення кулястого графіту у чавуні необхідно дотримуватися також високої швидкості охолодження. Таку умову забезпечити в нашому дослідженні не було технічної можливості.

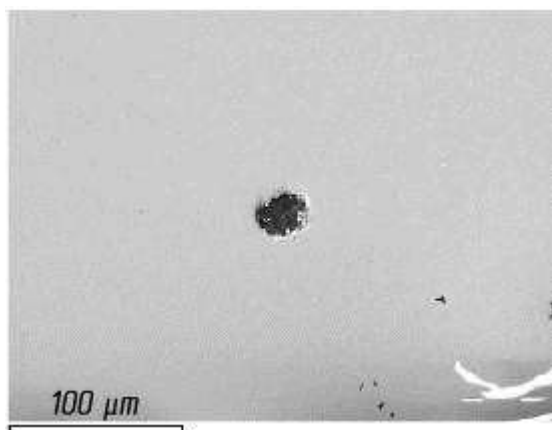
Але під час плавки відбувалися процеси, які викликали особливу зацікавленість і потребують додаткового роз'яснення. Під час розплавлення металу у вакуумі і наявності графітного карбюрізатору відбувалося інтенсивне розкислення металу. Як відомо [170], у вакуумі вуглець набуває збільшеної спорідненості до кисню. Процес розкислення металу відбувався дуже енергійно і тим більше, чим більша кількість графіту знаходилося у тиглі. Тобто у заевтектичного варіанту складу спостерігалось найбільш виражене розкислення металу, що супроводжувалося навіть викидами крапель металу з тиглю. Такі втрати доходили до 10 % металу. Іноді краплі викидалися з плавильної зони, потрапляючи за межі індуктору. Після

повного охолодження і відкриття плавильної камери ці крапельки металу були зібрані та піддані металографічному дослідженню.

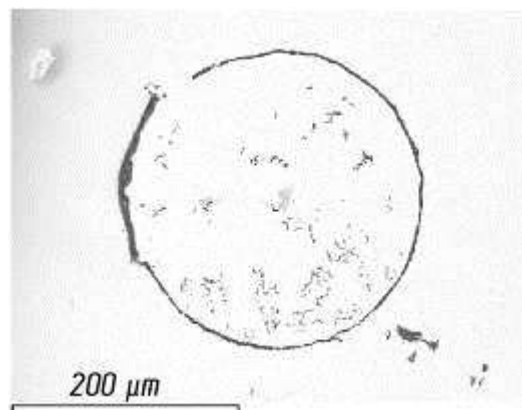
Зацікавленість краплями цього металу була викликана тим, що цей метал був розкислений (рафінований від кисню) та швидкоохолодженим (бо був дуже швидко винесений з плавильної зони). Тобто в цьому випадку було забезпечено сприятливі умови для утворення кулястого графіту.

Були виявлені окремі поодинокі кулясті вкраплення графіту (рис. 5.9 а), а також спостерігалися незаповнені графітом кулясті оболонки (рис. 5.9 б). Подібні глобулі були знайдені і іншими дослідниками, але причина їх появи не з'ясована [211]. На наш погляд, це опосередковано може підтверджувати гіпотезу про утворення кулястих вкраплень у бульбашках газу CO [241]. Така теорія з'явилася одною з перших у формуванні кулястого графіту [23, 141] та має багато як прихильників так і опонентів.

Точковий мікрорентгеноспектральний аналіз стінок оболонок виявив наявність вуглецю та кисню (рис. 5.10, б та табл. 5.11, 5.12).

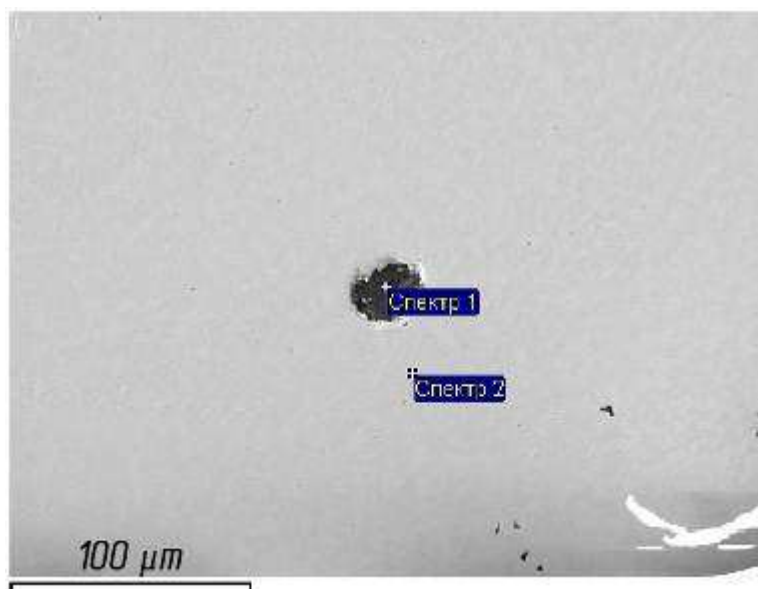


а

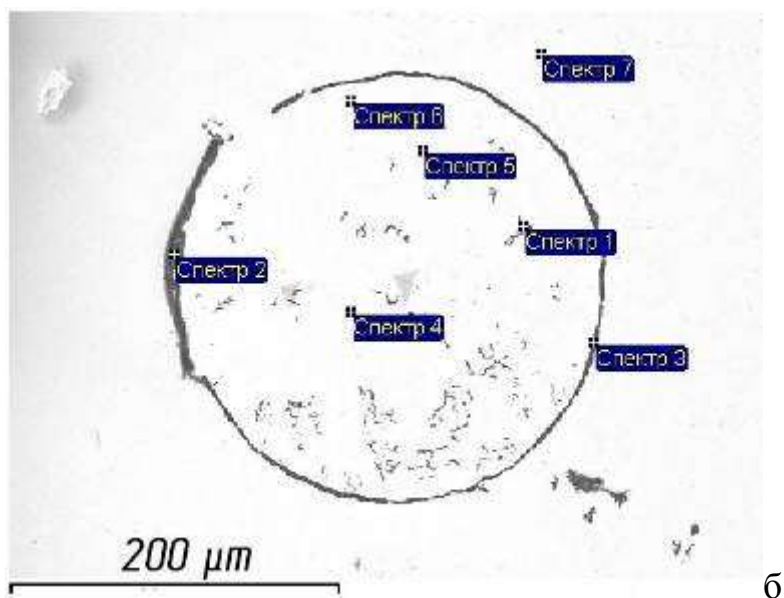


б

Рисунок 5.9 – Кулясті вкраплення графіту (а) та незаповнені графітом глобулі (б)



а



б

а – кулясте вкраплення графіту;

б – незаповнені графітом глобулі

Рисунок 5.10 – Місця проведення локального мікрорентгеноспектрального аналізу дослідного чавуну:

Таким чином, отриманні у роботі результати підтвердили можливість отримання кулястих вкраплень графіту при плавці чавуну у вакуумі на чистих шихтових матеріалах і забезпечені високої швидкості його охолодження. Також виявлені незаповнені графітом глобулі, оболонка

утворилася внаслідок виділення CO, що може свідчити на користь теорії формування кулястих вкраплень у газових бульбашках. Безумовно, отриманні у роботі результати не є остаточними та потребують подальших додаткових досліджень із залучення сучасних дослідних підходів та лабораторного обладнання.

Таблиця 5.11 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 5.10, а)

Точка аналізу	Вміст елементів, %		
	вуглецю	кисню	заліза
1	89,92	6,20	3,88
2	6,37		93,63

Таблиця 5.12 – Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 5.10, б)

Точка аналізу	Вміст елементів, %		
	вуглецю	кисню	заліза
1	70,89	2,28	26,83
2	73,36	24,33	2,31
3	88,69	3,89	7,43
4	2,4	-	97,56
5	1,56	-	98,44
6	2,53	-	97,47
7	1,04	-	98,96

Виплавка чавуну у вакуумі суттєво змінює морфологію його графітної фази. Зменшення кількості домішок і, насамперед, кисню та сірки створює умови для безперешкодного утворення графітових вкраплень, збільшення їх розмірів та покращення розподілу у металевій матриці чавунів. При уповільненому охолодженні синтетичного чавуну утворюється пластинчатий

графіт, поява якого може пояснюватися недостатньою чистотою шихтових матеріалів (0,005 %S) та відсутністю газових бульбашок CO.

При плавленні у вакуумі синтетичного чавуну процес насичення вуглецем супроводжується інтенсивним розкисленням, що в поєднанні з високою швидкістю охолодження може викликати можливість зміни морфології форми вкраплень графіту від пластинчатої до кулястої.

Підтверджена також можливість утворення кулястих вкраплень графіту у газових бульбашках CO при плавці у вакуумі, де розкислювальна здатність вуглецю різко зростає.

5.4 Вплив електрошлакового переплавлення на графітову фазу у чавунах

Прогресивним процесом покращення фізико-механічних та службових характеристик литих виробів є електрошлакове переплавлення (ЕШП) або електрошлакова обробка, яка дає можливість значно очистити метал від шкідливих домішок і, газів та підвищити властивості. Крім того, електрошлакове наплавлення з успіхом використовується для отримання біметалевих заготовок або при відновлювально-ремонтних роботах у металургії, ковальсько-штампувальному виробництві, автомобільному, нафтовому та енергетичному машинобудуванні. У чавунних виливках графітна фаза у найбільшому ступені визначає властивості. Тому дослідження впливу електрошлакової обробки на характер, розміри та розподілення графітових включень у чавуні є актуальним.

Внаслідок того, що чавун залишається одним з найрозповсюдженим конструкційним матеріалом, а виробництво чавуну з кулястим графітом має стійку тенденцію до розширення об'ємів виробництва мало значний інтерес

встановити вплив електрошлакового переплавлення на зміну морфології графітних включень пластинчатої та кулястої форми.

В наш час, суттєво змінюються умови плавки та сировинна база чавунів, а також зростає область використання біметалевих виливків та навіть композитних матеріалів, де чавунам відводиться також значна роль. Тому вивчення впливу електрошлакового переплавлення на морфологію графітної фази дозволить створити умови для керування нею з метою реалізації у максимальному ступені усіх позитивних властивостей чавунів.

У даному підрозділі наведено результати дослідження по впливу електрошлакової обробки на структуру чавунів та морфологію графітної фази. Використовувалися чавуни однакового заевтектичного складу з пластинчатою та кулястою формою. Заевтектичний склад вибирався з метою забезпечення при кристалізації графітної фази у вигляді ведучої.

Попередньо у індукційній печі виплавляли чавун наступного складу (мас. частка, %): 3,72 C; 3,87 Si; 0,3 Mn; 0,038 P; 0,081 S. Для отримання кулястого графіту метал у ковші обробляли нікель – магнієвою лігатурою (15 %Mg, 0,6 %Ce) у кількості 0,5 % та феросиліцієм ФС 65 у кількості 1,0 %. Вміст сірки у високоміцному чавуні знизився до 0,019 %.

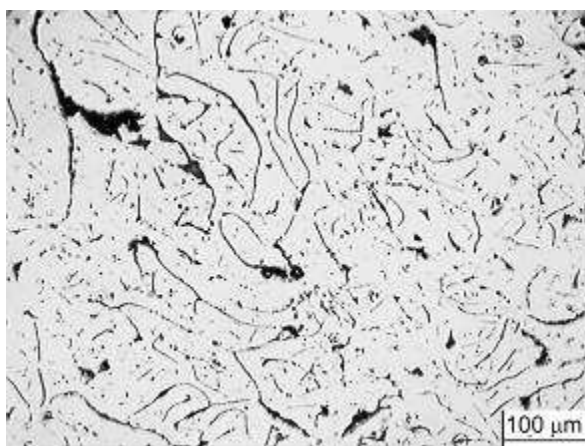
У графітові виливниці з внутрішнім діаметром 60 мм заливали циліндричні заготовки під штанги для ЕШП. Підготовлені заготовки кріпили до сталевих штанг за допомогою шпильок та зварювання.

Електрошлакове переплавлення здійснювали на установці А550У-02 в мідному кристалізаторі діаметром 100 мм під стандартним флюсом АНФ-29. Злитки після переплавлення розрізали на зразки та піддавали металографічному дослідженню.

Включення графіту у сірому чавуні характеризувалися прямолінійною пластинчатою формою з рівномірним розподіленням, довжина включень графіту складала 90...120 мкм, кількість графіту 12 %. Кількість перліту складала 20 %. У високоміцному чавуні включення графіту були кулястої неправильної форми, рівномірно розподілені, діаметр включень складав

35...65 мкм, кількість графіту 12 %. Структура металевої основи містила ферит (біля 55%) та ледебурит. Початкова структура наведена на рис.5.11 а, б.

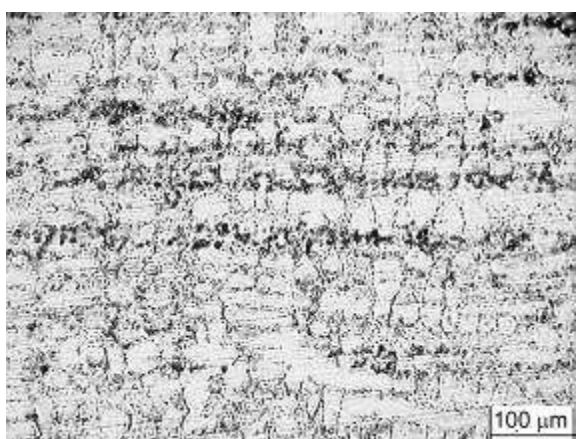
Після електрошлакового переплавлення морфологія графітної фази суттєво змінюється. Значно подрібнюється графітові включення, фосфідна евтектика, подавляється «спадковість» структури чушкового чавуну. Розподіл графітових включень у сірому чавуні стає міждендритним точковим або пластинчастим. Крім того, спостерігається також графіт компактної форми. Структура металевої основи стає строго орієнтовною за фронтом кристалізації. Перлітні ділянки подрібнюються та стають більш дисперсними. Спостерігаються також грубі включення цементиту, як це видно з рис. 5.11 в, г.



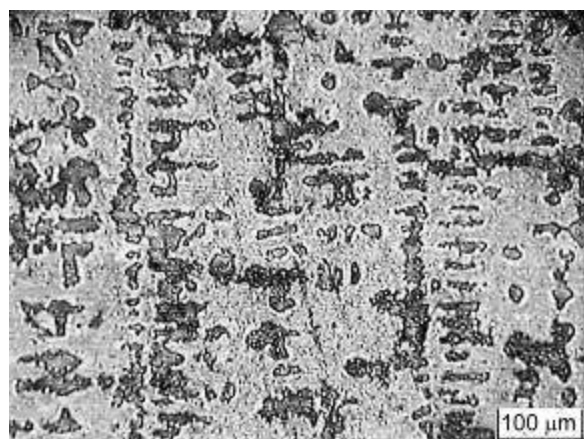
а



б



в



г

а, в – графітові включення;

б, г – структура металевої основи (оброблено ніталем)

Рисунок 5.11 – Структура сірого чавуну до та після ЕШП

Аналогічна тенденція спостерігається у високоміцному чавуні. Кулясті включення графіту також подрібнюються, як інші структурні складові. Спостерігається перетворення кулястої форми включень графіту на вермикулярну дисперсну форму (рис. 5.12 б).

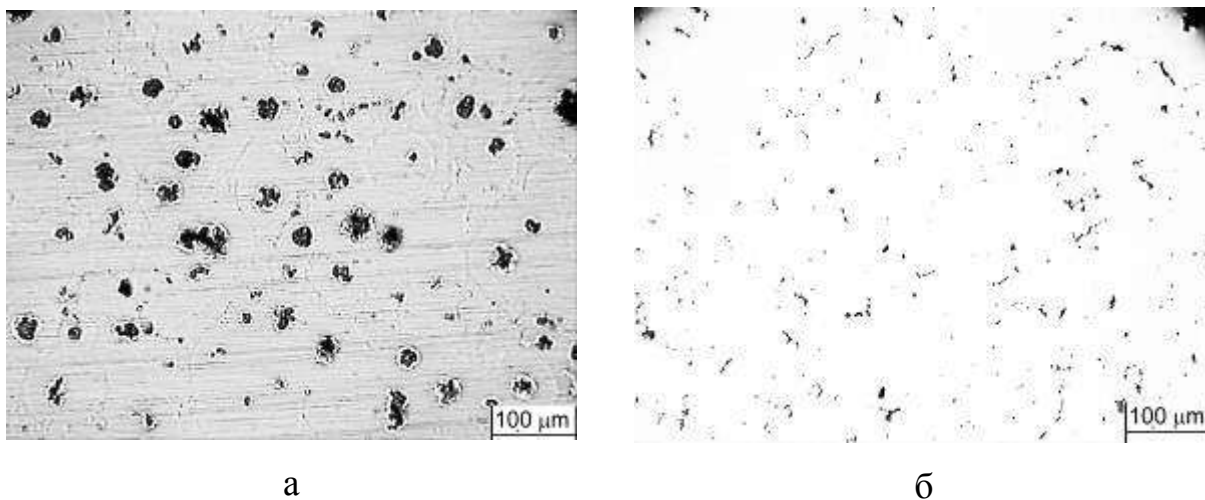


Рисунок 5.12 – Графітні вкраплення у високоміцному чавуні до (а) та після ЕШП (б)

Такі зміни морфології графітної фази та структури є результатом впливу теплових факторів електрошлакового переплавлення. Швидка кристалізація чавуну у мідному кристалізаторі унеможливорює виділення грубих включень графіту і сприяє кристалізації цементиту.

Уповільнення кристалізації чавуну за рахунок підбору складу шлаку, теплового режиму плавки та додаткового модифікування дозволяє отримувати чавунні зливки або наплавлення з дрібним рівномірно розподіленим графітом компактної або кулястої форми гарантуючи підвищені властивості та ресурс експлуатації литих виробів.

Показано, що електрошлакова обробка сірого та високоміцного чавуну суттєво змінює морфологію графітної фази, що є результатом впливу теплових факторів процесу. Швидка кристалізація чавуну у мідному кристалізаторі унеможливорює виділення грубих включень графіту і сприяє кристалізації цементиту. Уповільнення кристалізації чавуну за рахунок

підбору складу шлаку, теплового режиму плавки та додаткового модифікування дозволить отримувати чавунні зливки або наплавлення з дрібним рівномірно розподіленим графітом компактної або кулястої форми гарантуючи підвищені властивості та ресурс експлуатації литих виробів.

5.4. Вплив якості шихтових матеріалів на структуру та властивості чавунів

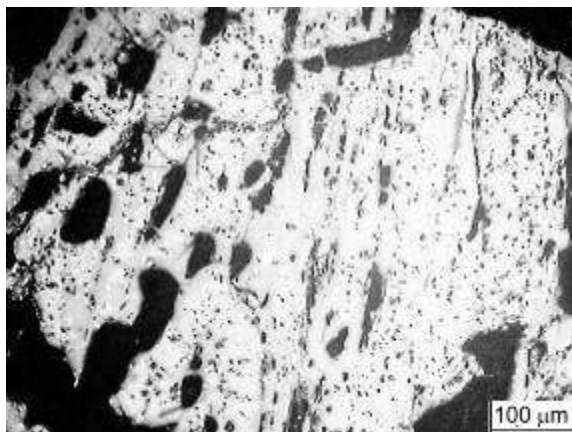
В цьому підрозділі наведені результати дослідження можливості використання побічного метал (ПМ), що утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату, в якості шихтового матеріалу. Також досліджено вплив ПМ на морфологію графіту у чавунах.

Як вже згадувалося у розділі 1, за характеристиками та показниками якості ПМ відносять до скрапу для перероблення (вид 511, ДСТУ 4121-2002).

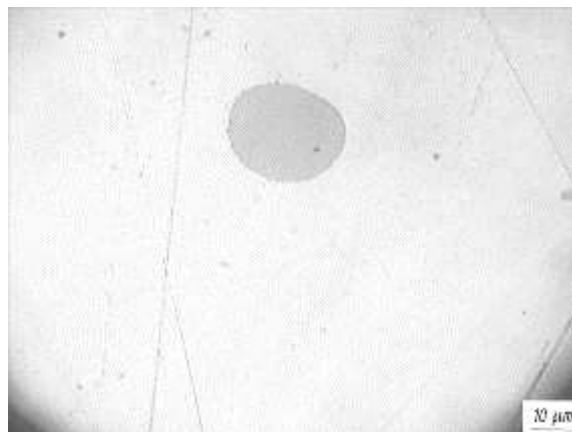
Металографічний аналіз зразків з ПМ, показав що цей матеріал уявляє собою затверділу суміш металу та шлаку. Кількість шлаку у структурі складала від 20 до 40 %. Металева частина містила у великій кількості неметалеві вкраплення, переважно сульфіди заліза (кулястої або витягнутої лінзоподібної форми), фосфіди та оксиди титану, як це видно з рис. 5.13.

Плавку чавуну проводили у індукційній печі місткістю 60 кг. У якості шихти використовували стандартні феросплави та карбюризатори, що наведені у розділі 2. Початковий чавун був заевтектичного складу та виплавлений без додавання ПМ та карбюризаторів (мас. частка, %): 3,72 C; 2,87 Si; 0,3 Mn; 0,038 P; 0,081 S. Після розплавлення та перегріву чавуну до 1450 °C у нього додавали зростаючими присадками ПМ (від 5 до 30 % за масою). Після розплавлення відповідної порції ПМ чавун витримували 5...7

хвилин, видаляли шлак та заливали стандартні проби на хімічний аналіз. З цих проб потім вирізали зразки для металографічних досліджень.



а



б

а – суміш металу та шлаку;

б – неметалеві вкраплення (сульфіди)

Рисунок 5.13 – Структура побічного металу,
що утворюється при виробництві титану

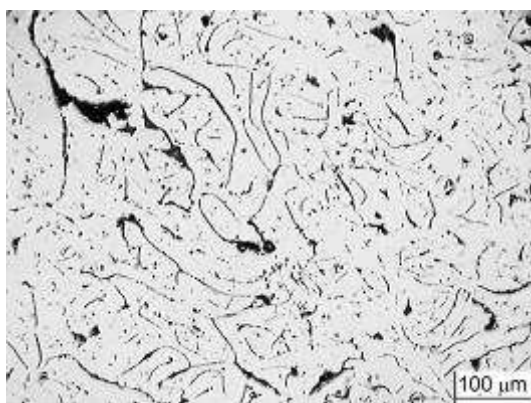
Хімічний склад дослідних плавок наведений у табл. 5.13.

Таблиця 5.13 – Хімічний склад дослідних чавунів з додаванням ПМ

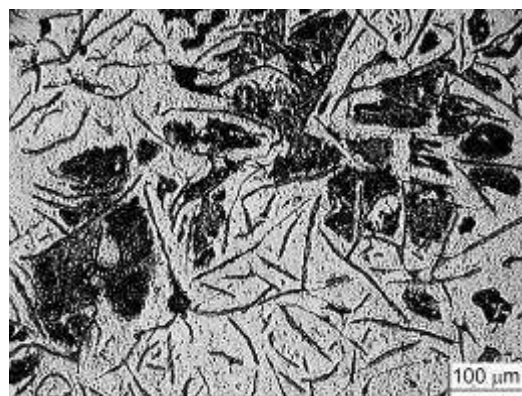
Добавка ПМ, %	Хімічний склад чавунів (мас. частка), %						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
без ПМ	3,72	2,87	0,30	0,038	0,081	0,01	0,010
5	3,74	2,84	0,32	0,041	0,084	0,02	0,015
10	3,68	2,78	0,44	0,045	0,087	0,04	0,019
15	3,54	2,81	0,36	0,048	0,092	0,06	0,020
20	3,62	2,83	0,38	0,056	0,095	0,08	0,021
25	3,67	2,84	0,36	0,062	0,12	0,08	0,025
30	3,49	2,76	0,31	0,068	0,21	0,11	0,029

Як і очікувалося, зростання кількості ПМ у шихті до 20 % приводить до зменшення включень графіту та його кількості. Форма графіту змінюється з пластинчастої до точкової, а розподілення стає у вигляді окремих колоній пластинчатого або навіть міждедритного графіту. Також суттєво збільшується забрудненість фосфідами. При 20 % ПМ у структурі спостерігаються включення цементиту та фосфідна евтектика. Структура металевої основи складається з перліту та ділянок ледебуристу.

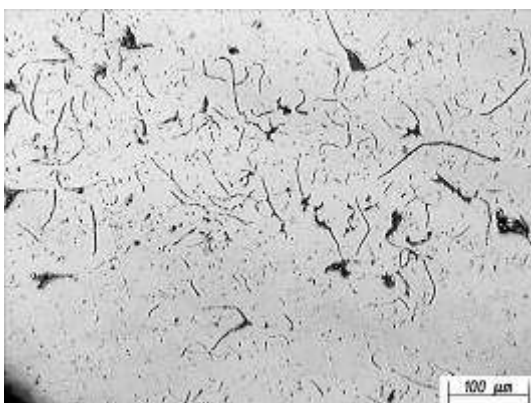
Включення графіту у початковому чавуні характеризувалися прямолінійною пластинчастою формою та рівномірним розподіленням. Довжина включень графіту складала 90 – 120 мкм, кількість графіту 12 %. Кількість перліту складала 20 % (рис.5.14, а, б).



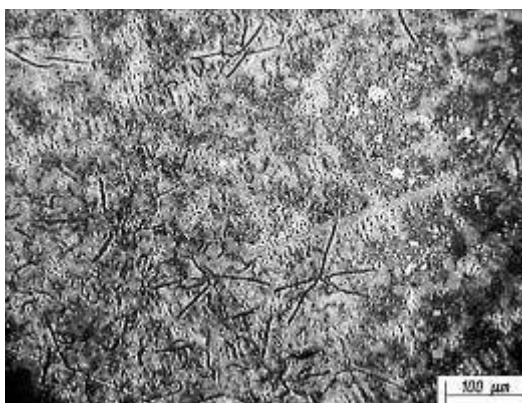
а



б



в



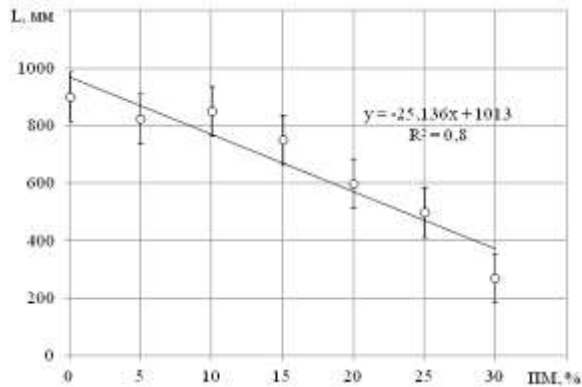
г

а, в – графітові включення; б, г – структура металевої основи

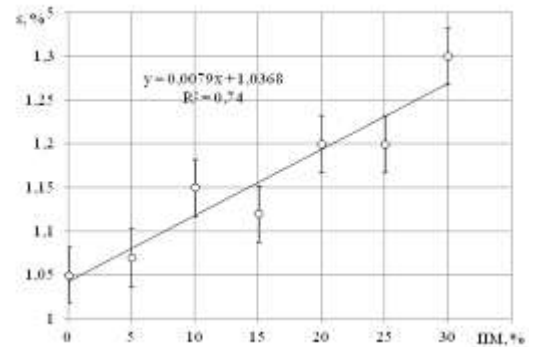
Рисунок 5.14 – Структура чавуну початкового (а, б)

та з додаванням 20 % ПМ (в, г)

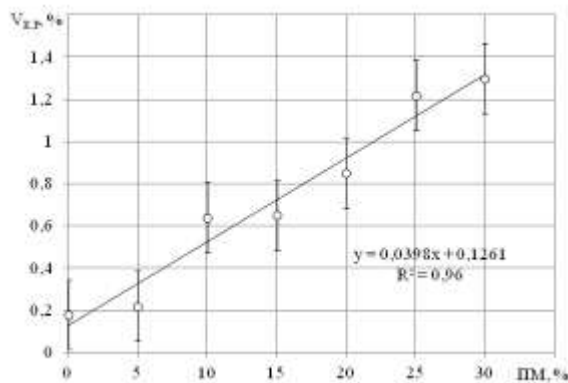
Вплив кількості присадки ПМ на ливарні властивості дослідних чавунів наведені на рис. 5.15. Досліджували вплив присадки ПМ на рідкоплинність, ливарну та об'ємну усадку, об'єм розсіяних пор за методикою, наведеною у розділі 2.



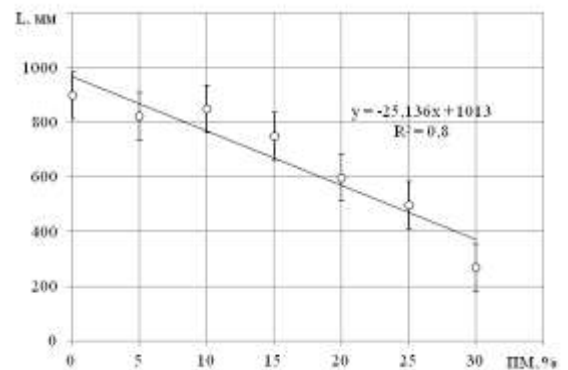
а



б



в



г

а – рідкоплинність L, мм;

б – ливарна усадка ε, %;

в – об'єм концентрованої усадкової раковини V_{кр}, %;

г – об'єм розсіяних пор V_{р.п.}, %

Рисунок 5.15 – Вплив присадки ПМ ливарні властивості дослідних чавунів

Як видно з рис. 5.15. між кількістю лігатури у шихті чавунів та ливарними властивостями існую досить висока кореляція. При збільшенні присадки ПМ у чавун ливарні властивості погіршуються, зменшується

рідкоплинність, підвищується лінійна та об'ємна усадка. Зв'язок між об'ємом розсіяних пор та кількістю ПМ менш чуттєвий, однак теж зберігається негативна тенденція. При 30 % ПМ у складі шихті різко збільшується схильність кристалізації чавунів за метастабільною системою з утворенням половинчастих структур. Задовільні показники ливарних властивостей забезпечуються при вмісті до 20 % ПМ у шихті, а найбільш сприятлива форма, розподіл, довжина та кількість включень графіту забезпечується при 5...10 % добавки ПМ у сірий чавун. Більша кількість ПМ у чавуні значно подрібнює графітну фазу та сприяє кристалізації за метастабільною системою. Крім того збільшення у складі шихти кількості ПМ суттєво збільшує кількість шлаку, який дуже важко видаляти з індукційної печі та ковша. Збільшення кількості ПМ у складі шихти можна досягти тільки після вдосконалення операції відокремлення титанового шлаку від побічного металу при первинній плавці. Кількість шлаку у ПМ повинна бути як можна меншою.

Спеціально проведеними додатковими дослідженнями встановлено покращення розподілу та включень графіту після модифікування чавуну з 20 % ПМ нікель – магнієвою лігатурою (0,5 %Ce, 15 %Mg), та вторинного графітизуючого модифікування феросилікобарієм (ФС65Ba17). Добавки, що були обгорнуті у фольгу, вводили на штанзі у ківш.

Злам клинової проби чавуну до модифікування відповідав структурі білого або половинчастого чавуну, що наведено на рис. 5.16. Цей ефект можна пов'язати з наявністю у ПМ стабілізуючих елементів – хрому, титану, сірки.

Після модифікування 0,5 % нікель – магнієвою лігатурою та 0,9 % ФС65Ba17 структура чавуну змінюється. Включення графіту стають прямолінійні пластинчастої форми (ПГф1), що розподілені рівномірно (ПГр1).

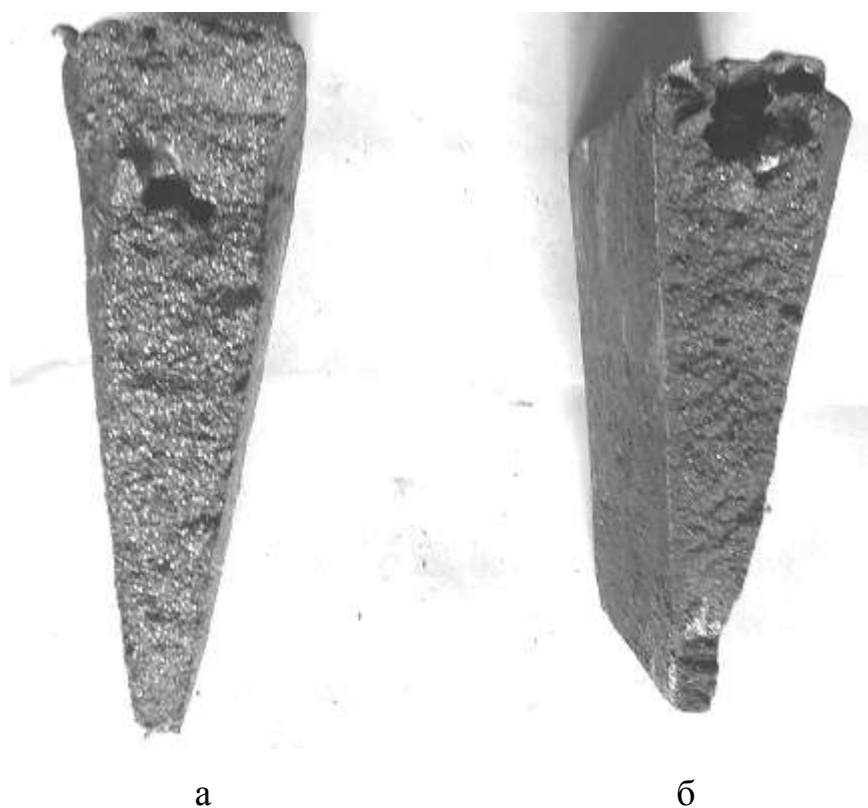
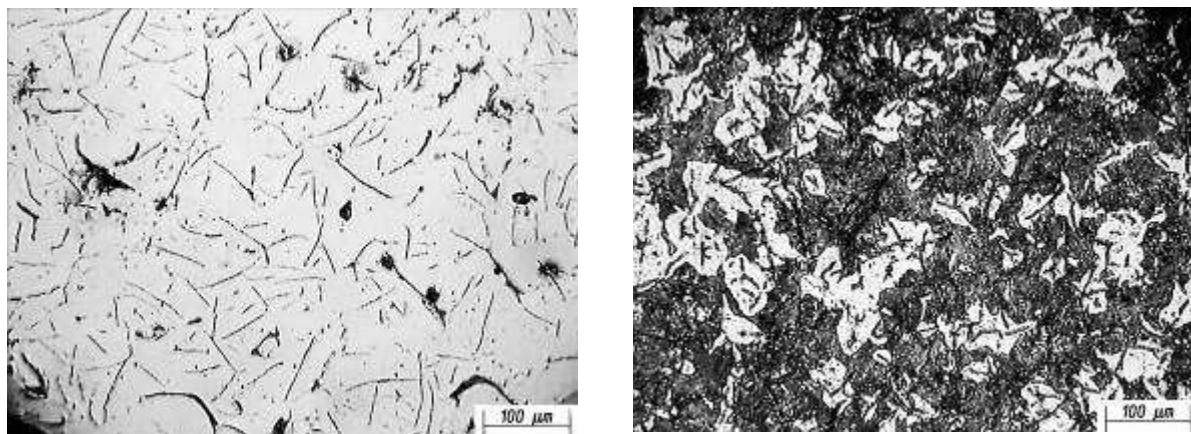


Рисунок 5.16 – Злами немодифікованого (а) та модифікованого (б) чавунів

Довжина включень графіту відповідала ПГд90 , кількість графіту – ПГ10. Зникає повністю структурно вільний цементит. Навколо включень графіту з'являється феритна оболонка (Ф30). Включень кулястої форми майже не спостерігається, що мабуть пов'язано з високим вмістом сірки (0,12 %).

Отриманий чавун, структура якого наведена на рис. 5.17, мав наступний хімічний склад (мас. частка, %): 3,49 С; 2,29 Si; 0,12 Mn; 0,04 P; 0,12 S; 0,06 Cr.



а

б

а – графітові вкраплення;

б – структура металевої основи (оброблено ніталем)

Рисунок 5.17 – Структура модифікованого чавуну з 20 % ПМ

Також були проведені додаткові дослідження з отримання чавуну з компактим графітом шляхом його відпалу із вмістом 30 % ПМ у складі шихті і забезпеченні високого вмісту сірки (більше 0,2 %). Встановлено, що графітизуючий відпал такого чавуну дозволив отримати компакту або навіть кулясту форму графіту (рис. 5.18), внаслідок забезпечення співвідношення вмісту марганцю до сірки близько одиниці. Це підтверджує дослідження інших авторів [119] про позитивний вплив сірки на морфологію графітної фази з метою отримання компактних включень графіту. Такі чавуни рекомендовано використовувати після короткочасного графітизуючого відпалу для деталей, що працюють в умовах тертя (наприклад, заготовок поршневих кілець та ін.).

Таким чином, ПМ є перспективним шихтовим матеріалом і його можна рекомендувати для отримання чавунних виробів різноманітного невідповідального (мелючі тіла, вантажі, санітарні люки, плити для настилів, декоративне литво) та відповідального (заготовок поршневих кілець та ін.) призначення.



Рисунок 5.18 – Чавун с компактным графітом (×500)

Використання ПМ до 10 % у складі шихти забезпечує задовільні ливарні властивості та структуру чавунів, а при додаткових заходах зі зменшення кількості шлаку у його складі та використанні графітизуючого модифікування ця доля може бути значно збільшена.

5.6 Узагальнення впливу технологічних параметрів чавуну на формоутворення графітної фази

На основі численних експериментів та узагальнення теорії формоутворення графіту у чавунах можна навести схему керування морфологією графітної фази у чавунах у загальному вигляді (рис. 5.19).

Технічні чавуни, що використовують для виробництва виливків, є багатокомпонентними сплавами, що містять до 10 основних і супутніх елементів. Наявність основного елементу – вуглецю – у вільному стані обумовлює утворення у чавунах графітної фази, формоутворення якої в значному ступені залежить від взаємодії з іншими елементами, а також умов плавки, позапічної обробки, рафінування від шкідливих домішок, швидкості кристалізації та охолодження виливків або навіть від термічної обробки (для ковких чавунів).

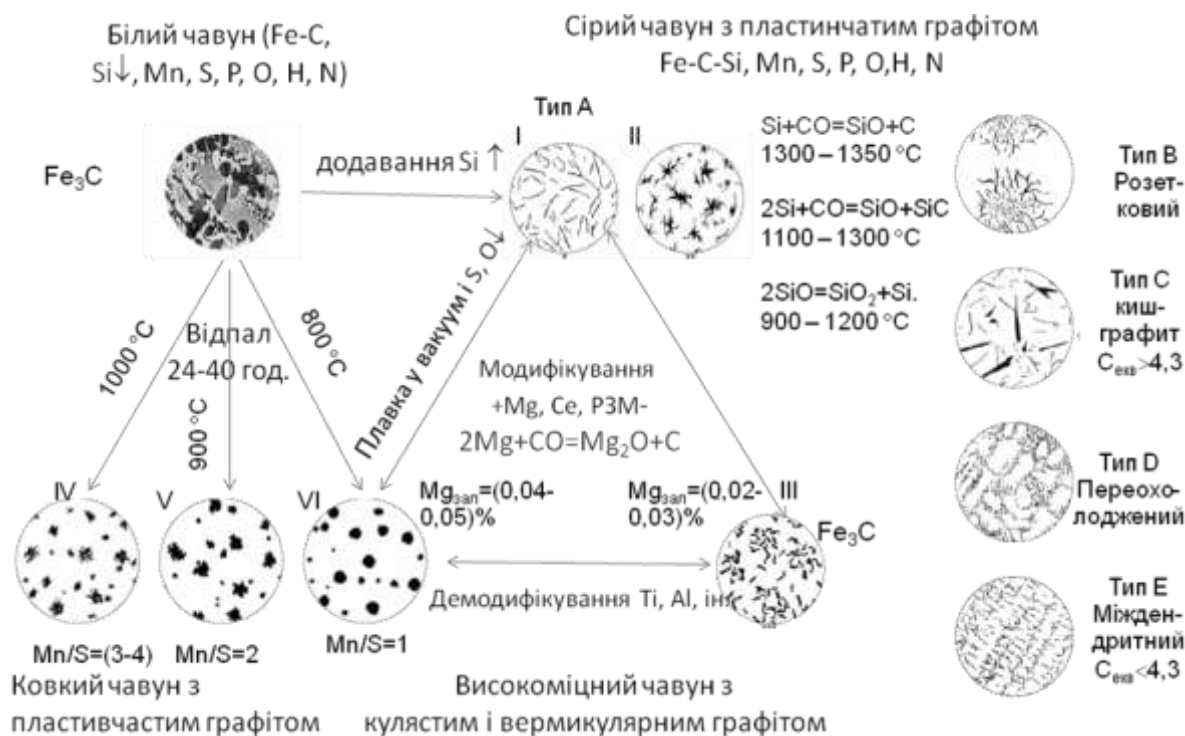


Рисунок 5.19 – Схема впливу технологічних параметрів чавуну на формоутворення графітної фази

Графітові вкраплення, які є полікристалами, зустрічаються у чавунах найрізноманітнішої форми: I, II, III, IV, V, VI (міжнародними стандартами ISO, див. рис. 5.17). Їх утворення здійснюється відповідною орієнтацією базисних та призматичних площин графіту. Хімічні елементи, що є у чавунах або спеціально вносяться в розплав, суттєво впливають на швидкість зростання відповідних площин. Тому будь-яку форму вкраплень графіту можливо отримати різними шляхами, застосовуючи добавки спеціальних елементів, змінюючи умови плавки, співвідношення основних і домішкових елементів, швидкість кристалізації тощо.

Наприклад, кулясту форму вкраплень графіту (VI) у чавунах можна отримати декількома шляхами:

- модифікуванням елементами – глобуляризаторами (магнієм, церієм або PЗМ);

- застосовуючи чисті за шкідливими домішками (насамперед за сіркою та киснем) шихтові матеріали та плавку у вакуумі;

- використовуючи термічну обробку білого чавуну із забезпеченням співвідношення вмісту марганцю до сірки близького до одиниці.

Теж саме стосується і отримання пластинчатого графіту у чавунах. Так пластинчата форма графіту (I, II) може утворитися:

- при додаванні кремнію, який має високу розкислюючу та графітуючу дію, у білі чавуни;

- при додаванні у чавун з кулястим графітом елементів – глобуляризаторів (титану, алюмінію та ін.);

- при повторному переплавленні чавуну з кулястим графітом у відкритих печах (при атмосферному тиску);

Декількома шляхами можна також отримати проміжну форму – вермикулярну форму (III):

- додаванням меншої кількості елементів – глобуляризаторів ніж потрібно для утворення кулястої форми графіту;

- додаванням разом елементів – глобуляризаторів та елементів деглобуляризаторів;

- термочасовою витримкою або рафінуванням розплаву чавуну.

Розміри, розподіл та кількість графітових вкраплень певної форми також залежить від хімічного складу, умов плавки, кристалізації та охолодження чавунів.

У сірих чавунах морфологія графіту (форма та тип) обумовлюється інтенсивністю протікання реакцією взаємодії кремнію з окисом вуглецю, що пов'язана з утворенням поверхнево-активного монооксиду кремнію (SiO). В залежності від швидкості охолодження, вуглецевого еквіваленту або ступеню евтектичності ця реакція може відбуватися з утворенням різної морфології пластинчатого графіту (типи А, В, С, D, E). У доевтектичних чавунах найчастіше утворюється графіт переохолодження (тип D) або міждендритний (E). У заевтектичних – кіш – графіт (тип С). Покращення форми графіту до I

або II можливо шляхом модифікування елементами – графізаторами (насамперед, кремнієм). Меншим сприйняттям до модифікування відрізняться заевтектичні чавуни, для них можна застосовувати так зване «вирівнююче» модифікування, що пов'язане не з подрібненням графітових вкраплень, а спрямоване на забезпечення однорідності його розподілення. Окремим випадком такого модифікування є застосування мікрохолодильників при заливці металу у ливарну форму.

У високоміцних чавунах з кулястим графітом, утворення останнього також пов'язано з протіканням певних реакцій і утворенням поверхнево – активних субоксидів, наприклад Mg_2O , CO та ін.

Підвищення швидкості охолодження виливків завжди сприяє подрібненню вкраплень графіту будь-якої форми.

Термічна обробка чавунів є більш впливовим фактором на формування металевої основи, ніж на графітову фазу. Виключення можна скласти тільки графітизуючий відпал білого чавуну. Тут така обробка є необхідною взагалі для виникнення графітної фази. Варіюючи температурою нагрівання, часом витримки при цій температурі, а також співвідношенням вмісту у чавунах марганцю до сірки можна отримати також різну морфологію:

- пластівчасту (форма IV) при відпалі при температурі $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ і співвідношенні $Mn/S=(3\ldots 4)$;
- компактну (форма V) при відпалі при температурі $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ і співвідношенні $Mn/S=2$;
- кулясту (форма VI) при відпалі при температурі $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ і співвідношенні $Mn/S=1$.

Таким чином в залежності від виробничих умов та вимог до чавунних виливків можна вибрати найбільш раціональний метод отримання заданої морфології графітної фази у чавунах.

5.7 Висновки

1 Підтверджено, що газонасиченість сірих чавунів залежить від методу їх плавки. Найменша загальна кількість газів спостерігається у сірих чавунах, що були виплавлені у електричних печах (до 0,01 %). Але газонасиченість у чавунах може суттєво змінюватися при зміні фізико-хімічних умов плавки: температури, хімічного складу та ін.

2 Визначено, що між вмістом кисню та формою вкраплень графіту у чавунах існує певна залежність. При зменшенні вмісту кисню у чавунах з 30 ppm (0,003 %) до 10 ppm (0,001 %) спостерігається зміна морфології графітної фази. Найменша кількість кисню зазвичай існує у чавунах з компактим або кулястим графітом (до 0,001 %).

3 Встановлено, що головну роль у формуванні графіту має не тільки загальний вміст кисню, а форма його знаходження у чавунах. Так, при наявності значної кількості елементів з високою спорідненістю до кисню (кремнію, марганцю, магнію, алюмінію та ін.), виникає його дефіцит і при взаємодії з оксидом вуглецю утворюються оксиди зниженої валентності — субоксиди. Інтенсивність протікання реакції цих елементів з оксидом вуглецю (CO) відповідає за морфологію графітної фази у чавунах. Петрографічними дослідженнями підтверджено утворення субоксиду кремнію (SiO) у сірих чавунах з пластинчатим графітом. У високоміцних чавунах утворення кулястого графіту пов'язано з утворенням субоксиду магнію (Mg₂O) при взаємодії магнію з оксидом вуглецю (CO).

4 Проведеними дослідженнями сірих та високоміцних чавунів встановлено, що сірка головним чином розподіляється у графітових вкрапленнях, утворюючи не тільки з'єднання (головним чином сульфід марганцю або магнію) з елементами, до яких має високу спорідненість, а і входячи у складні тверди розчині на основі заліза, кремнію та кисню. При наявності високого вмісту вуглецю та кремнію зростає активність сірки, і вона може утворювати з ними з'єднання, обумовлюючи утворення

правильних кристалічних сульфідів марганцю та пригнічувати розростання пластин графіту. чавунах. У високоміцних чавунах сірка, у випадку її надвисокої концентрації (більше ніж 0,02 %), буде вступати у взаємодію насамперед з магнієм і заважати утворенню монооксиду магнію.

5 Виплавка чавуну у вакуумі суттєво змінює морфологію його графітної фази. Зменшення кількості домішок і газів створює умови для безперешкодного утворення графітових вкраплень, збільшення їх розмірів та покращення розподілу у металевій матриці чавунів.

6 При плавленні у вакуумі синтетичного чавуну процес насичення вуглецем супроводжується інтенсивним розкисленням, що в поєднанні з високою швидкістю охолодження може викликати можливість зміни морфології форми вкраплень графіту від пластинчастої до кулястої.

7 Підтверджена також можливість утворення кулястих вкраплень графіту у газових бульбашках CO при плавці у вакуумі, де розкислювальна здатність вуглецю різко зростає.

8 Після електрошлакового переплавлення морфологія графітної фази суттєво змінюється. Значно подрібнюється графітові включення, фосфідна евтектика, подавляється «спадковість» структури чушкового чавуну. Розподіл графітових включень у сірому чавуні стає міждендритним точковим або пластинчастим. Кулясті включення графіту також подрібнюються, структура стає дендритною. Спостерігається перетворення кулястої форми включень графіту на вермикулярну дисперсну форму, що також пояснюється виникаючим дефіцитом кисню і утворенням оксидів зниженої валентності та уповільненням усіх процесів формоутворення.

9 ПМ є перспективним шихтовим матеріалом і його можна рекомендувати для отримання чавунних виробів різноманітного невідповідального (мелючі тіла, вантажі, санітарні люки, плити для настилів, декоративне литво) та відповідального (заготівок поршневих кілець та ін.) призначення. Найбільш сприятлива форма, розподіл, довжина та кількість включень графіту забезпечується при 5 – 10 % добавки ПМ у сірий чавун.

Більша кількість ПМ у чавуні значно подрібнює графітну фазу та сприяє кристалізації за метастабільною системою. Крім того збільшення у складі шихти кількості ПМ суттєво збільшує кількість шлаку, який дуже важко видаляти з індукційної печі та ковша. Збільшення кількості ПМ у складі шихти можна досягти тільки після вдосконалення операції відокремлення титанового шлаку від побічного металу при первинній плавці.

РОЗДІЛ 6

ВДОСКОНАЛЕННЯ ВИРОБНИЦТВА ЧАВУННИХ ВИЛИВКІВ ІЗ ЗАДАНОЮ СТРУКТУРОЮ ТА ФОРМОЮ ГРАФІТУ

Розділ присвячений промислового опробуванню та впровадженню результатів, отриманих у даній роботі, для виробництва високоякісних чавунних виливків різноманітних за призначенням, вагою, методу отримання та ін. Результати дослідження опубліковано у роботах [290...299].

6.1 Виробництво чавунних виливниць підвищеної стійкості для колісної сталі в умовах ВАТ «НТЗ»

У сучасній металургії, незважаючи на те, що найбільш вживаним стає спосіб безперервного розливання сталі, у ряді випадків для підвищення якості прокату, його бажано отримувати зі злитків, а не зі слябів безперервного розливання сталі. Тому питання модернізації та поліпшення якості виливниць залишається актуальною проблемою.

Прикладом такої технології було виробництво чавунних виливниць для колісної сталі на ВАТ «Нижнедніпровський трубопрокатний завод» (НТЗ).

На основі проведених експериментальних досліджень розроблено науково-обґрунтовані шляхи підвищення стійкості круглих виливниць для колісної сталі:

- встановлені основні причини передчасного виходу крупних виливниць для колісної сталі в умовах ВАТ „НТЗ”;
- визначено оптимальний хімічний склад чавуну для високих колісних виливниць;
- вибрані технологічні параметри плавки, заливки та модифікування чавуну при виплавці у коксовій та газовій вагранках;

- спроектовано спеціальний бандаж для зміцнення чавунних виливниць;
- розроблено зміни до технологічних інструкцій щодо виробництва чавунних виливниць з метою покращення їх експлуатаційної стійкості.

6.1.1 Аналіз експлуатаційної стійкості круглих чавунних виливниць для колісної сталі

Аналіз роботи литих виливниць в умовах ВАТ «НТЗ» показав, що основними видами дефектів, які виводять їх з ладу, є тріщини різного роду. В основному, з експлуатації виливниці виводяться внаслідок утворення глибоких (наскрізних) поздовжніх тріщин в стінках. Такі дефекти становлять близько 90%. Дуже рідко виливниці забраковують через розмивання, вигар, сітку розпалу, застрягання злитків і обриву гаків. Інші види дефектів трапляються вкрай рідко і не мають практичного інтересу.

За класифікацією дефектів, вперше сформульованих і науково обґрунтованих А. А. Горшковим [207], виливниці для отримання восьмизаготовочних злитків колісної сталі мають тріщини I і II роду.

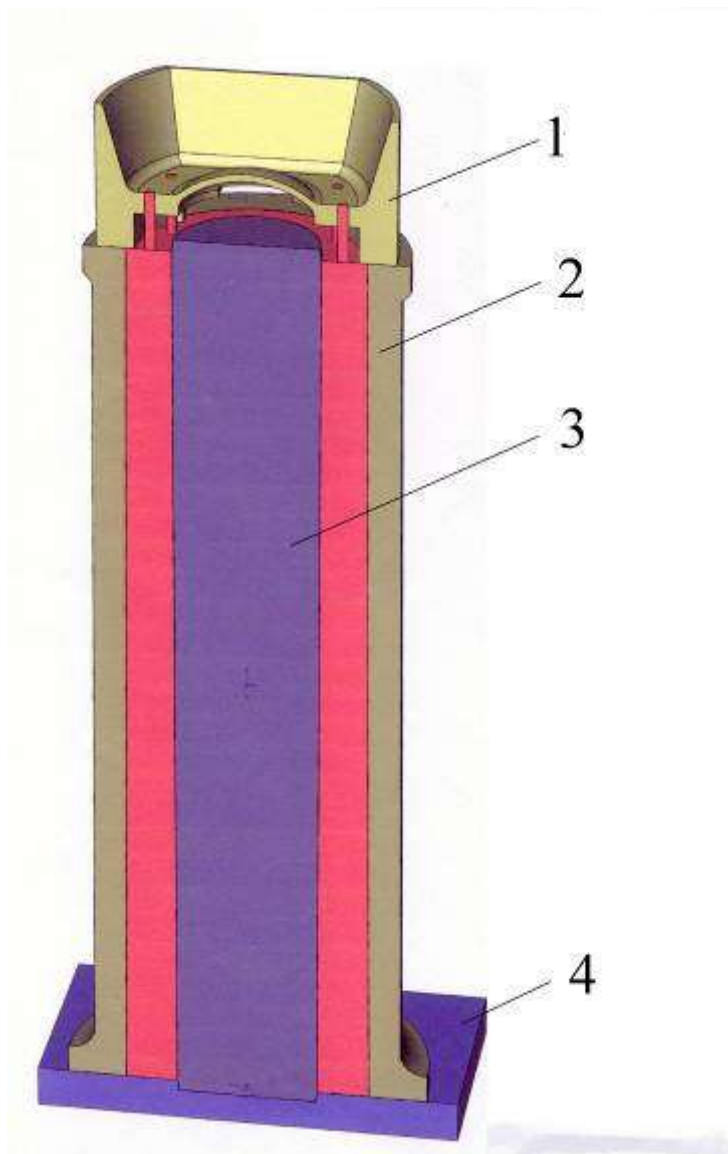
Тріщини I роду викликаються термічними напруженнями, що виникають при односторонньому нагріванні деталі. При такому нагріванні, внутрішні, більш нагріті, шари прагнуть розширитися, але цьому перешкоджають зовнішні, менш нагріті шари. В результаті у внутрішніх шарах виникають стискаючі зусилля, а в зовнішніх шарах - зусилля розтягування. Як правило, тріщини I роду виникають із зовнішнього, менш нагрітого, боку деталі після одного або декількох нагрівань, тобто при вживанні нових виливниць. Тріщини I роду зазвичай проходять на всю товщину стінки виливка і здебільшого повністю його руйнують [207].

Тріщини II роду виникають з внутрішнього, більш нагрітого, боку

деталі після великої кількості нагрівань. Спочатку вони виявляються у вигляді тонких волосоподібних тріщин, які поступово, зі збільшенням числа наливів, збільшуються у довжину, ширину і за товщиною стінки вилівка, поки, нарешті, не пройдуть її наскрізь. Оскільки напруги, що викликають тріщини II роду, значно менше, вони з'являються пізніше тріщин I роду. Тріщини II роду утворюються, перш за все, в місцях, найбільш схильних до значних коливань температури і не вигідних з точки зору опору матеріалів (нижні торці). Перепад температур в цих місцях досить великий і, крім того, позначається крайовою ефектом. Часто тріщини II роду передчасно виникають в місцях заливки в деталь сталевих цапф. Утворені цапфами послаблення стінки деталі, неоднорідність структури або нерівномірний розподіл температур служать причинами, визначальними місця утворення тріщин і прискорюють їх розвиток [207].

До 2004 р. проблема стійкості виливниць на ВАТ «НТЗ» не була такою актуальною. Виливниці для всіх видів злитків отримували в ідентичних умовах, при сталій технології: у напівпостійні шамотно-глинисті форми з піщаним стрижнем і виплавці чавуну у коксовій або газовій вагранках продуктивністю 10 т/год. З переведенням технології отримання виливниць тільки у металевих формах (рис. 6.1) стійкість знизилася приблизно на 30-50%. Найменша ж стійкість була у високих виливниць, призначених для отримання восьмизаготівкових злитків колісної сталі, що прийшли на заміну шестизаготівкових. Вірогідно, що зменшення стійкості виливниць обумовлена збільшенням перепаду температур за перерізом виливниці, які викликають температурні напруги, що переважають межу міцності чавуну та приводять до утворення тріщин. Тому основна мета полягала у підвищенні стійкості таких виливниць за рахунок вдосконалення технологічних параметрів їх виробництва в умовах ВАТ «НТЗ» з врахуванням температурних градієнтів, напруженого стану та інших факторів. Слід зазначити, що суттєвим обмеженням при вдосконаленні технологічного процесу виробництва виливниць було неможливість зміни методу лиття

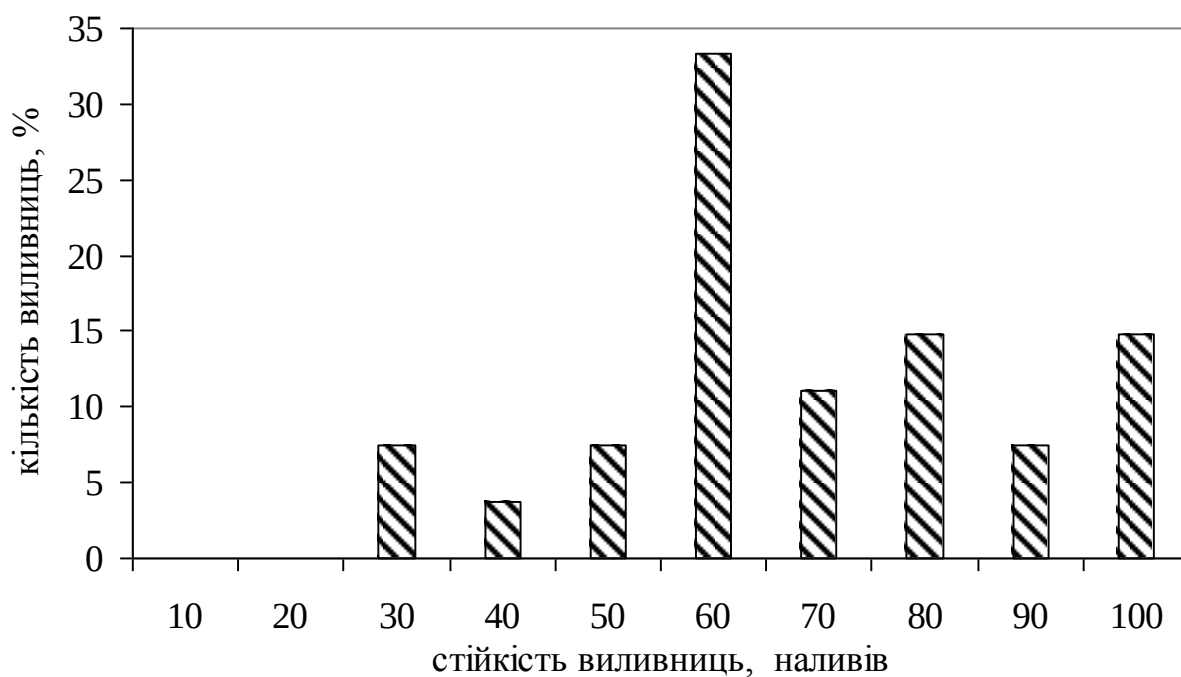
(лиття у кокіль) та конструктивного виконання (круглий переріз). Тому метод створення так званих термоврівноважених виливниць [212], що мали б мінімальні температурні напруження, в умовах ВАТ «НТЗ» не мав змоги бути запровадженим.



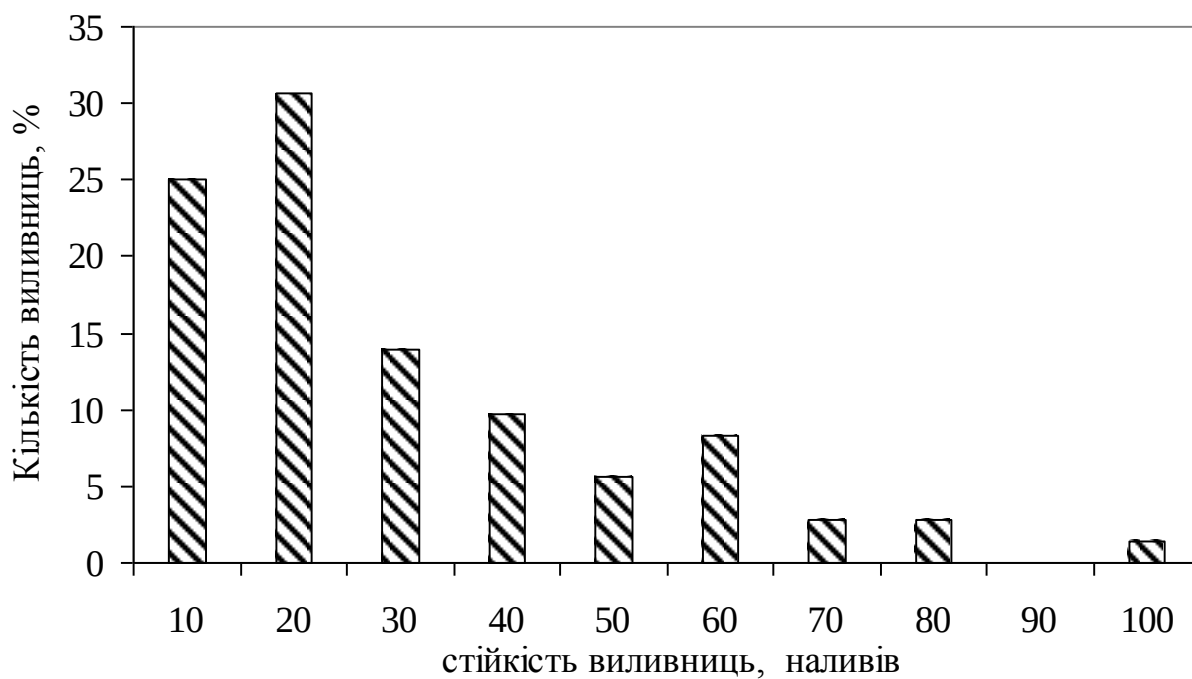
- | | |
|---|-------------|
| 1 – ливарна металева чаша; | 2 – кокіль; |
| 3 – стрижень з холодно-твердіючої суміші; | 4 – піддон |

Рисунок 6.1 – Ливарна форма для виробництва виливниць, що призначені для отримання восьмизаготівкових злитків колісної сталі

Вивчали експлуатаційну стійкість виливниць для шести і восьми заготівкових злитків колісної стали. Частотний розподіл їх стійкості протягом 2003 - 2004 рр. представлені на рис. 6.2.



а



б

Рисунок 6.2 – Стійкість виливниць для шестизаготівкового (а) та восьмизаготівкового (б) злитку

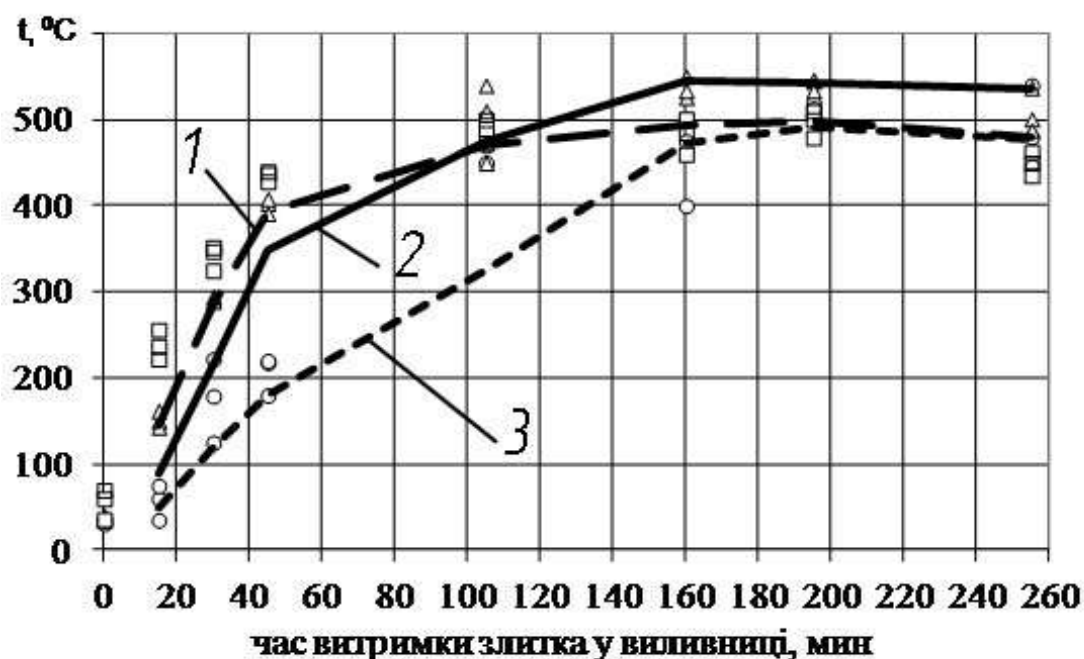
Як видно з наведених даних, при практично постійних умовах експлуатації і технології виготовлення виливниць, стійкість коливається в досить широких межах. Причому середня стійкість 6-заготівельних виливниць може перевищувати стійкість 8-заготівельних від 2,5 разів (59,6 наливів проти 24,1) до 1,6 рази (63,8 наливу проти 39,6). Це пов'язано, як було зазначено вище, з більш високим перепадом температур, високими внутрішніми напруженнями та недосконалістю конструкції 8-заготівкової виливниці, що не задовольняє принципу так званої термоврівноваженості [212]. Характерною відмінністю 8-заготівельних виливниць є наявність досить великого числа виливниць (більше 50 %), які не витримали і 20 наливів. Разом з тим, виливниць, які витримали 60 наливів всього 7...10%, що на перший погляд можна пов'язати з самовідпалом виливниць і зняттям внутрішніх напружень. Так як основна маса виливниць (36% у 6-заготівельних і 38% у 8-заготівельних) витримує 30...60 наливів.

За допомогою лазерного пірометра вимірювали температуру зовнішньої поверхні виливниці за висотою з моменту заливки рідкою сталлю і до вилучення злитків. Результати вимірів наведені на рис.6.3.

Перед розливанням сталі середня температура виливниць становила 40...600 °С. Температура розливання сталі була 1550...1560 °С. Час заливки одного куца з шести виливниць сифоном становив 13...15 хвилин.

Процес теплової взаємодії виливниці зі злитком тривав 4...6 годин, який можна умовно поділити на два періоди: нагрівання та охолодження виливниці.

Нагрівання виливниці теплотою залитої сталі триває приблизно 2...3 години; прогрів зовнішньої стінки особливо інтенсивний в перші 30 хвилин після заповнення виливниці сталлю. Потім швидкість нагріву стінки зменшується.



1 – нижній пояс; 2 – середній пояс; 3 – верхній пояс

Рисунок 6.3 – Зміна температури зовнішньої поверхні колісної виливниці під час заливки та охолодження злитку

Максимальна температура стінки близько 560 °C спостерігається наприкінці періоду нагріву. В процесі заповнення сталлю виливниця відчуває термічний удар. Температура внутрішньої поверхні досягає 800 °C. Потім перепад температур між внутрішньою і зовнішньою поверхнею поступово знижується. Температурні перепади за висотою виливниці до кінця заливки досягають 150...200 °C. Потім верхня частина прогрівається, проте різниця температур зберігається протягом двох годин. Через годину після заливки останнього куша виливниць уся канава вивозиться залізницею з цеху на повітря. Поступово температура верхньої частини виливниці підвищується і через 2,6...3,0 години стає рівною нижній частині (500...510 °C). В середині виливниці знаходиться найбільш розігрітий ділянку – червона пляма, де температура досягає 550...570 °C.

Період охолодження виливниці починається після прогріву стінок до максимальної середньої температури. При цьому перепади температури за

висотою виливниці не перевищують 25...50 °С. Нижній пояс виливниці, що стикається з піддоном, охолоджується інтенсивніше, ніж навіть верхній пояс. Через 4 години після заливки останнього куша виливниці роздягають. Середня температура виливниць і злитка в цей момент становить ≈ 500 °С.

Таким чином, експлуатація виливниць для колісних злитків здійснюється в складних умовах. Збільшення висоти виливниці з 2600 мм до 3130 мм передбачало збільшення продуктивності прокатних станів але, з іншого боку це призвело до катастрофічного зниження експлуатаційної стійкості. Зі збільшенням висоти виливниць (відношення висоти до діаметра внутрішньої порожнини становить $3130 \text{ мм} / 494 \text{ мм} = 6,3$) виникає ще більший перепад температур по висоті і більш високий торцевий ефект.

Як показали наші розрахунки за методикою роботи [213], при висоті 3130 мм в стінках виливниці розвиваються високі осьові і окружні нормальні напруги, що досягають 30 МПа. При високій температурі експлуатації виливниць такі напруги неодмінно призводять до утворення тріщин. Найбільш слабким місцем є середня частина і нижній торець.

6.1.2 Дослідження впливу технологічних факторів виробництва чавуну на якість та експлуатаційні властивості виливниць

6.1.2.1 Вплив хімічного складу та структури

Відомо [207], що стійкість виливниць в значній мірі визначається якістю чавуну. Тому інтерес викликало вивчити стабільність хімічного складу при виплавці та його вплив на експлуатаційну довговічність виливниць.

Хімічний склад чавуну для колісних виливниць повинен відповідати вимогам наданих у табл. 6.1.

Таблиця 6.1 – Хімічний склад для колісних виливниць згідно ТИ-243-Л-01-92 (ВАТ «НТЗ»)

Масова частка елементів, %					
Вуглець, не менш	Кремній	Марганець	не більш		
			Сірка	Фосфор	Хром
3,5	1,6 -2,4	0,5 – 0,9	0,10	0,20	0,10

Склад шихти повинен відповідати наступному співвідношенню (мас. частка): ливарний чавун – 40...60 %, брукт чавунний 20...40 %, переробний чавун 15...25 %.

На рис. 6.4 і табл. 6.2 наведені показники розподілу елементів хімічного складу чавуну при плавці у вагранці, що отримані на підставі статистичної обробки понад 160 промислових плавок сірого чавуну, що використовується для лиття виливниць.

Таблиця 6.2 – Показники коливання хімічного складу чавуну для колісних виливниць

Елемент	Показник		
	Середній вміст, %	Середньоквадратичне відхилення, %	Коефіцієнт варіації, %
Вуглець	3,89	0,21	5,5
Кремній	1,96	0,23	11,9
Марганець	0,65	0,11	17,3
Сірка	0,054	0,0098	18,0

Наведені дані свідчать про нестабільність хімічного складу, особливо за кремнієм, марганцем та сіркою, що неминує позначається на параметрах кристалізації, усадочних характеристиках та кінцевій структурі чавуну. Цим, очевидно, і пояснюється висока нестабільність експлуатаційних показників.

Методами математичної обробки робилася спроба встановити вплив вмісту вуглецю, кремнію, марганцю сірки у ваграночному чавуні на стійкість 8-заготівельних виливниць (рис. 6.5, 6.6). Однак коефіцієнти кореляції виявилися невисокі, що пов'язано, мабуть з великою кількістю діючих факторів: структури, якості шихтових матеріалів, режиму плавки і заливки і т.д.

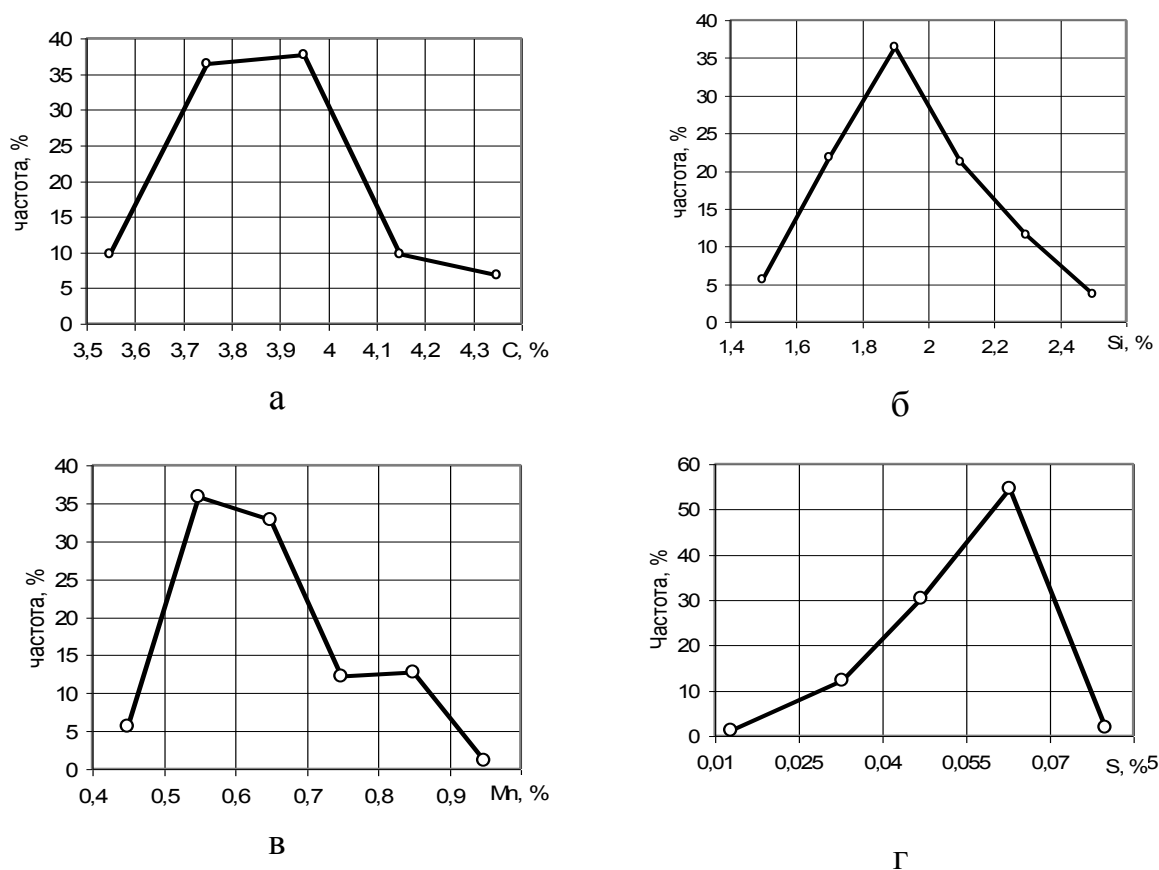
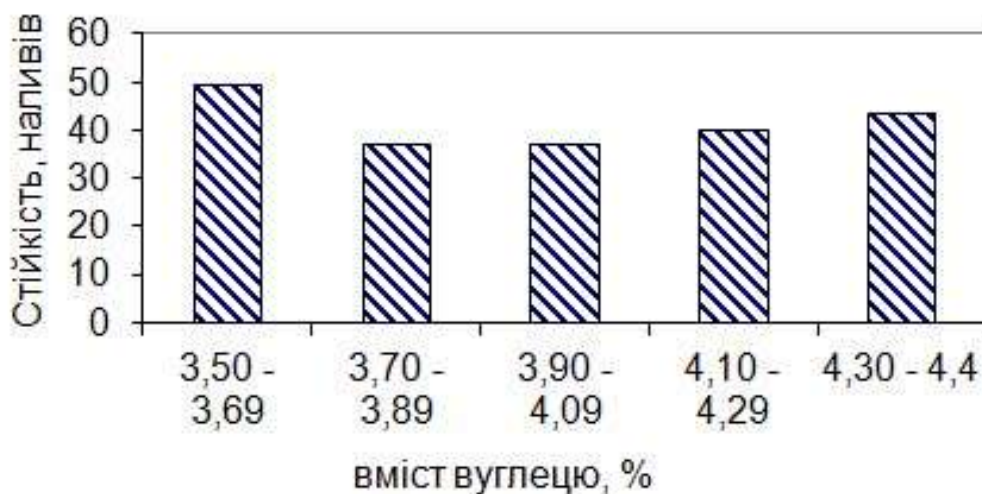
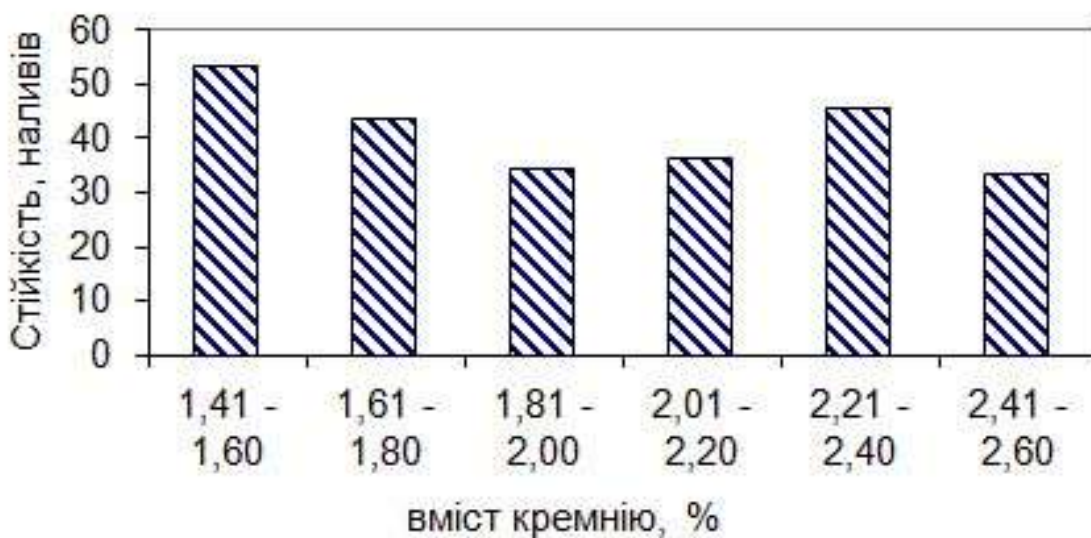


Рисунок 6.4 – Частотні криви варіювання вмісту вуглецю (а), кремнію (б), марганцю (в) та сірки (г) у чавуні для виливниць

Оцінка індексу графіту та металевої матриці у дослідних чавунів дозволило встановити їх вплив на стійкість виливниць. На рис. 6.7, 6.8 показано, що найкраща стійкість виливниць спостерігалась при індексі графіту 1,15..1,25 та кількості перліту до 40 %.



а



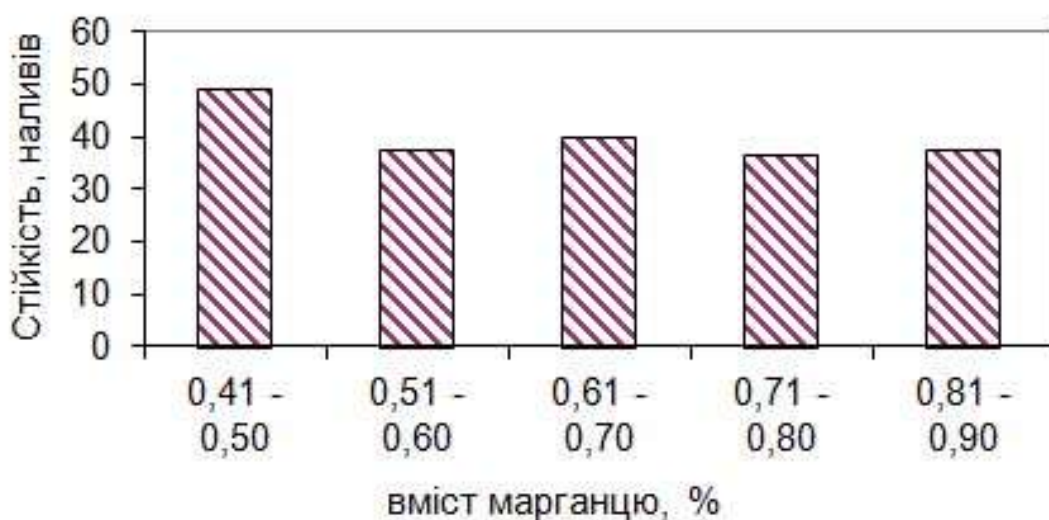
б

Рисунок 6.5 – Вплив вмісту вуглецю (а) та кремнію (б) на стійкість виливниць

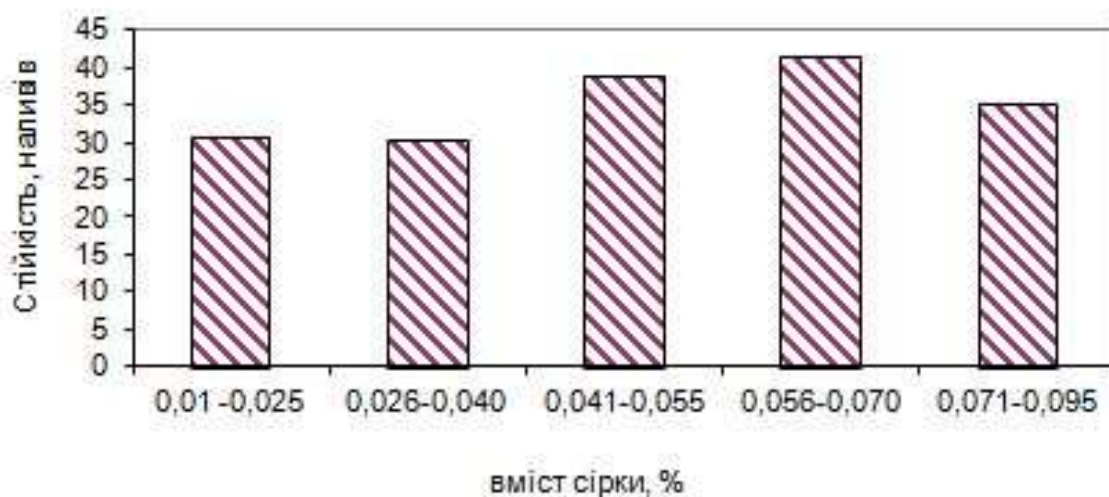
Тому для оптимізації хімічного складу та технологічних параметрів виробництва чавунних виливниць з метою забезпечення найкращого

сполучення ливарних і фізико-механічних властивостей провели планований експеримент для максимального усунення впливу сторонніх факторів за методикою, наведеною у розділі 2.

З урахуванням складності та громіздкості проведення експериментів на реальному виробництві при плавці чавунів у вагранках високої продуктивності (10 т/год) дослідні плавки проводили в лабораторних умовах при плавці у індукційних печах ICT – 0,06.



а



б

Рисунок 6.6 – Вплив марганцю (а) та сірки (б) на стійкість виливниць

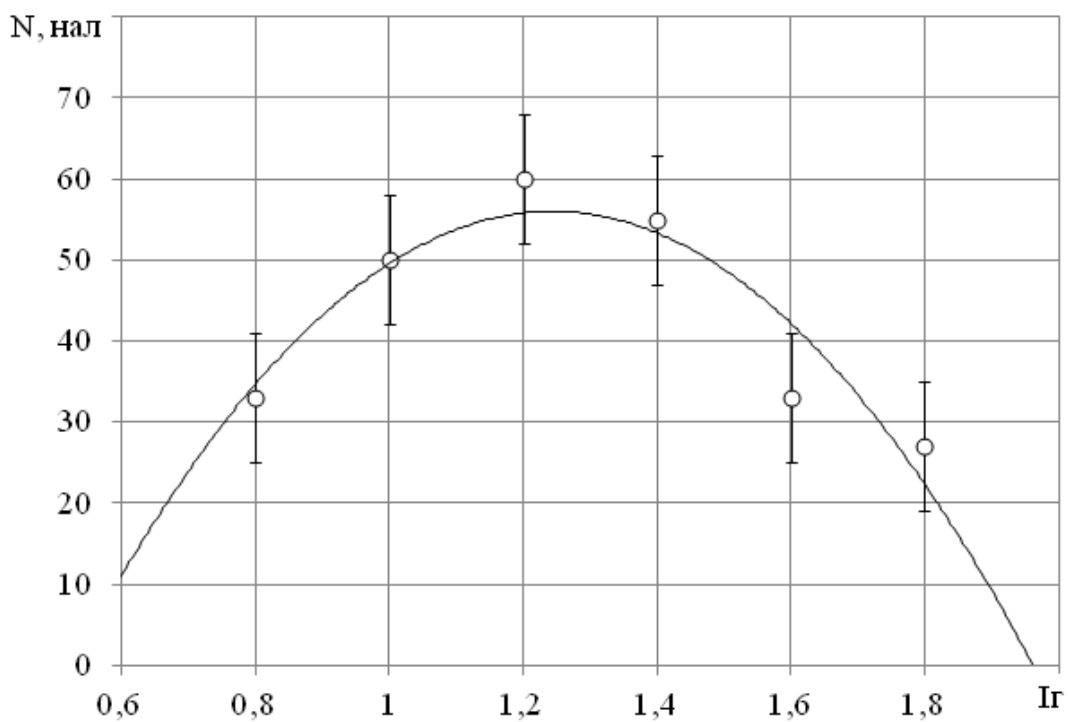
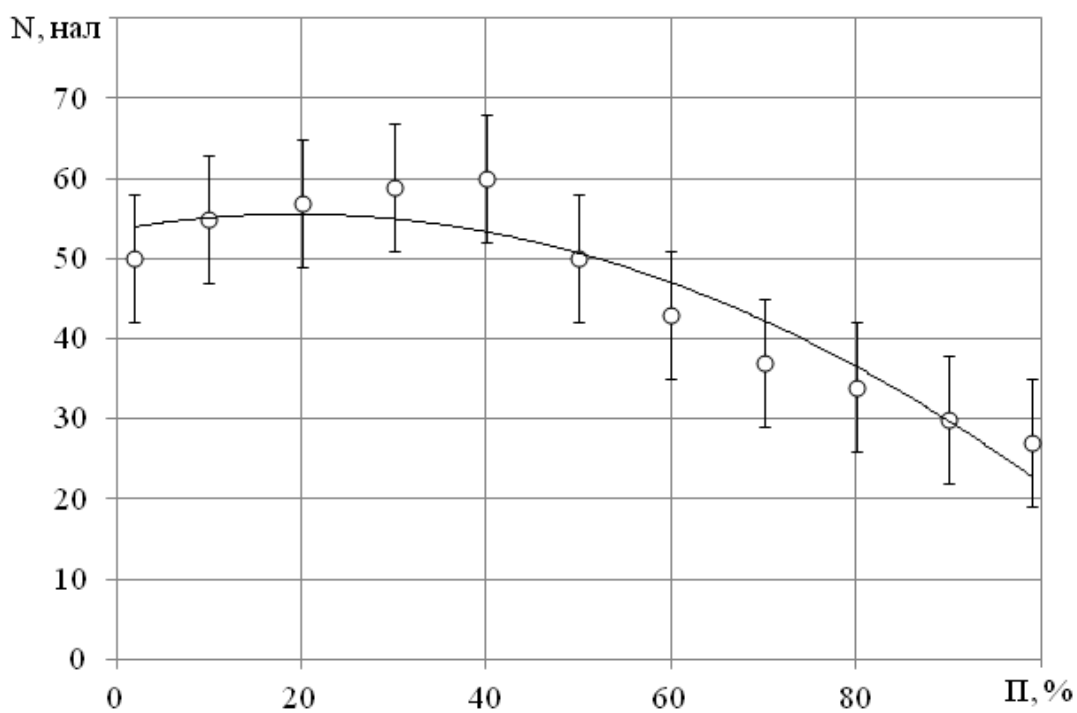


Рисунок 6.7 – Вплив індексу графіту на експлуатаційну стійкість (N)
восьмизаготівкових виливниць



б

Рисунок 6.8 – Вплив кількості перліту у металевій матриці чавуну на
експлуатаційну стійкість (N) восьмизаготівкових виливниць

Реалізовувалася матриця планування дробного факторного експерименту типу 2^{4-1} з контрастом $X_4=X_2 \cdot X_3$. змінними факторами було обрано вміст вуглецю, кремнію, марганцю та температура заливки. Функціями відгуку були механічні та ливарні властивості: межа міцності, ливарна усадка, рідкоплинність, об'єм розсіяних пор, об'єм концентрованої раковин та схильність до відбілювання.

Матриця планування експерименту та результати впливу указаних факторів на ці показники наведені у табл. 6.3.

Статистичні залежності, що характеризують взаємозалежність вказаних факторів, при ігноруванні незначущих коефіцієнтів, можуть бути описані наступними рівняннями регресії у кодованих та натуральних одиницях:

$$Y_1=126-21X_1-13X_2, \quad (6.1)$$

$$Y_2=844+344X_1+69X_2+106X_4+69X_1X_4, \quad (6.2)$$

$$Y_3=1,17-0,07X_2+0,11X_1X_2, \quad (6.3)$$

$$Y_4=0,98-0,45X_2+0,18X_1X_2, \quad (6.4)$$

$$Y_5=0,83-0,28X_2+0,27X_1X_2, \quad (6.5)$$

$$Y_6=2,6-1,6X_1-1,4X_2-0,6X_3, \quad (6.6)$$

$$\sigma_B=464-70[C]-32,5[Si], \quad (6.7)$$

$$L=-866-26C-2104Si+575CSi+T, \quad (6.8)$$

$$\varepsilon=8,67-1,87C-4,18Si+CSi, \quad (6.9)$$

$$V_{кр}=14,93-3,06C-7,07Si+1,5CSi, \quad (6.10)$$

$$V_{р.п}=19,78-4,59C-8,21Si+2,25CSi, \quad (6.11)$$

$$h=31,6-5,3C-3,5Si-2Mn, \quad (6.12)$$

$$\text{де } X_1 = \frac{[C] - 3,9}{0,3}; \quad X_2 = \frac{[Si] - 2,0}{0,4}; \quad X_3 = \frac{[Mn] - 0,6}{0,3}; \quad X_4 = \frac{T - 1300}{100}.$$

Таблиця 6.3 - Матриця планування експерименту типу 2^{4-1} та значення

функції відгуку

Рівні факторів	Фактори				Функції відгуку					
	C, %	Si, %	Mn, %	T, °C	σ_B , МПа	L, мм	ε , %	$V_{кр}$, %	$V_{р.п}$, %	h, мм
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆
Верхній (+)	4,2	2,4	0,9	1400						
Нижній (-)	3,6	1,6	0,3	1200						
Основний (0)	3,9	2,0	0,6	1300						
Інтервал варіювання	0,3	0,8	0,3	100						
1	+	-	+	-	115	1000	1,20	1,31	0,85	1
2	-	+	+	+	140	700	1,00	0,31	0,32	2
3	+	+	+	+	95	1400	1,25	0,89	0,94	0
4	-	-	+	-	170	400	1,30	1,43	1,35	5
5	+	-	-	+	110	1100	1,10	1,33	0,77	3
6	-	+	-	-	120	300	0,95	0,24	0,28	3
7	+	+	-	-	100	1250	1,20	0,69	0,66	0
8	-	-	-	+	160	600	1,35	1,63	1,43	7
9 - 11	0	0	0	0	105	900	1,05	0,29	0,81	0

Як видно з наведених даних найбільший вплив на властивості чавунів має вміст вуглецю та кремнію як окремо так і разом. Причому, як і очікувалося, збільшення вмісту цих елементів у чавунах позитивно впливає на ливарні властивості і, негативно – на міцність, тобто здатність протистояти руйнуванню або появі тріщин. Іноді вплив вуглецю та кремнію окремо та разом проявляється в протилежних напрямках, що може свідчити про зміну не тільки ступеню графітизації, а і зміни структури металевої

матриці чавунів. Так збільшення вмісту вуглецю та кремнію сприяє збільшенню рідкоплинності, зменшенню лінійної усадки, здатності до відбілювання, об'єму концентровано раковини та розсіяних пор. Це пояснюється посиленням графітизації чавунів, збільшенням кількості графіту, збільшенням вуглецевого еквіваленту, феритизацією металевої матриці та іншими факторами. Вплив вмісту марганцю у розглянутому діапазоні майже не помітний. Вплив температури заливки найбільш значимо проявився на рідкоплинність.

В цілому, можна відзначити, що наведені регресійні моделі не претендують на вичерпну повноту і доповнювалися додатковими дослідженнями, що не підпадали під задані умови матриці планування. Ці моделі використовувалися в якості попередньої оцінки напряму розробки оптимальних технологічних параметрів чавунних виливниць для забезпечення їх високої експлуатаційної надійності. У наступних підпунктах вони доповнювалися комп'ютерним моделюванням процесів лиття, конструкторськими вдосконаленнями, металографічними, петрографічними та іншими дослідженнями.

Таким чином, попередній аналіз проведених досліджень показав, що найкраща стійкість круглих чавунних виливниць (46...50 наливів) забезпечується при вмісті вуглецю 3,5...3,7%, кремнію – 2,21...2,40%, марганцю – 0,41...0,50%, сірки і фосфору до 0,055%.

6.1.2.2 Вплив технологічних параметрів лиття.

Для з'ясування впливу технологічних параметрів лиття виливниць на їх властивості та особливості кристалізації рядового та оптимального хімічного складу чавуну провели комп'ютерне моделювання ливарних процесів.

Розрахунок умов заливки, кристалізації і твердіння чавунних виливниць рядового та оптимального хімічного складу виконували із застосуванням спеціальної прикладної програми LWM - Flow.

Вихідними даними для розрахунку швидкості заливки, розподілу

температур, усадкових дефектів і нещільностей служили: хімічний склад і властивості чавуну, температура і умови заливки, розміри заливального ковша, розміри литникової чаші і живильників.

Заливка здійснюється при температурі 1190...1220 °С. через ливникову чашу з шістьма живильниками діаметром 30 мм. Температура чавуну у ковші після випуску з копильника повинна бути у межах 1230...1260 °С. Швидкість охолодження чавуну у ковші складає 2...3 °С/хв. місткість ковша 5 т. Тривалість заповнення ливарної форми складає 2..3 хвилини.

Результати представлені на рис. 6.9 – 6.13.

Як видно з наведених даних, найбільш слабким місцем виливниці є нижній торець і середній пояс виливниці, в яких і виникають найбільші напруги, а згодом експлуатації і тріщини. Так як матеріал виливниці, сірий чавун, не забезпечує необхідної міцності стінок.

Розрахунковий час заливки становив 2 хвилини, хоча реальний час заливки був вдвічі більше. Це пояснюється, заморожуванням чавуну на стінках літників в процесі заливки, а також не врахуванням різних нерівностей та інших технологічних особливостей реального виконання та набивання литникової чаші та розмірів живильників.

Швидкість надходження металу у форму перебувала у необхідних і рекомендованих межах (до 0,4 м/с), хоча в початковий період заливки вона перевищує оптимальну швидкість, досягаючи 1,4 м/с. Це може негативно позначатися на якості внутрішньої і зовнішньої поверхні виливниць.

Усадкові пори при дотриманні технології заливки практично не утворюються. При оптимальному хімічному складі чавуну, наближеному до евтектичного, раковини утворюються головним чином нагорі виливка. Додатковою доливною чавуну можна запобігти виникнення цих дефектів.

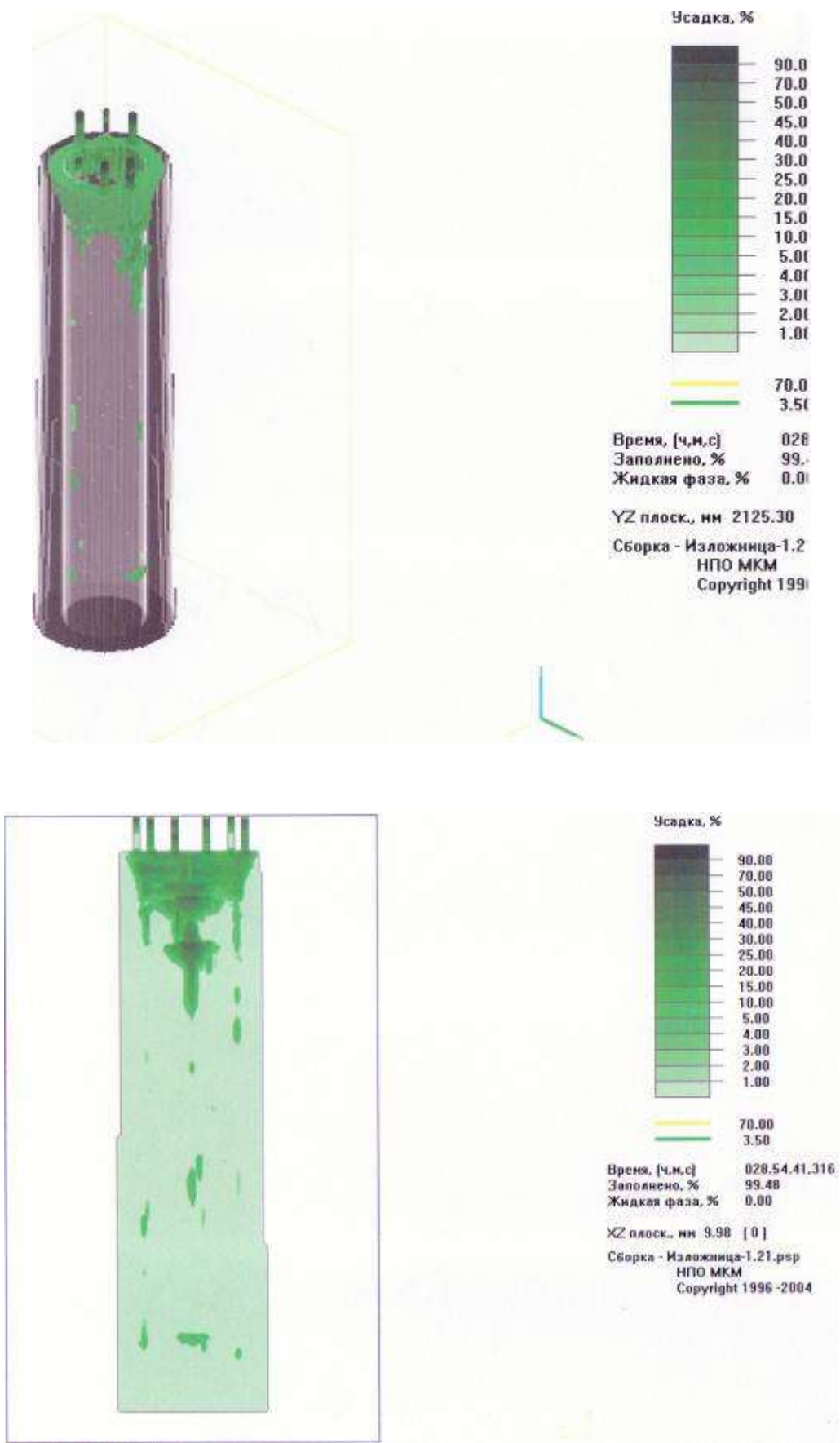


Рисунок 6.9 – Усадкові дефекти у виливниці з рядового промислового чавуну (4,0%С; 2,0%Si; 0,8%Mn)

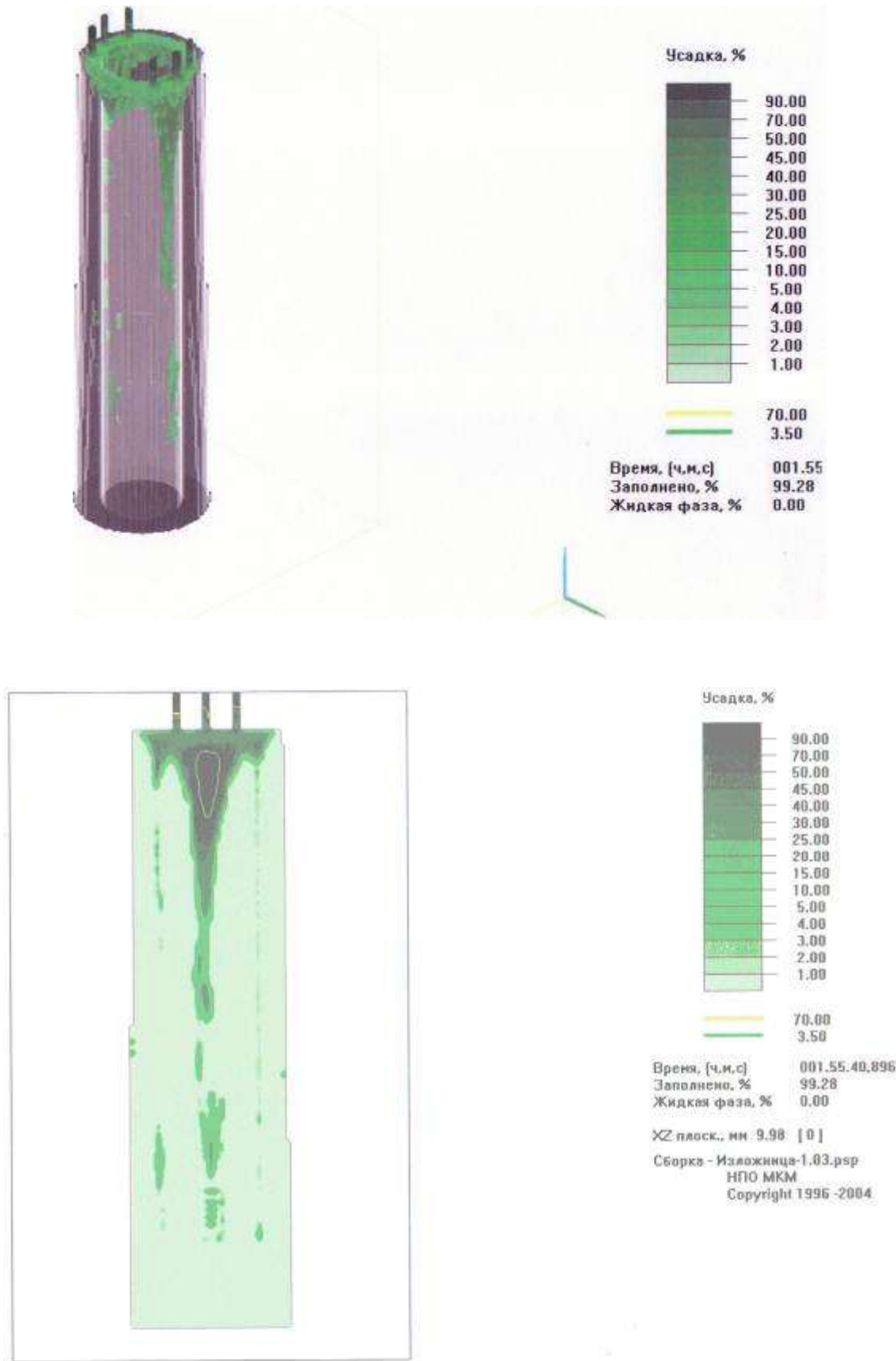


Рисунок 6.10 – Усадкові дефекти у виливниці
оптимального складу чавуну (3,6%C; 2,4%Si; 0,8%Mn)

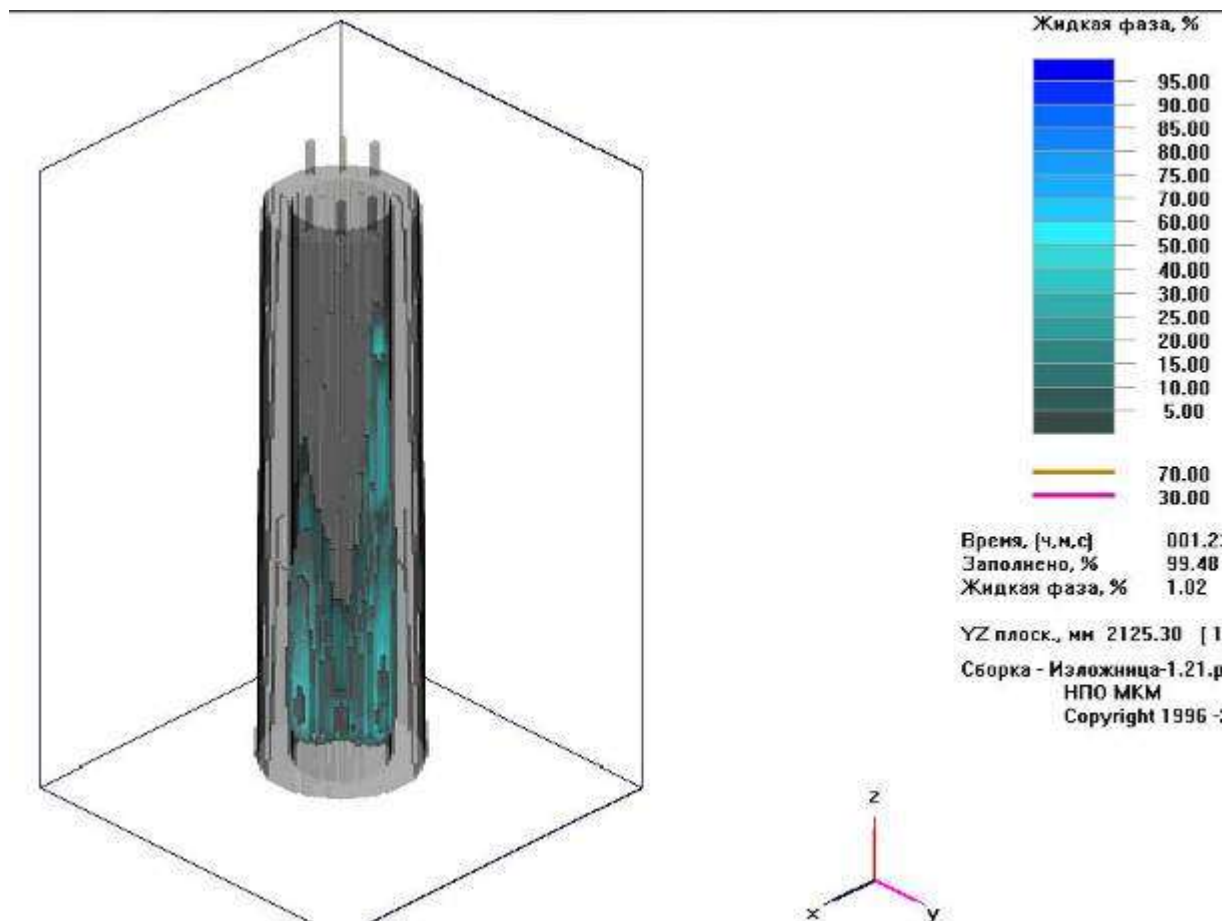


Рисунок 6.11 – Залишок рідкої фази при кристалізації чавуну у ливарній формі

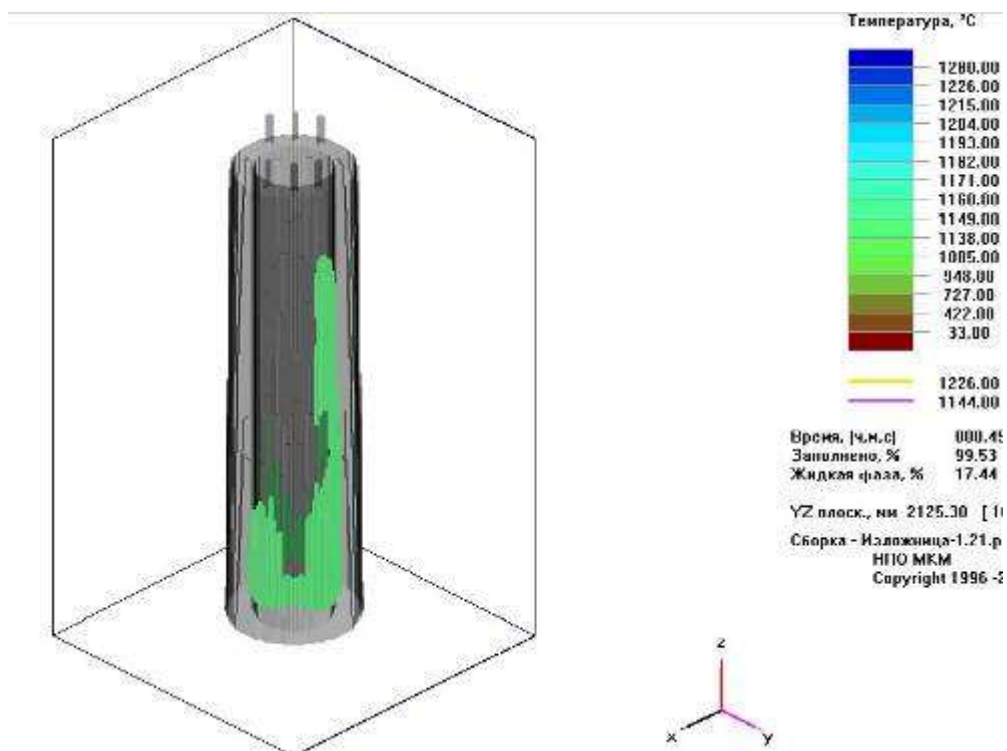


Рисунок 6.12 – Найбільш високотемпературні ділянки чавуну при кристалізації

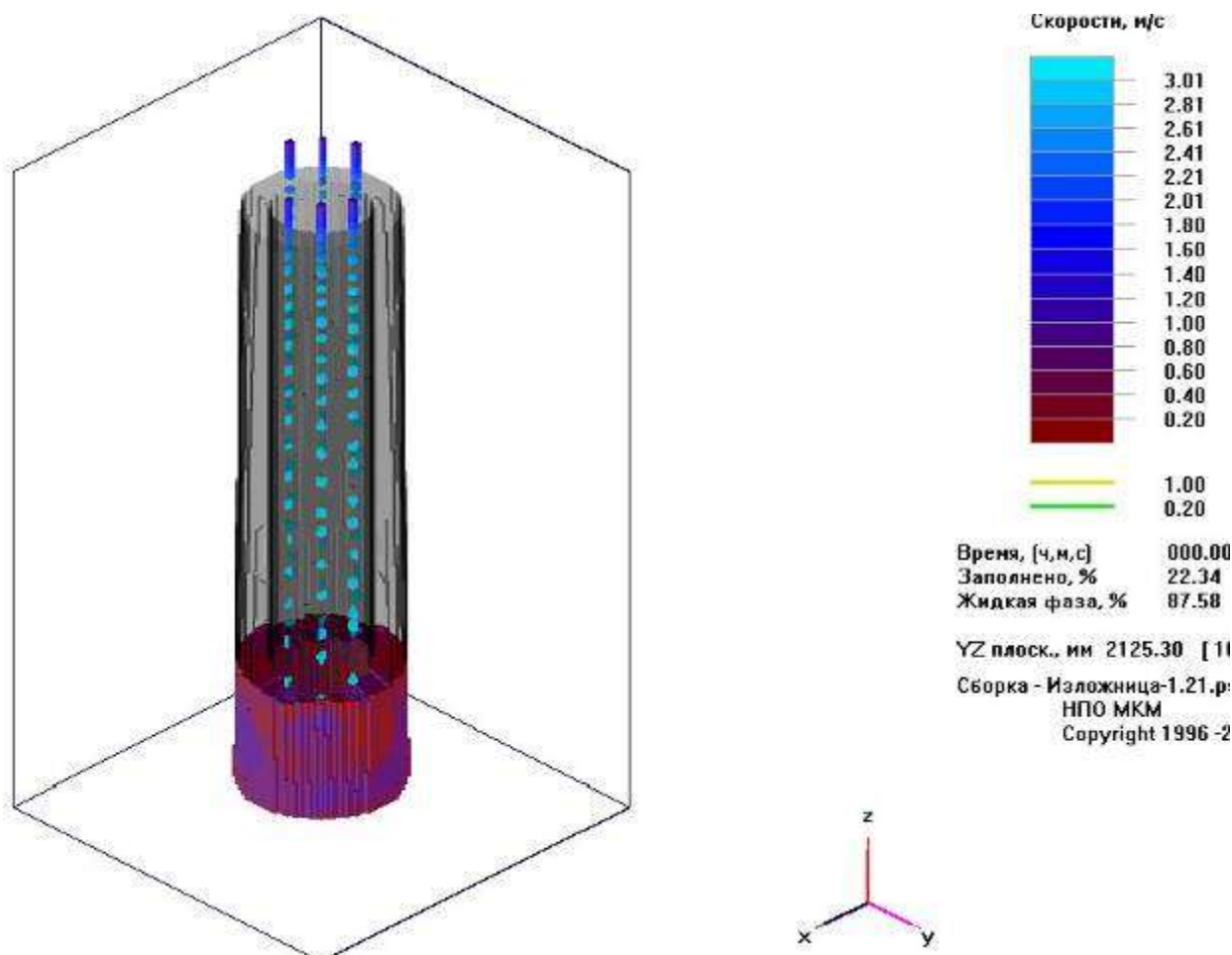


Рисунок 6.13 – Швидкість руху рідкого металу
при заливці ливарної форми

Збільшення температури заливки чавуну до 1280...1320 °С збільшує усадкові пори і ливарні напруги. При зміні способу підведення металу в форму з верхньої дощової на сифонну, порушувалася спрямованість кристалізації, в результаті чого в стінках виливниць, особливо в потовщеною нижній частині, при повільній заливці утворювалася підвищена кількість ливарних дефектів - пор, усадочних раковин тощо.

В результаті проведення комп'ютерного моделювання заливки ливарних форм для отримання круглих чавунних виливниць для колісної сталі встановлено:

- отримання високих масивних виливниць без ливарних пороків є вкрай важким; особливо небезпечним є неоднорідність структури і залишкові

ливарні напруги, здатні привести до розтріскування виливків;

- для задоволення принципу спрямованого затвердіння дощова верхня литникова система є цілком придатна для отримання високих виливків колісних виливниць, при цьому слабкою ланкою є розмір живильників; так змодельована динаміка заповнення форми показала, що шість живильників, діаметром 30 мм, забезпечують заливку 8-тонної виливниці за 2 хвилини, а реальна ж швидкість заливки на практиці становила 4 хвилини, а в окремих випадках доходила до 8...9 хв.; тому необхідно приділяти особливу увагу дотриманню розмірів живильників;

- головним напрямком щодо вдосконалення конструктивного виконання ливарної форми для отримання виливниць слід визнати створення термоврівноваженої конструкції, що має різну товщину; найбільшу товщину стінка виливниці повинна мати в зоні «червоної плями», однак отримання такої виливниці неможливо здійснити в нероз'ємному кокілі;

- найбільш прийнятним і економічним заходом для збільшення експлуатаційної стійкості виливниць є встановлення зміцнюючих бандажів в особливо небезпечних місцях – середині і нижньому торці; причому таке вдосконалення дуже незначно ускладнює складання ливарної форми; встановлення бандажів сприяє також нівелюванню впливу різностінності на стійкість виливниць; нерівна товщина стінки виливниць нерідко виникає при перекосі піддону в канаві при складанні ливарної форми.

6.1.2.3 Вдосконалення конструктивних параметрів виливниці

Експлуатаційна стійкість виливниць в значній мірі визначається правильним вибором їх конструкції. Роль цього фактора зростає зі збільшенням маси виливниць і ступеня їх відхилення від круглої. Круглі виливниці за своєю конструкцією є найбільш досконалими, напруги в них розподіляються рівномірно.

Конструювання виливниць включає розробку зовнішніх і внутрішніх їх форм і вибір розмірів, що забезпечують максимальну стійкість і якість зливка. В даний час основним напрямком в області проектування виливниць є збільшення їх маси, викликане необхідністю збільшення маси зливка і продуктивністю прокатних станів [208].

В якості вихідних даних при конструюванні виливниць приймаються її середній розмір перетину та висота. Для визначення оптимальної товщини стінок виливниці експериментально встановлені різні математичні залежності та співвідношення [208].

Згідно [207] товщина стінки можна розрахувати за формулою:

$$\delta = 0,21 \frac{M}{C} \sqrt{A}, \quad (6.13)$$

де δ - середня товщина стінки, мм;

0,21 - емпіричний коефіцієнт;

M - маса виливниці, кг;

C - маса зливка, кг;

A - площа поперечного перерізу зливка, мм².

Підставляючи в формулу дані для восьмизаготівкової виливниці отримуємо:

$$\delta = 0,21 \frac{8000}{4230} \sqrt{\frac{3,14 \cdot 494^2}{4}} = 173,8 \text{ мм.}$$

Згідно рекомендацій [208] для виливниць з круглим поперековим перерізом розрахунок стінки виливниці можна вести за формулою:

$$\delta = 0,21 \frac{H}{C} \sqrt{A} \frac{(\sigma_{\text{л}} + \sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{э}})}{0,7 \sigma_{\text{в}}}, \quad (6.14)$$

де $\sigma_{\text{л}}$ - залишкові ливарні напруги, МПа;

$\sigma_{\text{т}}$ - залишкові термічні напруження, МПа;

$\sigma_{\text{э}}$ - залишкові експлуатаційні напруги, МПа;

$\sigma_{\text{в}}$ - межа міцності матеріалу виливниці, МПа.

Визначення залишкових напружень досить складне завдання і для кожного типорозміру виливниць їх необхідно визначати експериментально.

Через відсутність необхідних даних прийmemo значення уточнюючого коефіцієнта за літературними даними.

Згідно [208]:

$$\frac{(\sigma_{\text{л}} + \sigma_{\text{т}} + \sigma_{\text{э}})}{\sigma_{\text{в}}} = 0,62$$

Тоді

$$\delta = 173,8 \frac{0,62}{0,7} = 153,9 \text{ мм.}$$

Таким чином перевірочний розрахунок показав, що експлуатована виливниця за товщиною стінки задовольняє прийнятим рекомендаціям.

Однак як показали дослідження, проведені в попередньому підрозділі, її конструкція не є термоврівноваженою. Висока експлуатаційна стійкість [212] досягається при оптимізованій формі виливниці, тобто отриманні однакової середньої температури в будь-якому поперековому і поздовжньому перетинах стінки виливниці. Термоврівноважена конструкція виливниці менш матеріаломістка і створює більш сприятливий розподіл напруги в порівнянні з виливницею з постійною товщиною.

Однак виготовлення, як вказувалося вище, виробництво термоврівноважених виливниць з бочкоподібною зовнішньою поверхнею в умовах ВАТ «НТЗ» не представляється можливим через діючу технологію отримання виливниць у кокілі.

Встановлено, що основною причиною виходу з ладу круглих восьмизаготовочних изложниць є утворення наскрізних поздовжніх тріщин в середньому поясі. Як показали результати роботи [213] і наші розрахунки в середньому поясі Виливниці відчуває найбільш небезпечне напружений стан як на внутрішній так і на зовнішній поверхні. У цих точках величини осьових і окружних нормальних напружень найбільші і досягають 30 МПа, що і призводить до утворення тріщин.

Тому, одним з ефективних засобів зменшення напружень та усунення поздовжніх тріщин у чавунних виливницях є встановлення сталевих бандажів. На металургійних заводах виливниці виготовляють або з одним (верхнім або нижнім) або з двома бандажами, що встановлюються у її торців для зменшення окружних напруг, що розтягують. Відомі конструкції виливниць з бандажами, встановлених як всередині тіла виливниці, так і з виступаючими за контур їх зовнішньої поверхні [212].

Виходячи з умов виробництва чавунних восьмизаготовочних виливниць для розливання колісної стали в умовах ливарного цеху ВАТ «НТЗ», бандаж можливо було встановити тільки у нижньої основи. Встановлення бандажів всередині виливниці або у її верхнього краю пов'язана зі значними труднощами через отримання виливки в кокіль.

Сталеві бандажі можуть бути суцільними (литі, зварні, катані) або крученими - рулонними. Останні є більш вигідними, як з точки зору технології виготовлення, так і з експлуатаційних якостей [212].

Згідно [208] рекомендовані розміри бандажа приймають:

товщина не менше 0,2 - 0,25 товщини стінки виливниці, а висота в 2,5 - 3,5 рази більше її товщини.

Тоді для стінки колісної виливниці товщиною 178 мм бандаж матиме розміри: товщина 35...45 мм; висота 90...150 мм.

Більш точніше основні геометричні параметри суцільних і кручених бандажів для круглої колісної виливниці можна визначити з наступного співвідношення [212]:

$$\left| \frac{\sigma_u^a}{\sigma_{m\sigma}^b} \right| = \frac{2r_0 k i \ln\left(\frac{b_1}{b}\right)}{a \ln\left(\frac{b}{a}\right)}, \quad (6.15)$$

де a і b – внутрішній і зовнішній радіуси колісної виливниці;

b і b_1 – внутрішній і зовнішній радіуси бандажа;

r_0 – середній радіус стінки виливниці, $r_0 = 0,5 (a + b)$;

k - коефіцієнт пружної основи;

i - ширина бандажа;

σ_u^a - окружні напруги, наведені на внутрішній поверхні стінки виливниці при її бандажуванні;

$\sigma_{m\sigma}^b$ - межа плинності матеріалу бандажа на його внутрішній поверхні.

Звідки

$$\ln \frac{b_1}{b} = \left| \frac{\sigma_u^a}{\sigma_{m\sigma}^b} \right| \frac{a \ln \frac{b}{a}}{2r_0 k i}$$

Для восьмизаготівкової колісної виливниці приймемо наступні дані:

внутрішній радіус виливниці $a = 247$ мм;

зовнішній радіус виливниці $b = 425$ мм;

товщина стінки виливниці $h = b - a = 178$ мм;

середній радіус стінки виливниці $r_0 = 0,5 (a + b) = 0,5 (247 + 425) = 336$;

ширина бандажа $i = 120$ мм;

коефіцієнт поперекової деформації матеріалу виливниці $\mu = 0,25$.

Тоді

$$\mu = 0,25 \quad k = \sqrt[4]{\frac{3(1 - \mu^2) \ln \frac{b}{a}}{r_0 h^3}} = 0,0053$$

Припускаємо, що

$$\alpha = \left| \frac{\sigma_u^a}{\sigma_{m\bar{o}}^b} \right| = 0,4.$$

Знаходимо

$$\ln \frac{b_1}{b} = 0,4 \frac{0,4 \cdot 247 \ln \frac{425}{247}}{2 \cdot 336 \cdot 0,00533 \cdot 120} = 0,1247$$

$$\frac{b_1}{b} = 1,1328649 ; \quad b_1 = 425 \cdot 1,1328649 = 481,5 \text{ мм.}$$

$$t_6 = 481,5 - 425 = 56,5 \text{ мм.}$$

$$\text{при } \alpha = 0,5 \quad b_1 = 496,7 \text{ мм.}$$

$$t_6 = 71,7 \text{ мм.}$$

Таким чином для восьмизагівкової колісної виливниці товщина литого бандажа становитиме 55...70 мм. Товщину катаного бандажа можна зменшити до 40 мм.

Розміри для крученого рулонірованого бандажа знаходимо зі співвідношення [212], приймаючи:

$$\alpha = \left| \frac{\sigma_u^a}{\sigma_{m\bar{o}}^b} \right| = 0,2$$

та

$$\frac{b_1}{b} = \sqrt[5]{1 - 5 \left| \frac{\sigma_u^a}{\sigma_{m\bar{o}}^b} \right| \frac{a \ln \frac{b}{a}}{2r_0 k i}}.$$

Тоді знаходимо, що

$$\frac{b_1}{b} = 0,939.$$

Тоді

$$b = \frac{425}{0,939} = 452 \text{ мм},$$

а товщина складає:

$$t_6 = 452 - 425 = 27 \text{ мм}.$$

Приймаємо товщину рулонірованого бандажа 30...35 мм.

Можна використовувати смуги висотою 120...130 мм та товщиною:

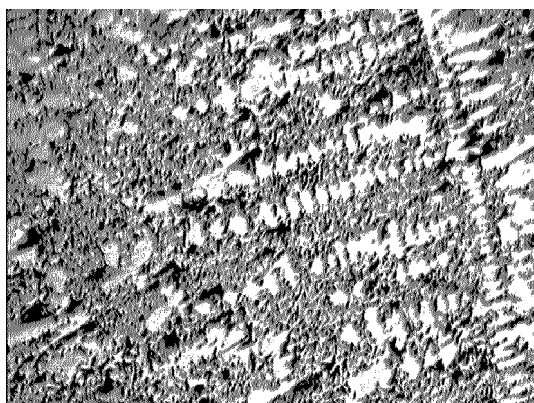
2,5 мм	11 витків;
3,0 мм	10 витків;
3,5 мм	9 витків;
4,0 мм	8 витків;
4,5 мм	7 витків.

6.1.3 Металографічні дослідження чавуну для колісних виливниць

Металографічне дослідження чавунних виливниць для колісної сталі проводили за перетином стінки, а також до і після експлуатації в умовах ВАТ «НТЗ», результати опубліковані у роботах [290, 291, 296, 297].

Технологія лиття в кокіль з піщано-смоляним стрижнем у середині призводить до появи різномірних структур у стінках виливниць.

Прискорене охолодження виливниць з сірого чавуну призводить до відбілювання та утворення несприятливої дрібнозернистої структури з дрібним міждендритним графітом (рис.6.14 а).



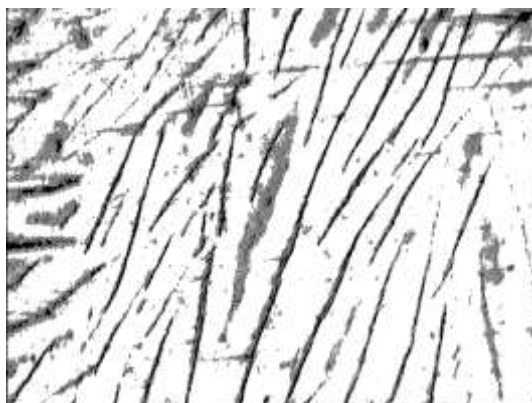
а



б



в



г

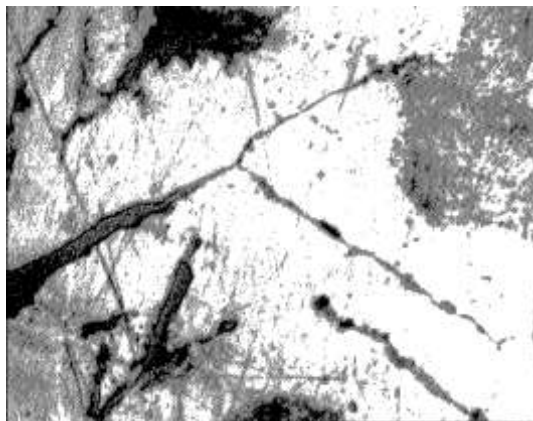
а – міждендритна форма; б – завихрена форма; в – форма графіту з гніздоподібним розташуванням; г - прямолінійна форма

Рисунок 6.14 – Форма вкраплень графіту у виливках, $\times 300$:

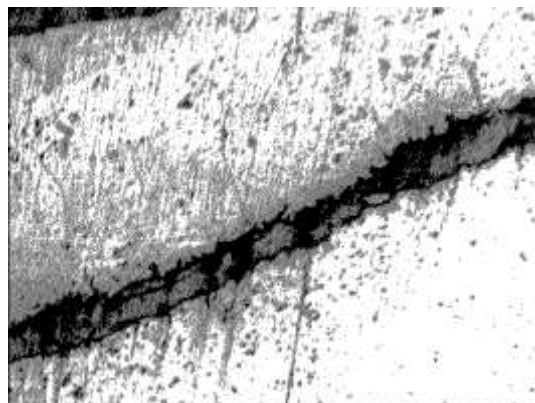
Фізико-механічні властивості таких чавунів несприятливі для експлуатації виливниць. Вони швидко виходять з ладу через утворення тріщин I і II роду. Вкрай нерівномірна виходить мікроструктура за перетином і висотою виливниці, що сприяє передчасному виходу з ладу.

Проведений металографічний аналіз зразків чавуну, вирізаних з відбракованих виливниць, підтвердив, що у всіх зразках, як за товщиною, так і висотою виливниці спостерігається різна форма графіту. Від виділень графіту точкової і ниткоподібної форми - до пластинчастої завихрення з гніздоподібним розподілом (рис.6.14 б, в) і до пластинчастої з прямолінійною формою графіту і значною довжиною вздовж базисної площини (рис.6.14, г). Довжина пластин графіту змінюється від декількох одиниць до декількох десятків і сотень мкм, а окремі пластини досягають 700-1000 мкм і більше.

Така різноманітність форм графіту знижує рівномірність мікрооб'ємів металевої основи і з урахуванням підвищеної концентрації напружень на кінцях включень призводить до мікрореформації металу і утворення тріщин (рис. 6.15 а), які зливаються в магістральні (рис. 6.15 б).



а



б

а – біля графітних вкраплень;

б – магістральна тріщина

Рисунок 6.15 – Тріщини у чавуні виливниць, $\times 300$ [291]

Зазначені недоліки показують, що резерв підвищення стійкості виливниць з такою висотою і технологією отримання виливків вельми обмежений і, може бути, досягнутий тільки комплексними спеціальними заходами з використання у максимальному ступені властивостей чавуну, а також удосконалення технології ливарної форми з метою отримання термоврівноваженої рівномірної стінки або застосування зміцнюючих елементів – сталевих бандажів.

Для усунення неоднорідності структури чавуну за висотою і товщиною стінки виливниці можливе застосування так званого «вирівнюючого» модифікування чавуну.

Вибір модифікатора для чавуну виливниць має важливе значення і залежить, перш за все, від плавильного агрегату і стабільності отримання заданої температури для обробки добавками.

Всі промислові модифікатори для сірого чавуну, як правило, засновані або на феросиліції, або на суміші феросиліцію, графіту і феросплавів. При застосуванні модифікаторів слід враховувати безліч факторів, з яких найбільш важливим є вуглецевий еквівалент чавуну, час від моменту введення модифікатора в метал до заливки форми (старіння модифікуючого ефекту) і температура чавуну перед обробкою модифікаторами.

Найбільш прийнятними модифікаторами для чавуну виливниць колісної стали були визначені ФС75 та лігатура ФСМг-9. Дослідні виливниці були отриманні за традиційною діючою технологією, що відрізнялася лише застосуванням модифікування. Далі дослідні виливниці експлуатувалися у мартенівському цеху до виходу з ладу.

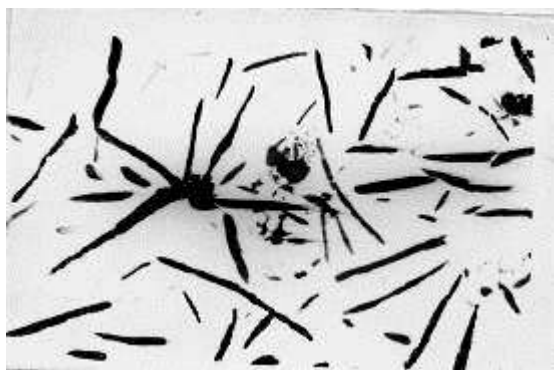
Зразки для досліджень відбирали за висотою виливниці (верх, низ, середина, взяті від зовнішньої і внутрішніх сторін). Для досліджень були відібрані три виливниці [290]:

- виливниця №9 – отримана зі звичайного немодифікованого сірого чавуну;

- виливниця №49 – отримана з чавуну, що піддавалася модифікуванню у ковші феросиліцієм марки ФС45 у кількості 0,2 – 0,3 %;

- Виливниця №97 - отримана з чавуну, що піддавалася модифікуванню у ковші феросилікомагнієм марки ФСМг-9 у кількості 0,5 %.

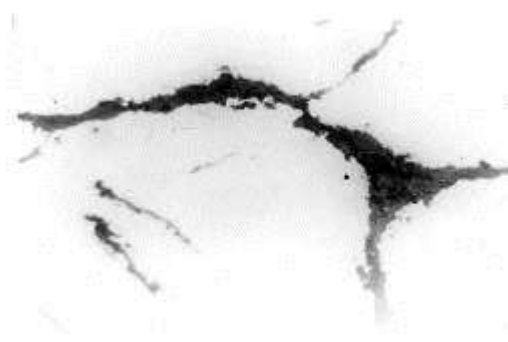
Проведені дослідження показали наступне. У всіх зразках, відібраних від виливниці з немодифицированного чавуну (виливниця №9), металева матриця мала ферито-перлітну структуру з наявністю пластинчастого графіту різної довжини і товщини (рис. 6.16 а – г). При цьому спостерігалось помітне зміна мікроструктури за перетином виливниці, від поверхні до її внутрішніх шарів.



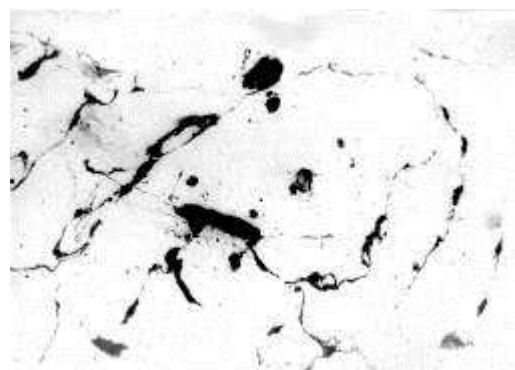
а



б



в



г

а – пластинчата прямолінійна; б – пластинчата прямолінійна нерівномірна розповсюджена; в – пластинчата потовщена; г – ниткоподібна сітчаста

Рисунок 6.16 – Форми графіту у зразках виливниці, що була отримана з немодифікованого чавуну (виливниця №9) [290], $\times 200$

На поверхні виливниці, особливо в зонах розвитку тріщин переважала крупнокристалічна феритна складова (твердий розчин заліза і кремнію) і підвищена кількість грубопластинчатого графіту. Довжина окремих пластин досягала 1000...1500 мкм. Вглибині матриці кількість графіту помітно зменшувалася, змінювалася його форма і характер розподілу. Гострокутні пластини графіту поступово переходили в ниткоподібну форму, що утворювала, так звану, графітну сітку.

Наявність великої кількості графіту, а також формування грубих пластин графіту, які переходять в гострокутні, а потім в ниткоподібні, що розташовані на межах феритних зерен, сприяли утворенню тріщин і, відповідно, зниженню механічних властивостей немодифікованого сірого чавуну.

На глибині приблизно 10 мм від поверхні виливниці спостерігалася структура з наявністю високорельєфних зерен, що відрізнялися світлим забарвленням, характерним для кремнію, і високою твердістю (табл.6.4). Як видно з таблиці 6.4 мікротвердість таких зерен коливається в широких межах.

Показники твердості і забарвлення, що змінюються від світло-сірого до білого, дозволяє віднести такі новоутворення до твердих розчинів на основі $\text{Fe} - \text{Si} - \text{C}$. Таким чином, для виливниці з немодифікованого чавуну характерна як структурна, так і хімічна неоднорідність, обумовлена підвищеним вмістом кремнію і великою кількістю графіту. Це порушило умови кристалізації та призвело до утворення аномальних структур і відповідно низькою стійкості виливниць.

Зразки чавуну, модифікованого феросиліцієм (виливниця №49), відрізняються більш рівномірною середньозернистою ферито - перлітною структурою та наявністю пластинчатого графіту. Переважною формою графіту, згідно ГОСТ 3443 – 87, є прямолінійна пластинчата ПГф1 і

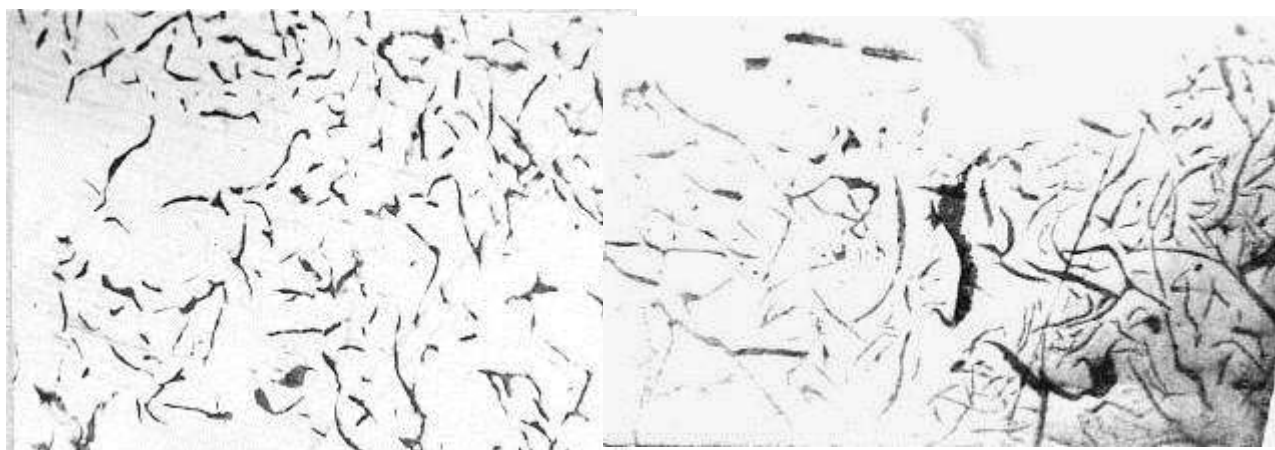
пластинчаста завихрена ПГФ2. Довжина пластин досягає 15 - 30 мкм. Рідше зустрічаються пластини 50 - 150 мкм (рис. 6.17 а, б).

Таблиця 6.4 – Результати вимірів мікротвердості структурних складових в досліджуваних зразках виливниць (№ 9, 49, 97) [290]

Номер вилив-ниці	Індекс зразка	Мікротвердість H_V (МН/м ²) структурних складових		
		Ферит (поверхнева зона у зламі тріщин)	Ферит (на глибині ~10 мм від поверхні)	Світло - сіра фаза – твердий розчин на основі Fe-Si-C
9	1	$\frac{2099 - 2746}{2471}$	$\frac{2687 - 3462}{3040}$	3077
	3	$\frac{1549 - 2805}{2226}$	$\frac{2314 - 2873}{2687}$	4325
	4	1981	3001	7512
	5	2226	3109	8404
49	3	$\frac{2268 - 2765}{2449}$	$\frac{1657 - 2765}{2184}$	3217
	4	2971	$\frac{1882 - 2520}{2079}$	2548 8423
97	2	$\frac{1844 - 2687}{2412}$	$\frac{2314 - 2687}{2412}$	18612

Примітка. Чисельник – мінімальне та максимальне значення; знаменник – середнє значення.

Рівномірно зерниста структура з наявністю великої кількості пластинчастого графіту свідчить про високий ступінь модифікуючого ефекту феросиліцію на розплав чавуну. Необхідно відзначити, що в структурі модифікованого чавуну, в зонах розвитку тріщин зустрічаються частинки нерозчиненого модифікатора і, в залежності від ступеня їх розчинення, утворюються різні форми графіту, а також продукти взаємодії, переважно, висококремневі силікати.



а

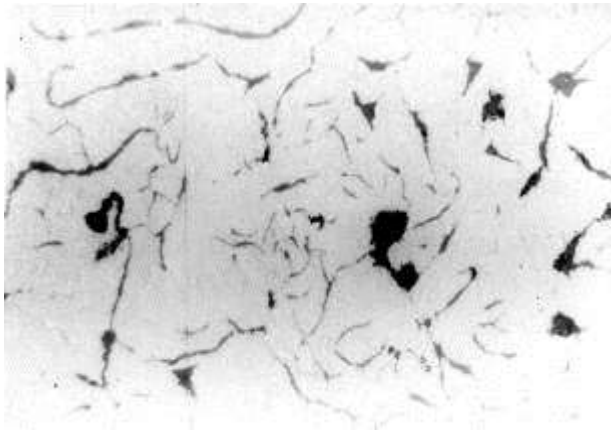
б

а – дрібнопластинчатий;

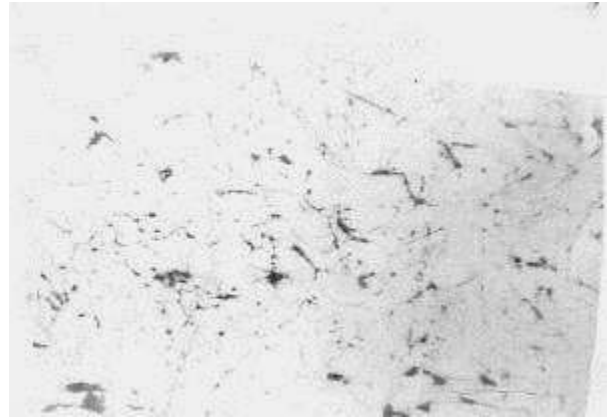
б – пластинчатий завихрений

Рисунок 6.17 – Форма графіту у модифікованому феросиліцієм чавуні для виливниць (виливниця №49) [290], $\times 200$

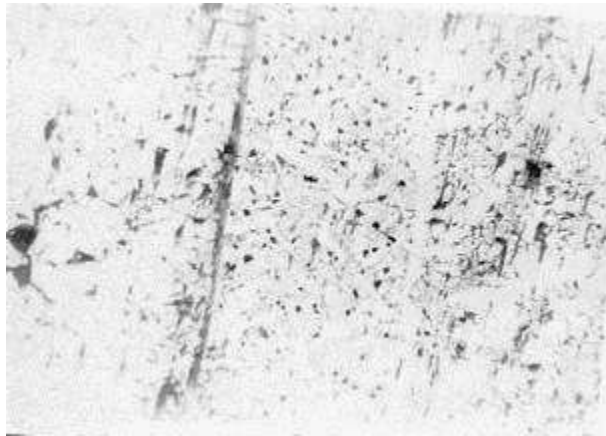
Так, у мікрооб'ємах чавуну, де збереглися тільки релікти від розчинених частинок феросиліцію, утворився графіт змішаної форми: дрібнопластинчатий, що змінюється пластинчато-ниткоподібною формою, а потім точковою (рис. 6. 18 а – в). Як видно, ниткоподібна форма графіту виділяється на межах феритних зерен.



а



б



в

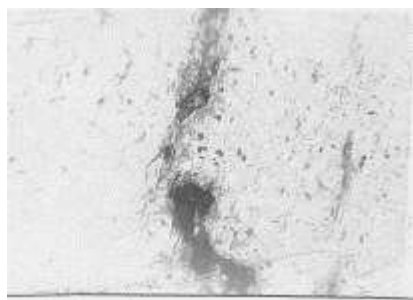
а – дрібнопластинчаста;

б – змішана (точкова, ниткоподібна та пластинчаста);

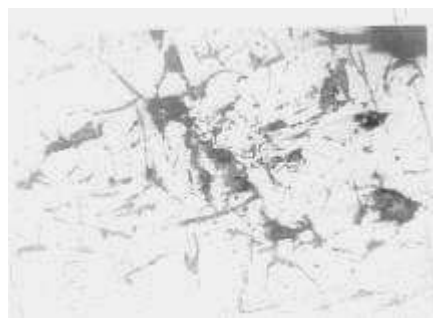
в – точкова;

Рисунок 6.18 – Форми графіту у мікрооб'ємах чавуну
з реліктами феросиліцію (виливниця №49) [290], $\times 200$

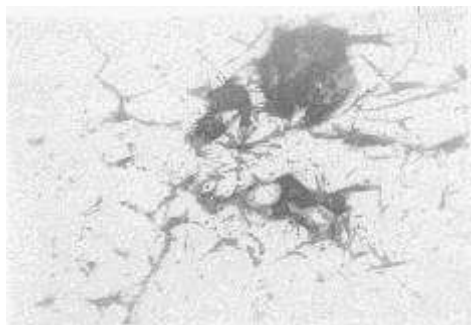
В інших ділянках – мікрооб'ємах сплаву, де більші (7 - 10 мм) частинки феросиліцію розчинилися в меншій мірі, ніж в попередньому випадку, утворилася велика кількість висококремневих силікатів (рис. 6.19 а – в).



а



б



в

а – частинка феросиліцію, що не розчинилася;

б – пластинчатий графіт и силікатні плівки (темно-сірі) з корольками кремнію та мікропорами;

в – ниткоподібний графіт, що сумісно кристалізувався з висококремневі силікатами на границях феритних зерен

Рисунок 6.19 – Продукти взаємодії феросиліцію з розплавом

у зразках модифікованого чавуну (виливниця №49) [290], $\times 200$

Останні являють собою тверді розчини на основі $\text{SiO} - \text{SiO}_2$ складного і змінного складу. Характеризуються наявністю мікропор (слідів випаровування газоподібного SiO). Супроводжуються структурами розпаду SiO , які складаються з SiO_2 і корольків металевого кремнію, що добре видно на рис 6. 20 а, іноді містять частинки монооксиду кремнію. На рис.6.20 б показані відокремлені частки SiO : одні з них мають неправильну форму, а інші, що вельми цікаво, форму пластинчастого графіту.



а

б

а – структура розпаду монооксиду кремнію, що складається з SiO_2 (темно-сіре) та корольків (біле) металевого кремнію;

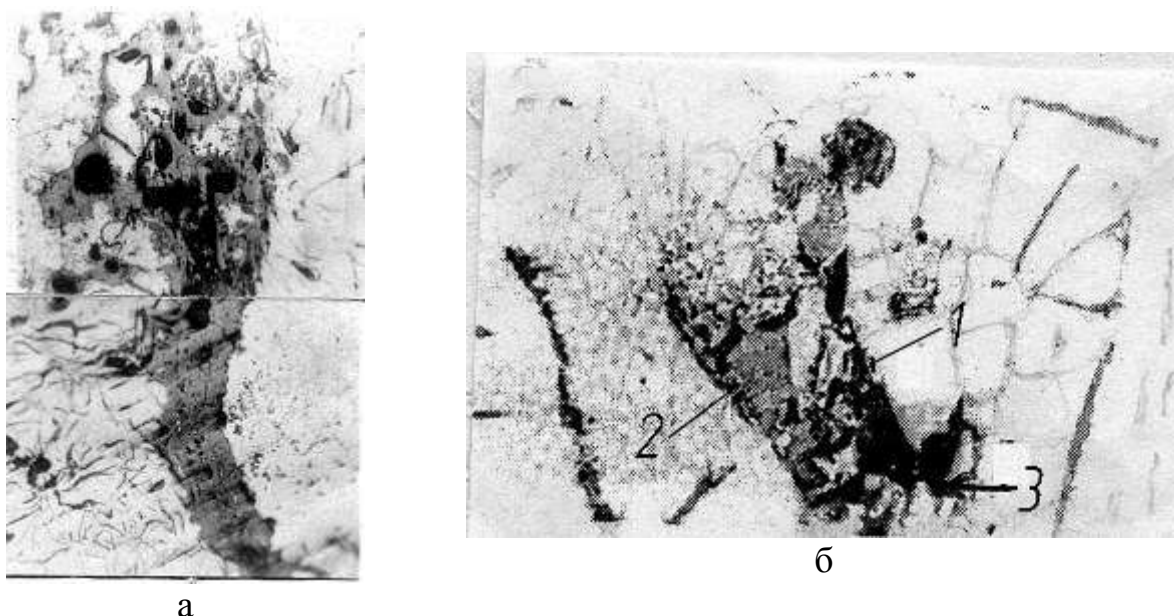
б – монооксид кремнію неправильної та пластинчастої форми (сіре) з частинками SiO (темно-сіре)

Рисунок 6.20 – Монооксид кремнію та продукти його розпаду[290], $\times 200$

Як відзначалося у розділі 3, за кольором і відбивної здатністю монооксид кремнію і графіт дуже близькі і тому погано помітні на шліфі у відбивному світлі. В прохідному ж світлі SiO досить легко ідентифікується за характерним для нього буро - червоним забарвленням і високим показникам світлопереломлювання $N_q = 2,15$ і $N_p = 2,06$.

Слід зазначити, що висококремневі силікати, переважно поверхнево-активний монооксид кремнію, кристалізуючись разом з ниткоподібною і пластинчастою формою графіту, конденсуються на поверхні зерен фериту, послаблюючи тим самим їх межі та сприяють утворенню тріщин (рис.6.15). Крім того, виділення таких силікатів перешкоджає зародженню центрів кристалізації графіту, тобто знижується ефект модифікування феросиліцієм.

У мікроб'ємах чавуну з наявністю частинок феросиліцію, розміри яких перевищують 10 мм і ступінь їх розчинення вельми незначна, ефект модифікування практично відсутній або виражений дуже слабо. При цьому, що дуже цікаво, при взаємодії одних частинок з металом утворюються висококремневі силікати (рис.6.21, а), а при взаємодії інших утворюється карбід кремнію (β -SiC), монооксид кремнію (SiO), твердий розчин SiO - SiO₂ і високорельєфна фаза - твердий розчин на основі Fe - Si - C (рис.6. 21, б).



а – утворення висококремневих силікатів зі слідами випаровування газової фази; (чорне);

б – утворення високо кремневих фаз: 1 – твердий розчин на основі Fe-Si-C; 2 – дрібнокристалевий β -SiC и SiO; 3 – SiO-SiO₂

Рисунок 6.21 – Мікроструктура частинок феросиліцію, що не повністю не розчинилися у чавуні (виливниця №49) [290], $\times 200$

Низькотемпературна модифікація β -SiC може утворюватися при дефіциті кисню у мікроб'ємах сплаву за таких реакцій:



або



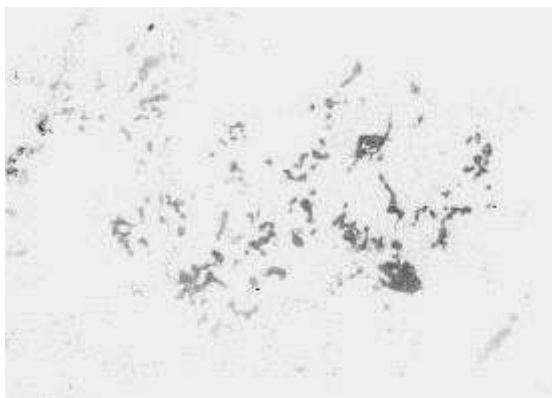
Утворений монооксид кремнію може входити у твердий розчин SiO-SiO_2 , плівочки якого добре видно на рис. 6.21 б. Кремній, який виділяється при руйнуванні зв'язку Fe з Si у частинці феросиліцію, насичує рідкий розплав заліза, утворюючи твердий розчин Fe – Si – C. Останній у свою чергу, утворюється на периферії частки модифікатора, що не розчинилася (див. рис. 6.21 б).

Наведені дані показують, що ефект модифікування в значній мірі залежить не тільки від складу феросиліцію, на що вказують багато дослідників [93, 98], а й від розміру фракції вводиться модифікатора. Дрібні (2-5 до 7 мм) частинки феросиліцію, розчинилися повністю, викликали високий модифікуючий ефект, а більша фракція (8...15 мм), розчинилася тільки частково, привела до утворення аномальних структур з наявністю плівкових, головним чином висококремневих силікатів, а також карбіду кремнію і висококремневої фази - твердого розчину на основі Fe – Si – C. Незважаючи на незначну кількість таких, висококремневих фаз, вони є основною причиною низької експлуатаційної стійкості виливниць.

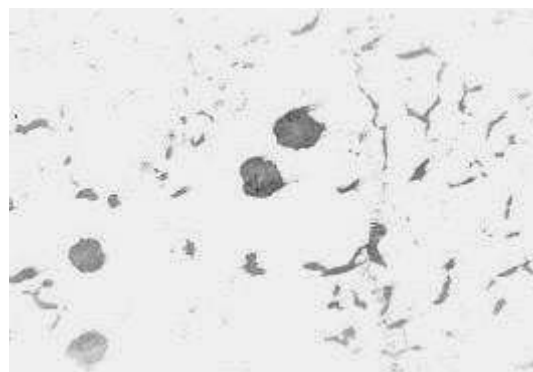
У чавуні модифікованому ФСМг-9 (виливниця №97) крім пластинчастого графіту зустрічаються колонії вермікулярного та кулястого графіту різної дисперсності та розподілу (рис. 6.22). Причому глобулярна форма графіту, зазвичай насичена оксидами і субоксидами кремнію.

Металева матриця в досліджуваних зразках, як і в попередніх, має ферито - перлітну структуру. Відрізняється більш вираженою структурною та хімічною неоднорідністю, зумовленою наявністю великої кількості поверхнево - активних висококремневих силікатів, що утворюються в зонах великих (10-15 мм) частинок модифікатора. Крім того, на ділянках фериту, збагаченого великими пластинами графіту, спостерігалася високорельєфне світло-сіра фаза, що відповідала за оптичними властивостями

низькотемпературній формі карбіду кремнію β -SiC (рис. 6.22, б). Тобто відбувався процес заміщення графіту карбідом кремнію: одні пластини графіту виконані карбідом кремнію повністю, а інші тільки частково. Як правило, таке перетворення супроводжується монооксидлами кремнію, рідше зустрічаються оксид кремнію або інші кременеві фази.



а



б



в

а – дисперсна вермикулярна ;

б – вермикулярна та куляста;

в – куляста розірвана.

Рисунок 6.22 – Форми графіту у чавуні,
що модифікований ФСМг-9 (виливниця № 97) [290], $\times 200$

Топографія карбіду кремнію, його мікроструктура з наявністю пір і монооксиду кремнію дозволяє припустити утворення низькотемпературної форми β -SiC через газоподібну фазу субоксидів кремнію за таких реакцій:



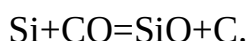
або



Високотемпературна фаза α -SiC може утворюватися в результаті перекристалізації β -SiC.

Таким чином, поява карбідів кремнію та висококремневих фаз на основі Fe-Si-C відбувається при неповному розчиненні модифікатору у розплаві чавуну та сприяє погіршенню процесів утворення графіту, нерівномірному його розподіленню та зниженню експлуатаційних властивостей виливків.

При повному розчиненні феросиліцію дрібної фракції (2...7 мм) спостерігається рівномірне розподілення графіту та подрібнення структури. Кремній активно взаємодіє з оксидом вуглецю за реакцією (3.11):



Монооксид кремнію може в присутності CO вступати з ним у взаємодію з утворенням оксиду кремнію та графіту:



В процесі протікання таких реакцій утворюється найбільша кількість центрів кристалізації графіту, тобто досягається найбільш висока ступінь графітизації. Іншими словами, в основі механізму графітізуючого модифікування лежить утворення монооксиду кремнію і її поверхнево -

активний вплив на розплав чавуну по вищенаведеним реакціям. Подальше утворення монооксиду кремнію небажано, так як він в присутності кисню легко окислюється, утворюючи більш багаті киснем з'єднання: Si_3O_4 , Si_2O_3 , SiO_2 , тверді розчини $\text{SiO} - \text{SiO}_2$ складного нестехіометричного складу, що порушує процес модифікування і умови кристалізації металу, знижуючи тим самим його технологічні і службові властивості.

Таким чином, вивчено природу фаз, які містять кремній, та їх вплив їх на формування структуру і властивості чавуну для колісних виливниць. Встановлено, що при відхиленні від оптимальних технологічних параметрів модифікування стійкість виливниць навпаки погіршувалась внаслідок утворення висококремневих поверхнево-активних силікатів, карбідів кремнію і твердих розчинів на основі Fe-Si-C. Ці речовини утворюються в процесі неповного розчинення великої (10...15 мм) фракції модифікатора в розплаві чавуну. Найбільш високий ефект модифікування (утворення рівномірно-зернистою структури з наявністю рівномірно розподіленого графіту) досягається при повному розчиненні дрібної (2...8 мм) фракції модифікатора.

6.1.4 Випробування розроблених технологічних вдосконалень виробництва чавунних виливниць для колісної сталі

Викладені науково-обґрунтовані підходи і результати досліджень були використані при проведенні дослідних плавок в умовах ливарного цеху ВАТ «НТЗ». Була виготовлена партія дослідних виливниць рекомендованого хімічного складу з використанням різних шихтових матеріалів та модифікування феросиліцієм. Крім того, були відлиті виливниці з бандажами, встановленими у нижньому торці. Після виготовлення виливниці надходили в мартенівський цех з різним терміном від моменту виливка до

початку експлуатації від 6 до 90 діб.

Промислова перевірка в умовах ВАТ «НТЗ» запропонованої технології показала доцільність її впровадження при виробництві колісних виливниць. Стійкість дослідних виливниць виявилася в 1,3..1,5 рази вище стійкості виливниць відлитих за традиційно прийнятою на заводі технологією (табл. 6.5).

Таблиця 6.5 – Хімічний склад та стійкість дослідних виливниць

№ виливниці	Хімічний склад (мас. частка, %)					Стійкість, наливів
	C	Si	Mn	Al	P	
299	3,8	1,9	0,62	0,033	0,069	74
300	3,8	2,1	0,64	0,037	0,069	57
301	3,9	1,9	0,94	0,035	0,084	68
302	3,9	2,3	0,52	0,035	0,091	43
303	3,9	2,3	0,60	0,040	0,091	69
304	3,9	2,3	0,56	0,037	0,078	36
339	3,8	2,1	0,66	-	0,006 1	60
341	3,7	2,1	0,72	-	0,060	57
342	4,0	1,9	0,66	-	0,059	87
343	4,1	2,2	0,75	-	0,060	103
352	3,7	2,9	0,75	-	0,061	-
353	3,7	2,6	0,76	-	0,064	-

6.2 Виробництво чавунних виливків з використанням в якості шихтових матеріалів відходів виробництв титану та магнію

6.2.1 Застосування відходів титанового виробництва, що містять залізо, при виробництві поршневих кілець

Виготовляють поршневі кільця двома способами: з індивідуальних та маслотнох заготовок. У масовому виробництві поршневих кілець діаметром до 500 мм переважно використовують відцентровий спосіб лиття маслота, який забезпечує економічність процесу та дозволяє отримати достатньо високій рівень фізико-механічних властивостей [1].

Згідно ГОСТ 621-87 поршневі кільця можуть виготовлятися з спеціальних сірих чавунів або високоміцних чавунів з кулястим графітом. При застосуванні у якості шихти побічного металу (ПМ), що утворюється при виробництві титанового шлаку з ільменітового концентрату, рідкий розплав буде насичуватися сіркою. Тому доцільніше використовувати такий шихтовий матеріал для виробництва спеціального сірого чавуну для поршневих кілець.

Хімічний склад спеціального сірого чавуну, що застосовується для лиття маслотнох заготовок для поршневих кілець широко представлений у літературі [1] і характеризується широким використанням легуючих компонентів, що підвищують стабільність структури та зносостійкість: нікель, мідь, фосфор, хром, вольфрам, молібден. Також відмінністю хімічного складу є досить великий вміст сірки до 0,1 %. Приблизний хімічний склад чавуну, що використовується для отримання заготовок для поршневих кілець наведений у табл. 6.6.

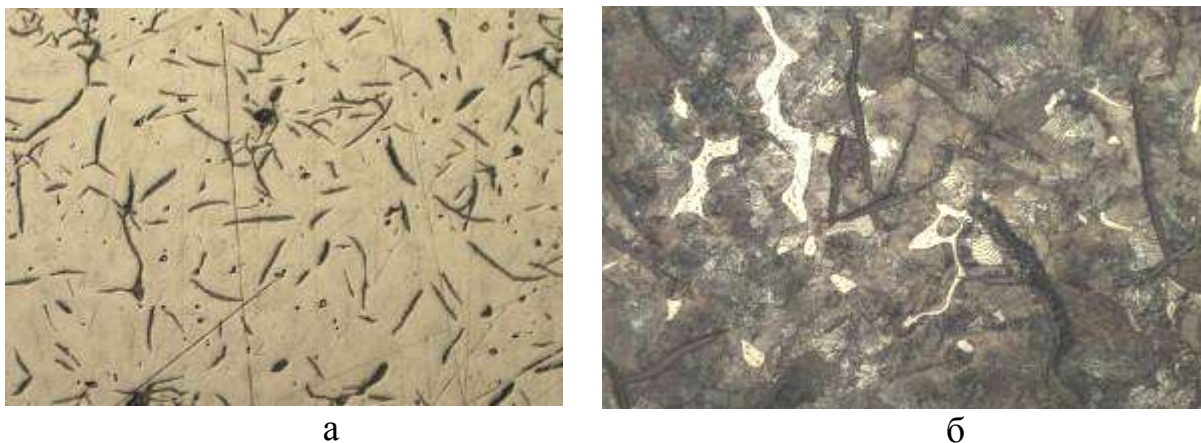
Таблиця 6.6 – Хімічний склад спеціального сірого чавуну для поршневих кілець

Мас. частка елементів, %									
C	Mn	Si	P	Cr	Ti	W	Ni	Cu	S
							не більш		
2,8...3,4	0,8...1,7	1,6...2,4	0,4...0,7	0,4...0,7	0,15...0,3	0,5...1,0	0,4	0,5	0,1

Графіт повинен бути рівномірно розподілений, тонко пластинчатий, завихрений або пластивчастий. Точкового графіту у вигляді розеток або колоній не повинно бути більше 30 % площі шліфа. Структура металевої основи повинна бути перлітною, фериту не більше 5 %. Наявність структурно – вільного цементиту не допускається. Межа міцності чавуну повинна бути не менш $34,3 \cdot 10^{-7}$ Н/м² або 350 МПа, твердість 94-112 одиниць HRB.

В умовах ВАТ «Твинс-сервис» було проведено дослідні плавки чавуну з використанням у складі шихти до 20 % ПМ. Плавка відбувалася у індукційній печі місткістю 60 кг з кислою футерівкою. Після розплавлення шихти, метал перегрівали до температури 1380 – 1450 °С та зливали у ківш, на дно якого засипали 0,1 – 0,3 % подрібненого графіту та 0,4 – 0,6 % ФС65Ба4. Хімічний склад, структура та властивості отриманого чавуну відповідали вимогам табл. 6.6, ГОСТ 621-87 та іншим нормативним документам, що діють на підприємстві. Структура дослідного чавуну наведена на рис. 6.23.

Використання ПМ у якості шихтових матеріалів при виробництві поршневих кілець на ТОВ «Твинс Севис» показало свою доцільність. Використання у шихті до 20 % такого побічного продукту не погіршувало якості виливків та забезпечило економічний ефект за рахунок економії чушкових чавунів.



а – графітна фаза;

б – металева основа

Рисунок 6.23 – Структура спеціального сірого чавуну з використанням у шихті 20 % ПМ (×500)

6.2.2. Виготовлення чавуну з вермикулярним графітом із застосуванням відходів магнієвого сплаву МЛ-10

Використання відходів різних виробництв також є перспективним для отримання високоміцних чавунів, наприклад з вермикулярним графітом. Проблема стабільного отримання вермикулярного графіту у чавунах залишається важливою проблемою сучасного ливарного виробництва. Вермикулярний графіт отримують декількома шляхами: меншою добавкою магнію, ніж потрібно для утворення кулястого графіту, використанням лігатур з РЗМ, кальцієм, алюмінієм, додаванням у магнієві лігатури титану. Найбільш стабільні результати має метод із застосуванням лігатур, що одночасно містять елементи - глобуляризатори (магній, церій, кальцій та ін.) і елементи деглобуляризатори (титан, цирконій, сурма та ін.). Хоча цей метод не позбавлений недоліків (накопичення у шихті шкідливих домішок) він залишається найбільш розповсюдженим у практиці ливарних цехів.

Альтернативою цього методу є використання лігатур з РЗМ. Виходячи з цього слід звернути увагу на відходи магнієвих сплавів, наприклад МЛ – 10, що містить елементи - глобулярізатори (магній до 97,3 %) елементи - деглобулярізатори (цирконій до 1,0 %) та РЗМ (неодим до 2,8 %).

У лабораторних умовах в індукційній печі ємністю 10 кг сплавляли анодний нікель з відходами сплаву МЛ 10 (20 %) під флюсом ВИ-2. Додатково у лігатуру вводили титан (до 5,0 %). Виплавлену лігатуру використовували для модифікування чавуну заевтектичного складу (мас. частка, %): 3,7 С; 2,8 Si; 0,3 Mn; 0,03 P; 0,02 S. Лігатуру вводили у ківш у кількості 0,5 % від маси металу. Після обробки лігатурою чавун піддавали повторній обробці феросиліцієм ФС65 у кількості 1,0 %. Заливали проби на хімічний аналіз, з якої виготовляли шліфи для металографічного та петрографічного аналізу.

Металографічними дослідженнями встановлено, що наявність у складі нікель – магнієвої лігатури титану та цирконію унеможливорює утворення кулястого графіту, замість якого кристалізується графіт вермикулярної форми (рис. 6.24).

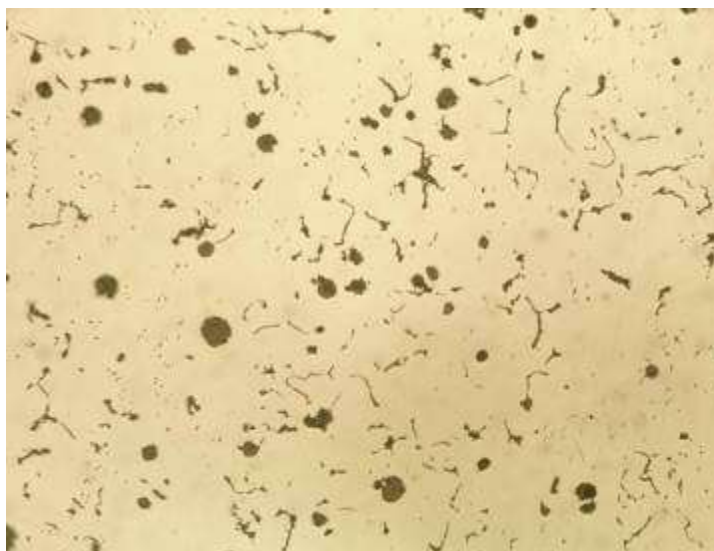


Рисунок 6.24 – Структура дослідного чавуну, отриманого з використанням відходів магнієвого лиття сплаву МЛ-5, ($\times 500$)

Наявність неодиму сприяє подрібненню структурних складових чавуну, і в першу чергу графітових включень. Титан утворює у чавуні переважно карбонітриди, що кристалізуючись змінюють умови формоутворення графітної фази чавунів. Крім того, виродження кулястого графіту може бути пов'язана з більш високою спорідненістю титану до кисню ніж магнію, дезактивацією зародків кулястого графіту і також зміною умов зростання графіту.

Таким чином, використання відходів магнієвих сплавів, що містять елементи - деглобуляризатори та РЗМ, для виробництва чавуну з вермикулярним графітом є перспективним напрямком у вирішенні проблеми створення стабільних технологічних процесів отримання чавунів із заданими параметрами структурних складових для забезпечення високих експлуатаційних властивостей литих виробів.

Висунуті теоретичні положення формоутворення графітної фази знайшли підтвердження при розробці вдосконалення технологічного процесу відцентрового лиття заготовок для чавунних поршневих кілець.

6.3 Вдосконалення виробництва поршневих кілець з високоміцного чавуну для двотактних двигунів внутрішнього згорання

Розробка сучасних двигунів внутрішнього згорання та компресорів ставить високі вимоги і до матеріалу поршневих кілець, які повинні мати не тільки підвищені фізико-механічні властивості, а і високі службові характеристики. Все частіше для виготовлення поршневих кілець застосовують високоміцний чавун. ГОСТ 621-87 обумовлює відповідні вимоги до структури високоміцного чавуну та його властивостей:

- графітові вкраплення повинні мати кулясту форму (дозволяється наявність окремих вкраплень пластинчастого графіту не більш 10 % від загальної кількості) та рівномірно розподілятися у металевій матриці;
- металева основа повинна складатися із сорбітоподібного і тонкопластинчастого перліту (дозволяється троостомартенсит і бейніт);
- навколо графітових вкраплень дозволяється феритна оторочка (не більш 10 % площі шліфа), а також наявність цементиту у вигляді окремих дрібних вкраплень (не більш 10 % площі шліфа);
- межа міцності повинна бути $(98...108) \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ або 100...110 кгс/мм²;
- твердість кілець повинна бути 98...112 HRB, для двигунів автомобілів, мотоциклів, мопедів не нижче 100 HRB, при цьому різниця твердості у межах одного кільця не повинна перевищувати 4 одиниць HRB.

Потрібну структуру металевої основи досягають дотриманням необхідного хімічного складу та відповідної термічної обробки.

Кулястий графіт отримують за допомогою спеціальних лігатур, що містять магній. Рівномірно розподілений кулястий графіт при добре налагодженому технологічному процесі стабільно отримується відцентрованим способом лиття маслотної заготовки. Але відцентровий спосіб лиття маслотної поршневої кільця характеризується високою небезпекою формування небажаних структур, що містять карбіди, також вносячи певні труднощі з визначенням оптимального складу чавунів та режимів їх термічної обробки.

На практиці кільця виробництва ТОВ «Твінс Сервіс» для двотактних двигунів виробництва «МОТОР СИЧ» не завжди відповідали високим вимогам до них і передчасно виходили за лад. Для з'ясування причин низької ресурсу поршневої кільця були проведені дослідження заготовки, а також кільця після експлуатації.

Проводилося кількісне металографічне дослідження графітної фази за перерізом відцентрової маслотної заготовки з високоміцного чавуну у трьох

зонах перерізу: зовнішньої, центральної (посередині заготовки) та внутрішньої.

6.3.1 Морфологія кулястого графіту у маслотної заготівці для виробництва поршневих кілець

Заготівку отримували відцентровим способом. Загальний вигляд заготовки наведено на рис. 6.25. Хімічний склад маслотної заготовки відповідав марці ВЧ 500-2 (ДСТУ 3925-99) та наведено у табл.6.7. Для отримання кулястого графіту на дно нагрітого ковша давали нікель - магнієву лігатуру (15 % Mg) та феросилікобарій. Кількість кожної добавки складала біля 1,0 % від маси металу.

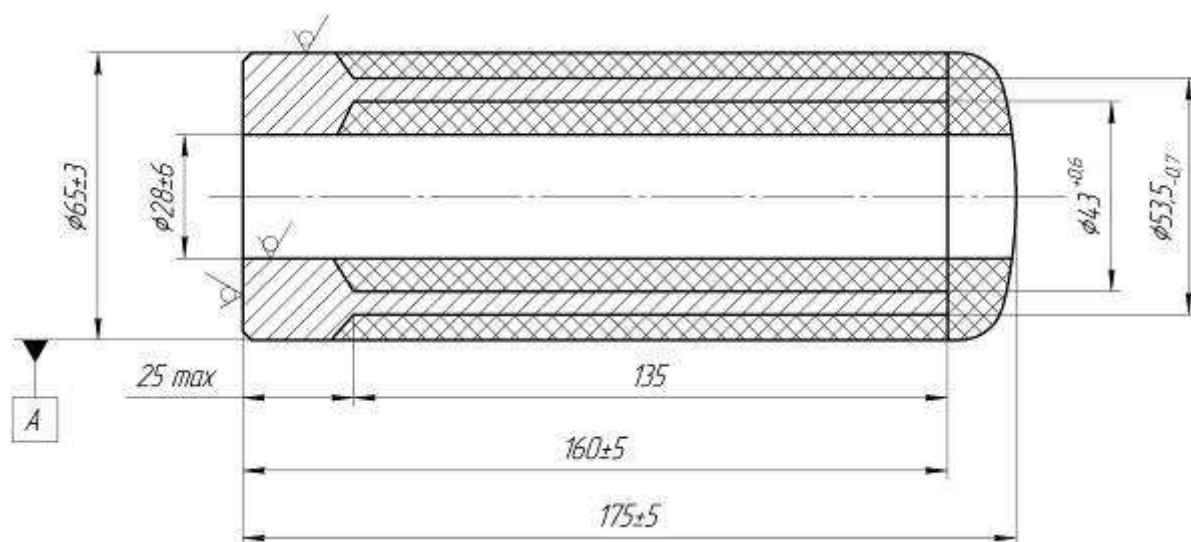


Рисунок 6.25 – Відцентрова маслотно заготівка

Таблиця 6.7 – Хімічний склад високоміцного чавуну маслотної заготівки

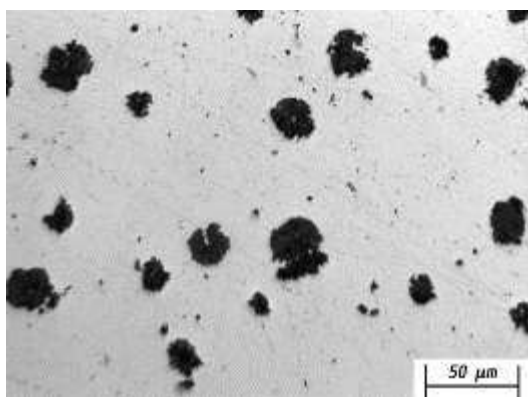
Найменування	Хімічний склад (масова частка), %				
	Вуглець	Кремній	Марганець	Фосфор	Сірка
Заготівка	3,40	2,60	0,34	0,10	0,02
Марка ВЧ 500-2 згідно ДСТУ 3925-99	3,2...3,6	1,9...2,9	0,2...0,9	не більше 0,1	не більше 0,02

Характерні структури чавуну за перерізом маслотної заготівки наведені на рис. 6.26.

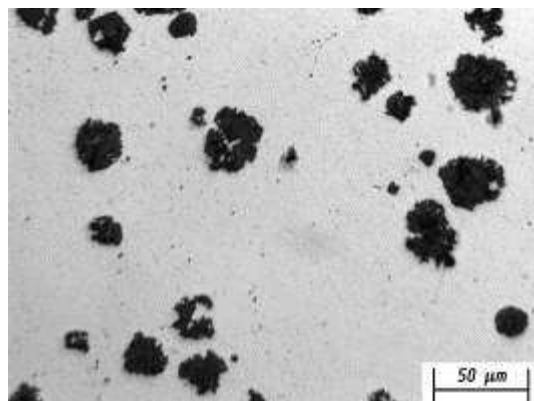
Кількісний порівняльний аналіз включень графіту за зонами маслотної заготівки надані у табл. 6.8.

Параметри вимірювання вкраплень графіту у різних зонах відцентрової заготівки наведені у табл. 6.9. Для визначення параметрів вибиралися по 10 характерних полів шліфу для кожної зони заготівки.

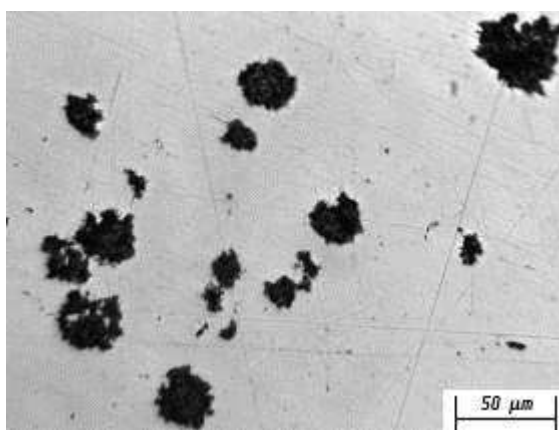
Як видно з наведених даних за перерізом маслотної заготівки існує різниця в морфології графітних вкраплень. Це обумовлено умовами кристалізації та формування графітних вкраплень під дією відцентрових сил. Крупні включення графіту повинні відтіснятися до вільної внутрішньої поверхні. Під дією відцентрових сил ці вкраплення спотворюються. Внаслідок уповільненої швидкості охолодження формування графіту протікає тут найдовше, ніж в інших зонах. Вкраплення графіту у внутрішній зоні мають переважно розірвану або компактную форму. Кількість включень кулястої форми тут найменша.



а



б



в

а – зовнішня зона; б – центральна зона; в – внутрішня зона

Рисунок 6.26 – Характерні графітові вкраплення
за перерізом відцентрової маслотної заготовки

У зовнішній зоні чавунної заготовки, що контактує з металевою формою, спостерігається найбільша кількість дрібних кулястих вкраплень графіту ніж в інших зонах. Поверхневий шар товщиною 2...3 мм не враховувався при вимірюванні геометричних параметрів, що наведені у табл. 6.9.

Таблиця 6.8 – Морфологічний порівняльний аналіз включень графіту за зонами маслотної заготовки згідно ГОСТ 3443-87.

Зона маслотної заготовки	Показники графіту						
	Кількість форми вкраплень графіту за розмірними групами, %					Розподілення	Кількість вкраплень, %
	ШГф4, ШГд25	ШГф3, ШГд45	ШГф2, ШГд25	ШГф2, ШГд45	Інші		
Зовнішня	42,9	33,6	21,5	-	2,0	ШГр1	ШГ10
Центральна	28,0	40,0	27,8	-	4,1	ШГр1	ШГ10
Внутрішня	20,6	35,3	-	33,2	10,8	ШГр1	ШГ10

Таблиця 6.9 – Результати вимірювання кількісних параметрів включень графіту за зонами відцентрової заготовки

Параметр	Середнє значення параметру для відповідних зон заготовки		
	зовнішня	центральна	внутрішня
1	2	3	4
1 Площа, мм^2	170,72	209,68	158,92
2 Внутрішня площа, мм^2	1,40	3,27	2,45
3 Периметр, мм	53,79	62,47	54,20
4 Мінімальний діаметр Фере, мм	11,63	12,45	10,43
5 Максимальний діаметр Фере, мм	15,51	16,64	14,98
6 Середній діаметр Фере, мм	13,78	14,69	12,92
7 Еквівалентний діаметр, мм	12,21	12,73	10,81
8 Довжина, мм	15,54	16,68	15,05
9 Ширина, мм	12,01	12,77	10,66

Продовження табл. 6.9

1	2	3	4
10 Розмір за X, мкм	13,34	14,44	12,97
11 Розмір за Y, мкм	14,30	14,98	12,97
12 Середня хорда, мкм	6,67	6,42	5,45
13 Подовженість, відносна одиниця	1,50	1,54	1,65
14 Середній розмір, мкм	13,77	14,73	12,86
15 Фактор круга, відносна одиниця	0,62	0,57	0,58
16 Фактор еліпсу, відносна одиниця	0,95	0,94	0,94
17 Округлість, відносна одиниця	0,62	0,59	0,55
18 Зовнішній периметр, мкм	50,66	56,54	49,65
19 Коефіцієнт форми	0,05	0,05	0,05
20 Ізрізаність, відносна одиниця	0,14	0,16	0,14

Розподілення включень графіту розміром більш 5 мкм за одинадцятьма розмірним групам, відрізняється від шести розмірних груп згідно ГОСТ 3443-87 (табл. 2) більш рівномірним розподіленням (рис. 6.27).

Лінійні розміри вкраплень графіту, параметри форми, а також площа, периметр та ізрізаність (шорсткість) поверхні вкраплень графіту у центральному шарі виливка характеризуються більш високими числовими значеннями, ніж в інших частинах. Це можна пояснити тим, що у центральній зоні включення графіту переважно залишаються кулястими, але під дією відцентрових сил вони вже починають руйнуватися, з'являються

розриви та порушується суцільність вкраплень. У внутрішній зоні розміри вкраплень графіту дещо менші внаслідок руйнування кулястих вкраплень.

Слід відмітити, що наведені дані стосуються середніх даних, що вираховувалися програмою автоматично. Деякі параметри (фактор еліпсу, коефіцієнт форми, ізрізаність та ін.) майже однакові для усіх зон заготовки, коефіцієнт варіації для цих показників мають високі значення (додаток Ж). Тому дещо втрачається «характерність» показників вкраплень графіту для кожної зони відцентрової заготовки. Точність показань буде зростати при використуванні більшої кількості полів шліфу та зростання об'єму статистичних даних. Також вираховування геометричних параметрів характерних окремих вкраплень графіту із кожної зони відцентрової заготовки дає більш відчутну різницю цих показників.

Оцінка фрактальної розмірності діаметрального перетину включень графіту з кожної зони маслотної заготовки, підтвердили, що найбільше її значення ($D=1,84$) відповідає включенням у зовнішній зоні, дещо менше – у центральній зоні ($D=1,82$) і найменше значення було у внутрішній зоні ($D=1,76$).

Поршневі кільця вирізають з центральної частини. В цій зоні спостерігається найкраще сполучення кількості, форми та розподілення графітної фази ніж в інших зонах. Але припуски на механічну обробку повинні бути більшими з внутрішнього боку для усунення негативної морфології графітної фази у цій зоні внаслідок відцентрових сил при отриманні ливарної заготовки.

Подальше покращення властивостей поршневих кілець пов'язано з вдосконаленням властивостей металевої матриці.

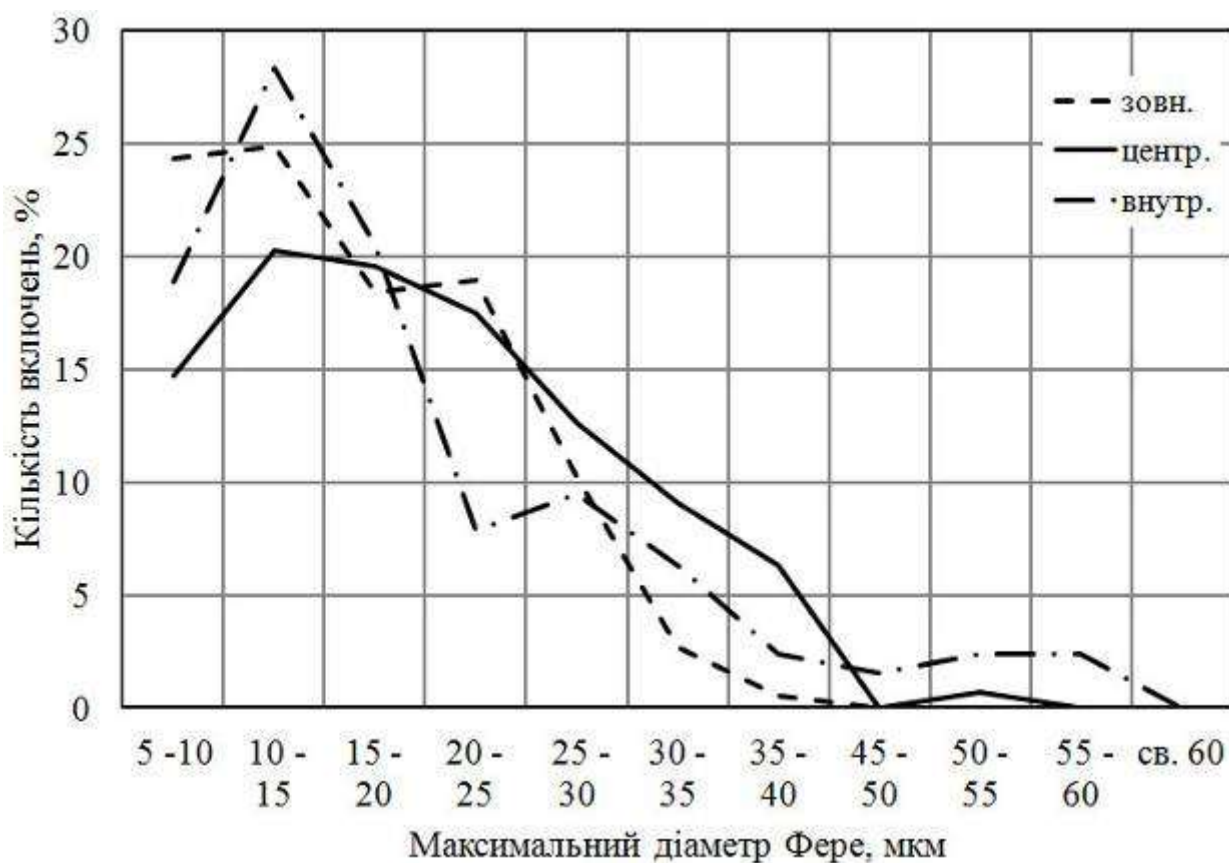


Рисунок 6.27. – Криві розподілення вкраплень графіту за розмірними групами у зовнішньому, центральному та внутрішньому шарах відцентрової заготовки поршневих кілець

6.3.2 Оптимальна структура металевої матриці чавуну для поршневих кілець

Для з'ясування причин низької ресурсу поршневих кілець були проведені дослідження кілець після експлуатації.

Відцентровий спосіб лиття маслост поршневих кілець характеризується високою небезпекою формування небажаних структур, що містять карбіди,

також вносячи певні труднощі з визначенням оптимального складу чавунів та режимів їх термічної обробки.

Найчастіше високоміцні чавуни для поршневих кілець піддають поліпшенню (гартуванню з високим відпуском) або штучному старінню і термофіксації. Також перспективною термічною обробкою є ізотермічне гартування із забезпеченням бейнітної структури [42]. Але літературні дані по цьому питанню дещо суперечливі, що може пояснюватися різницею умов експлуатації та методик проведення експериментів. І нерідко, наведені режими термічної обробки не забезпечують необхідну зносостійкість і, відповідно, необхідний ресурс двигуна.

Бейнітні та мартенситні структури іноді, забезпечуючи необхідну зносостійкість, не відповідають необхідному рівню міцності, зокрема на згинання. Крім того, бейнітні та мартенситні структури є метастабільними, здатні до перетворення при високотемпературній експлуатації і не дають стабільності властивостей. Підвищення стійкості цих структур за рахунок легування визнають нераціональним, бо це приводить до збільшення собівартості поршневих кілець [42].

Перспективним та економічним методом вважається отримання бейнітної чи аусферитної структури зразу у литому стані, застосовуючи раннє вибивання виливків при температурі 850...1000 °С, їх гартування шляхом швидкого охолодження та перенесення у середовище з постійно нагрітим до 300 – 500 °С піском. Але такий метод має обмежене використання

Крім того, лита структура маслотної заготовки не повинна суттєво утруднювати їх механічну обробку. В літературі цьому питанню не приділяється достатньої уваги, у зв'язку з чим, визначення оптимальної структури високоміцного чавуну маслотної заготовки поршневих кілець з метою забезпечення найкращого сполучення фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей при найменших витратах залишається не зовсім з'ясованим і потребує додаткових досліджень.

Для дослідження використовували поршневі кільця, що відповідали за хімічним складом високоміцному чавуну марки ВЧ 500-2 (ДСТУ 3925-99).

Плавку чавуну проводили у високочастотній індукційній печі з кислою футерівкою місткістю 30 кг. У якості шихти використовували переробний чавун марки ПЛ-2, чавунний та сталевий брухт, феросиліцій ФС45. Для отримання кулястого графіту на дно нагрітого ковша давали нікель-магнієву лігатуру (15 % Mg, 0,6 % Се), що попередньо виготовляли з електролітичного нікелю, первинного магнію та фероцерію під барієвим флюсом. Зверху лігатуру вкривали шаром феросилікобарію ФС65Ба4. Кількість добавок складала 1,0 % від маси рідкого металу.

На відцентровому верстаті отримували циліндричні маслотної заготовки із зовнішнім діаметром 65 мм та довжиною 175 мм, з яких потім вирізалися поршневі кільця згідно прийнятої технології. Готові кільця піддавали гартуванню при 900 °С з наступним високим відпуском при 600 °С. З придатних поршневих кілець готували шліфи для металографічного аналізу. Також досліджували декілька десятків аналогічно виготовлених поршневих кілець, що були у експлуатації на двотактних бензинових двигунах та вилучалися з них під час ремонту. Усі поршневі кільця працювали в алюмінієвих циліндрах з хромованим покриттям. Причинами ремонту найчастіше були падіння потужності двигунів та заклинювання поршню.

На рис. 6.28, 6.29 наведені типові мікроструктури зразків чавунних поршневих до і після експлуатації, а у табл. 6.10 показники їх структури та твердості.

Як видно з наведених даних, мікроструктура поршневих кілець та стан графітної фази суттєво різняться, не зважаючи, що усі кільця були одного типорозміру, виготовлені за однією технологією та працювали на аналогічних двигунах бензопил.

Таблиця 6.10 – Структура та твердість типових поршневих кілець з високоміцного чавуну

Структура згідно	Показники структури					Твердість HRB, одиниці
	за графітом				за металевою основою	
	форма	розміри	розподіл	кількість		
ГОСТ 621	ШГф2 – ШГф5	-	ШГр1	-	сорбітоподібний дрібно пластинчастий перліт, троостомартенсит, бейніт,	98-112
рис. 6.28, 6.29 а	ШГф3	ШГд15	ШГр1	ШГ6	троостомартенсит	105-106
рис. 6.28, 6.29 б	ШГф4	ШГд25	ШГр2	ШГ6	троостомартенсит	105-108
рис. 6.28, 6.29 в	ШГф5	ШГд25	ШГр1	ШГ6	троостомартенсит	105-109
рис. 6.28, 6.29 г	ШГф5, ВГф3	ШГд15	ШГр1, ВГр1	ШГ6, ВГ70	сорбітоподібний перліт та ферит	100-105

Примітка. Різниця показників твердості в межах одного кільця згідно ГОСТ 621-87 не повинна перебільшувати 4 одиниць HRB.

Спостерігався кулястий графіт різної компактності, форми, розподілу та розмірів (див. рис. 6.28 а, б, в та табл. 6.10). Поряд з кулястим графітом в деяких кільцях спостерігався і вермикулярний графіт, частка якого могла складати більше 50 % (рис. 6.28, г). Мабуть наявність вермикулярного графіту пояснюється відхиленнями технологічного процесу виробництва високоміцного чавуну з кулястим графітом: додаванням меншої кількості модифікатору, наявністю шкідливих домішок, погіршенням засвоєння модифікатору внаслідок невисокої температури металу та ін.

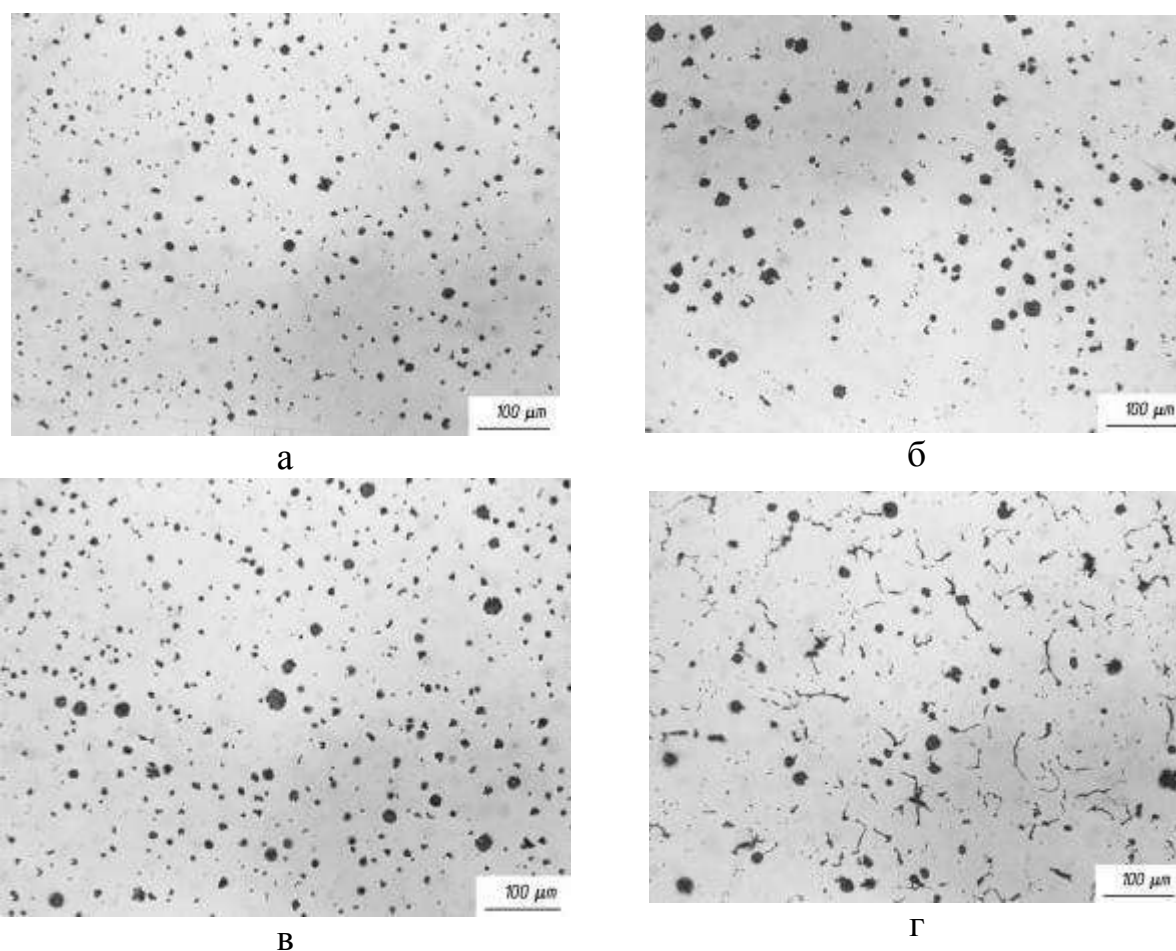


Рисунок 6.28 – Вкраплення графіту у поршневих кільцях з високоміцного чавуну до (а) и після експлуатації (б – г) у двотактних бензинових двигунах

Слід відмітити, що суттєвих змін у мікроструктурі поршневих кілець після експлуатації майже не спостерігалось (рис. 6.29, а – в), за деякими виключеннями (рис. 6.29, г). Такі зміни, вірогідно, можуть відбуватися тільки, якщо двигун перегрівався під час експлуатації. Аналогічно видно, що експлуатація майже не змінює твердості кілець. Найбільша різниця, більше 4^{ох} одиниць HRB, спостерігалася тільки у кілець зі структурними змінами (рис. 6.29, г). Структура поршневих кілець до і після експлуатації була троостомартенситною або сорбітною. Зустрічалася також бейнітна структура.

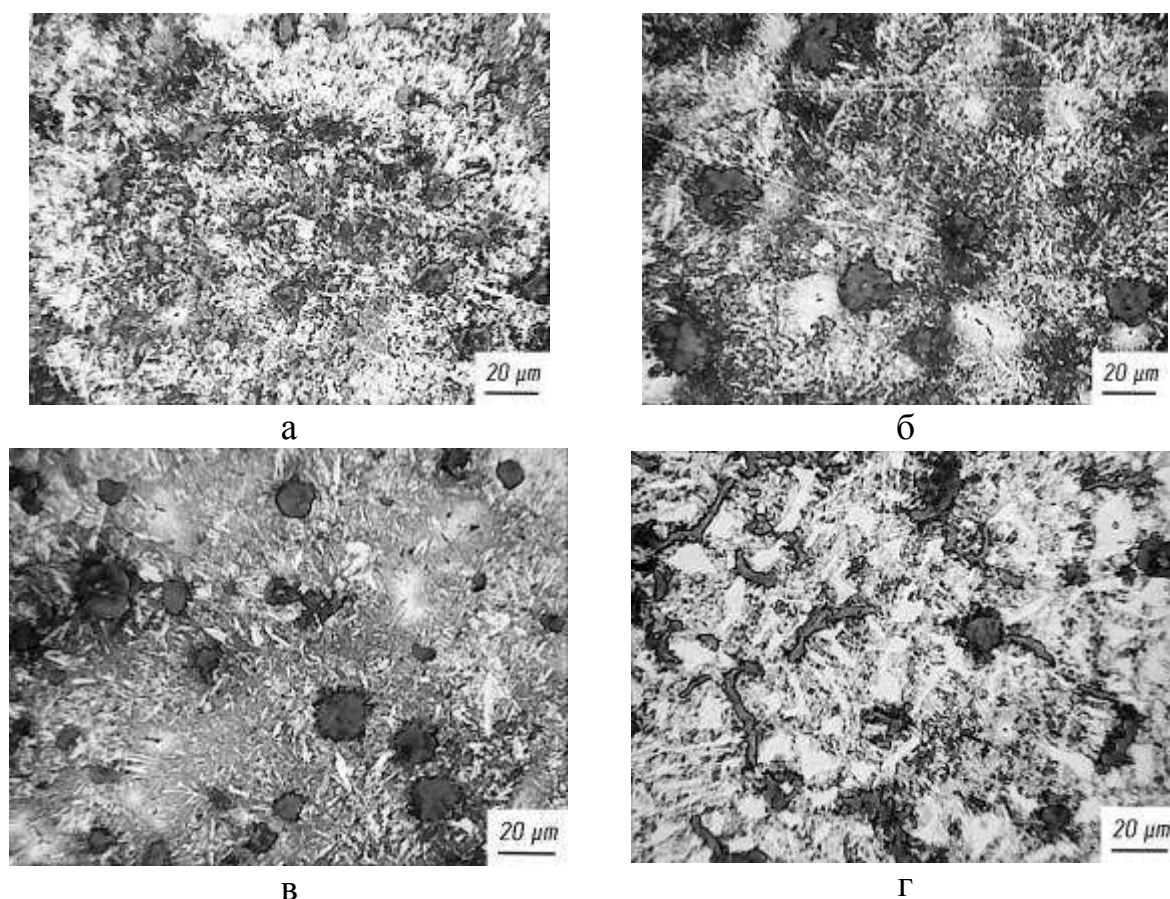


Рисунок 6.29 – Типова мікроструктура поршневих кілець з високоміцного чавуну до (а) і після експлуатації (б – г) у двотактних бензинових двигунах

Якщо двигун перегрівався до високих температур, то спостерігалася наявність вже структур розпаду та поява певної доли фериту. Суттєве перегрівання поршневих кілець може відбуватися в разі їх поганого прилягання до стінок хромованого циліндру, в результаті чого вони пропускають вихлопні гази та погано віддають тепло циліндру.

Як показали додатково проведені дослідження та за даними інших авторів [300] температура у зоні поршневих кілець при нормальних умовах експлуатації не перевищує 300...350 °C. Тому зміни у структурі та твердості майже не відбуваються або відбуваються дуже повільно. При перегрівках двигуна, які можуть бути викликані відхиленнями у експлуатації (нестачею змащування, детонацією, проривом вихлопних газів тощо), відбувається

розпад мартенситу, перліту або інших метастабільних структур, що містять цементит, відбувається падіння твердості, погане прилягання до стінок циліндру, знижується компресія та відбувається падіння потужності двигуна. В крайньому випадку можливо руйнування кільця та заклинювання поршню.

Таким чином високоміцний чавун з перлітною або троостомартенситною структурою та рівномірно розподіленим кулястим графітом при нормальних умовах експлуатації забезпечує необхідний ресурс двотактних бензинових двигунів. Резерв збільшення ресурсу експлуатації поршневих кілець знаходиться у забезпеченні рівномірно розподіленого та дрібного кулястого графіту у металевій матриці, яка може бути перлітною або бейнітною. Для забезпечення економії енергетичних ресурсів перспективним слід визнати отримання необхідної структури у литому стані, застосовуючи ранню вибивку та регульоване охолодження. Для двотактних двигунів, що працюють в критичних умовах і мають високу небезпеку до перегрівів, оптимальною металевою матрицею слід визнати перлітну, як більш стабільну ніж бейнітну чи мартенситну. Підвищити стабільність металевої основи високоміцних чавунів можна також шляхом застосування економного легування міддю, нікелем, хромом та ін. елементами.

6.4 Висновки

1. Проаналізовані технологічні фактори виробництва чавуну для лиття колісних виливниць; встановлено, що діюча технологія забезпечує значну структурну та хімічну неоднорідність за перетином стінки та висотою виливниці.

2. Визначені основні причини передчасного виходу з ладу високих восьмизаготівельних виливниць: структурна неоднорідність, присутність

крупних вкраплень графіту та кремніймістких фаз, що порушили умови кристалізації сплаву і привели до формування аномальних структур;

3. Встановлено, що стан графітної фази, а саме розміри і кількість включень є визначним фактором, вплив якого на експлуатаційну стійкість у порівнянні зі структурою металевої основи, більш суттєвий. З урахуванням проведених досліджень та науково-обґрунтованих підходів рішення подібних проблем, що відомі з практики виробництва виливниць на металургійних заводах, бажаною структурою металевої основи визнано ферито-перлітну з перлітом не більше 40%.

4. Підвищення середньої стійкості чавунних восьмизаготівкових виливниць для колісної сталі на 35...50 % (до 70 наливів) в умовах ВАТ «НТЗ» досягнуто покращенням структури чавуну за рахунок дотримання оптимальних технологічних параметрів плавки та заливки, хімічного складу, проведення пасивуючого модифікування молотим феросиліцієм та обов'язкового зміцнення конструкції виливниці катаним або литим бандажем.

5. Встановлено, що при відхиленні від оптимальних технологічних параметрів модифікування стійкість виливниць навпаки погіршувалась внаслідок утворення висококремневих поверхнево-активних силікатів, карбідів кремнію і твердих розчинів на основі Fe-Si-C. Ці речовини утворюються в процесі неповного розчинення великої (10...15 мм) фракції модифікатора в розплаві чавуну. Найбільш високий ефект модифікування (утворення рівномірно-зернистою структури з наявністю рівномірно розподіленого графіту) досягається при повному розчиненні дрібної (2...8 мм) фракції модифікатора.

6. За результатами проведених досліджень розроблено проект змін до технологічних інструкцій на виробництво колісних виливниць в умовах ВАТ „НТЗ”, що включають уточнення хімічного складу чавуну, режиму його модифікування, а також виготовлення стрижнів з ХТС. Розроблено проект технологічної інструкції на виготовлення катаних або литих бандажів для

високих колісних виливниць.

7. Підтверджено, що побічний метал (ПМ), який утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату і уявляє собою залізовуглецевий сплав є перспективним шихтовим матеріалом і його можна рекомендувати для отримання чавунних виробів різноманітного невідповідального (мелючі тіла, вантажі, санітарні люки, плити для настилів, декоративне литво) та відповідального (заготівок поршневих кілець та ін.) призначення.

8. Найбільш сприятлива форма, розподіл, довжина та кількість включень графіту забезпечується при 5 – 10 % добавки ПМ у сірий чавун. Більша кількість ПМ у чавуні значно подрібнює графітну фазу та сприяє кристалізації за метастабільною системою Крім того збільшення у складі шихти кількості ПМ суттєво збільшує кількість шлаку, який дуже важко видаляти з індукційної печі та ковша. Збільшення кількості ПМ у складі шихти можна досягти тільки після вдосконалення операції відокремлення титанового шлаку від побічного металу при первинній плавці.

9. Використання ПМ у шихті для виплавки сірого чавуну для поршневих кілець в умовах ВАТ «ТВІНС-Сервис» забезпечило економічний ефект біля тис. грн..

10. Проведено порівняльне дослідження геометричних параметрів вкраплень графіту у трьох шарах поперекового перерізу маслотної заготовки для поршневих кілець: зовнішньому, центральному, внутрішньому; виявлено та підтверджено кількісно різницю у числі, розмірах, формі та шорсткості поверхні вкраплень графіту у центральному шарі вилівка та у шарах, що прилягають до її зовнішньої та внутрішньої поверхні.

11. Підтверджено, що троостомартенситна структура високоміцного чавуну з рівномірно розподіленим дрібним кулястим графітом забезпечують необхідні експлуатаційні властивості поршневих кілець для двотактних двигунів.

12. Встановлено, що структура та твердість поршневих кілець з

високоміцного чавуну майже не змінюється під час рядової експлуатації у двотактних двигунах з хромованим циліндром. Якщо є небезпека роботи двигунів у критичних умовах, що супроводжуються значними перегрівами, то найбільш бажаною структурою слід визнати перлітну, як більш стабільну ніж бейнітну або мартенситну.

ВИСНОВКИ

В дисертації наведено теоретичне узагальнення і нове вирішення важливої науково-технічної проблеми, що виявляється у розвитку теоретичних основ впливу технологічних параметрів виробництва чавунних виливків на їх структуру та властивості шляхом наукового обґрунтування закономірностей формування графітної фази внаслідок утворення субоксидних сполук при фізико-хімічних реакціях, що відбуваються при плавці та позапічній обробці чавунів, з метою отримання литих виробів з високими експлуатаційними властивостями для різних галузей машинобудування.

Проведені теоретичні та експериментальні дослідження дозволяють зробити ряд основних висновків:

1. На основі аналізу науково-технічної літератури показано, що дослідження, спрямовані на розвиток теоретичних основ керованого впливу технологічних параметрів лиття на структуру виливків з сірих чавунів, включаючи розподілення, розміри та форму графітних вкраплень та інших фаз, для покращення властивостей литих виробів відповідно вимогам їх застосування є актуальними.

2. Встановлено, що у чавунах, які містять (мас. частка, %) 2,5...4,0 вуглецю, 1,9...2,8 кремнію, 0,1...1,0 марганцю, 0,01...0,30 фосфору, 0,01...0,12 сірки та до 0,5 магнію, кисень утворює не тільки вищі оксиди, але і нижчі – субоксиди. Показано що:

- у сірому чавуні взаємодія кремнію з окисом вуглецю призводить до утворення монооксиду кремнію та первинних кристалів графіту і саме монооксид кремнію, що має властивості поверхнево-активних речовин, відіграє вирішальне значення у формоутворенні графітних вкраплень різної морфології;

- при температурах 1300...1350 °C і повному розчиненні кремнію дрібної фракції (1...7 мм) у рідкому чавуні відбувається утворенням

поверхнево-активного субоксиду кремнію (SiO), його диспропорціювання, а також подрібнення та рівномірне розподілення графітових вкраплень;

- при неповному розчиненні кремнію внаслідок низької температури розплаву ($1100\ldots 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) або крупної фракції добавки ($8\ldots 15\text{ мкм}$) утворюються додатково інші фази, що містять кремній – низькотемпературні карбіди кремнію та розчини на основі Fe-Si-C , які мають зменшену поверхневу активність, розташовуються на межах литих зерен, сприяють ліквідації, погіршують розподіл графітових вкраплень та властивості чавунних виливків;

- повнота проходження реакції між магнієм та монооксидом вуглецю, в результаті якої утворюється субоксид магнію зниженої валентності (Mg_2O), визначає розмір та форму вкраплень графіту;

- у високоміцних чавунах утворюється три морфологічних різновиди графіту – чітко огранована кристалічна, агрегати кристалів різної форми та плівкова (прихованокристалічна).

3. Встановлено, що кристали та вкраплення графіту різної форми та походження у чавунах за різним масштабним фактором мають самоподібність та відповідають фрактальній теорії формоутворення графіту.

4. Встановлено, що процеси рафінування, вакуумування або електрошлакового переплаву чавуну, які пов'язані з очищення від кисню та сірки та створенням їх дефіциту у металі суттєво змінює морфологію графітної фази. Показано, що

- при плавці синтетичних чавунів у вакуумі, забезпечені низького вмісту сірки до $0,005\%$ (мас.) і швидкості охолодження більше $50\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ можлива кристалізація кулястого графіту у бульбашках газу CO ;

- за результатами теоретичних досліджень бульбашки з розмірами $5\ldots 45\text{ мкм}$ мають швидкість спливання до $0,02\text{ см/сек}$ і повністю заповнені графітом; більш крупні бульбашки (більше 200 мкм) зберігають тільки оболонку графіту та видаляються з рідкого чавуну при плавленні і розкисленні.

5. Встановлено, що кисень і сірка у чавунах є поверхнево-активними

елементами та приймають активну участь у формуванні їх структури та морфології графітних вкраплень. Сірка при високих концентраціях (більше 0,02 %) пригнічує активність монооксиду кремнію та зменшує розгалуженість пластинчатого графіту; у модифікованих магнієм чавунах, сірка при високій концентрації (більше ніж 0,02 %) вступає з ним у взаємодію, і заважає утворенню субоксиду магнію та, у свою чергу, кулястого графіту.

6. На основі встановлених закономірностей утворення та впливу субоксидних сполук на структуру чавунних виливків, включаючи розподілення, розміри та форму графітних вкраплень, визначені рівні технологічних параметрів їх виробництва, що дозволило забезпечити високі експлуатаційні властивості.

7. Результати роботи впровадженні у виробництво при виготовленні чавунних виливниць (довідка впровадження результатів НДР № 534040767/1144 з ВАТ „Нижньодніпровський трубопрокатний завод” «Вдосконалення технології плавки чавуну та виробництва виливниць зі середньою стійкістю сімдесяти наливів» ” від 12.02.19 р) та заготовок для поршневих кілець (акт впровадження результатів роботи на ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС» від 02.04.19 р.). Розроблені вдосконалення технологічних параметрів виробництва чавунних виливниць дозволили збільшити їх експлуатаційну стійкість на 35...50 %. Вдосконалення технологічного процесу виробництва чавунів з пластинчатою та кулястою формами вкраплень графіту для маслотної заготовки поршневих кілець, дозволило підвищити якість литва та визначили очікуваний економічний ефект біля 620 тис. грн.

8. Розроблені теоретичні основи формоутворення графітної фази у чавунах впроваджені в навчальний процес кафедри "Машини і технологія ливарного виробництва" Національного університету «Запорізька політехніка» при вдосконаленні лекційних курсів навчальних дисциплін «Основи теорії плавки та виробництва чавунних виливків», «Ливарні сплави

та їх плавка», а також при виконанні студентами лабораторних, практичних і дипломних робіт (акт впровадження у навчальний процес Запорізького національного технічного університету від 13.02. 2019 р.).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гиршович Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М.-Л.: Машиностроение, 1966. 562 с.
2. Бунин К.П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлографии чугуна. М.: Металлургия, 1969. 415 с.
3. Кульбовский И. К., Поддубный А.Н., Р. Богданов Р. А. Образование центров кристаллизации графита в расплаве промышленного чугуна. *Литейное производство*. 2008. №6. С. 11-14.
4. Худокормов Д. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугуна. Мн.: Наука и техника, 1968. 153 с.
5. Кульбовский И. К. Поддубный А.Н., Р. Богданов Р. А. К вопросу о природе центров кристаллизации графита в расплаве чугуна. *Заготовительные производства в машиностроении*. 2010. №7. С. 3-6.
6. Марукович Е.И. Стеценко Ю.В., Дозмаров В. В. Механизм графитообразования в расплаве чугуна. *Литейное производство*. 1999. №9. С. 30-31.
7. Неижко И.Г. Графитизация и свойства чугуна. Киев, Наукова думка, 1989.-208 с.
8. Скаланд Т. Механизмы зародышеобразования в сером чугуне. *Высокие технологии в литейном производстве*. М.: ИТЦМ «Металлург». 2006. Вып. 4. С. 5-24.
9. Riposan I. Chisamera M, Stan I. et al. Complex (Mn, X) S compounds-major sites for graphite nucleation in grey cast iron. *China Foundry*. 2009. - № 6(4). P. 352 – 358.
10. Sommerfeld A., Tonn B. Theory of graphite nucleation in lamellar graphite cast iron. *International Journal of Metalcasting*. 2009. №3 (4). P. 39-47.

11. Valle N., Theuwissen K., Sertucha J., Lacaze J. Effect of various dopant elements on primary graphite growth. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012. Vol. 27, №1. P. 12 – 26.
12. Three-stage model for nucleation of graphite in grey cast iron. / Riposan I., Chisamera M., Stan S. et al. *Materials Science and Technology*. 2010. №26(12). P. 1439-1447.
13. Stefanescu D. M. Science and engineering of casting solidification. Springer, 2015. 556 p.
14. Мелешко, А. И. Половников С. П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: САЙНС-ПРЕСС. 2007. 192с.
15. Отливки из чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом / Э. В. Захарченко, Ю. Н. Левченко, В. Г. Горенко, П. А. Вареник. Киев : Наукова думка, 1986. 248 с.
16. Неижко, И. Г. О теориях образования шаровидного графита *Кристаллизация, структурообразование и свойства модифицированного чугуна*: Сб. – К.: ИПЛ АН УССР, 1982. – С. 3-14.
17. Dhindaw B., Verhoeven J. Nodular graphite formation in vacuum melted high purity Fe-C-Si alloys. *Metallurgical Transactions A*. 1980. Vol. 11, №. 6. P. 1049-1057.
18. Dhindaw B., Verhoeven J. Inverse chill and nodular graphite formation in synthetic cast irons melted and cast under vacuum. *Transactions of the Japan institute of metals*. 1983. Vol. 24, №. 2. P. 71-80.
19. Sadocha J. P., Gruzleski J. E. Mechanism of Graphite Spheroid Formation in Pure Fe-C-Si Alloys. *Proc. 2 nd Internat. Symposium on The Metallurgy of Cast Iron*. 1976. P. 443-459.
20. Morrogh H. Williams WG Graphite formation in cast irons and in nickel–carbon and cobalt–carbon alloys. *J Iron Steel Inst*. 1947. №155. P. 321–371.
21. Бунин К. П. Таран Ю. Н., Черновол А. В. Чугун с шаровидным графитом. К.: Изд-во АН УССР, 1955. 99 с.

22. Double DD., Hellawell A. Growth structure of various forms of graphite *The Metallurgy of Cast Iron.* / B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard (Eds.), St. Saphorin, Switzerland: Georgi Publishing Company, 1975. P. 509–525.
23. Karsay S. I. Ductile Iron Production Practice. Amer. Foundry Society Inc, Des Plaines, Illinois, 1987. 188 p.
24. Itofuji H. Study of voids in chilled samples of magnesium treated irons *International Journal of Cast Metals Research.* 2004. Vol. 17, №. 4. P. 220-228.
25. Черновол А. В., Курепина В. В. К вопросу о морфологии шаровидного графита. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.* 1975. №9. С. 160 – 164.
26. Чаус А.С., Сойка Я., Чаплович Л. Особенности внутреннего строения шаровидного графита в высокопрочном чугуна. *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2013. № 4. С. 9-14.
27. Урбанович Н. И., Покровский А. И., Нисс А. И. и др. Структура и свойства высокопрочного чугуна, полученного с использованием деформационных и термических воздействий. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.* 2015. №. 2. С. 7-10.
28. Pencea I. Ștefănescu D. M., Ruxanda R., Anghelina F. V. New aspects regarding the structure of spheroidal cast iron carbon inclusions revealed by WAXD investigations. *Key Engineering Materials.* 2011. – Vol. 457. – P. 120-125.
29. Закиричная, М. М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях : автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.02.01. Уфа, 2001. 46 с.
30. Дубровский С. А., Роговский А. Н., Петрикин Ю. Н. Роль фуллеренов в процессе образования шаровидного графита в чугунах. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2005. № 9. С. 28-31.
31. Соценко О. В. Особенности агрегативного механизма формирования структуры шаровидного и вермикулярного графита в

модифицированных чугунах. *Металл и литье Украины*. 2012. №12 (235). С. 3-10.

32. Соценко О. В. Фрактальна структура кулястого графіту у високоміцному чавуні. *Металознавство та обробка металів*. 2009. № 3. С. 18-24.

33. Макаренко, К. В. Фрактальный анализ структурообразования чугунок. Брянск : БГТУ, 2013. 92 с.

34. Мандельброт, Б. Фрактальная геометрия природы. М. : Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.

35. Соценко О.В. Фрактальная модель формирования графита. *Оборудование и инструмент для профессионалов. Серия Металлообработка*. 2009. №1. С54-56.

36. Макаренко, К.В. Компьютерное моделирование и оптимизация структуры высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. *Вестник машиностроения*. 2011. № 9. С. 69 – 73.

37. Давыдов С. В., Болдырев Д. А. Новые представления о кристаллизации шаровидного графита. *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2018. – Т. 1, №. 6. С. 67-75.

38. Stefanescu, D. M. Theory of solidification and graphite growth in ductile iron. *Ductile iron handbook*, American Foundrymen's Soc. Inc., 1992, P. 1-19.

39. Справочник по изготовлению отливок из высокопрочного чугуна / Горшков А. А., Волощенко М. В., Дубров В. В., Крамаренко О. Р; под общ. ред. А. А. Горшкова. Москва – Киев: Машгиз, 1961. 300 с.

40. Development of Theories on Graphite Formation in Ductile Cast Iron. By: Cees van de Velde Last revision: January 15, 2004 / *A New Approach to the Solidification of Cast Iron*. – веб сайт. URL: <http://www.ceesvandevelde.eu/partone.htm/> - (дата звернення 21.07.2017).

41. Skaland T. Nucleation mechanisms in ductile iron. *Proceedings of the AFS Cast Iron Inoculation Conference*, Schaumburg, Illinois. 2005. P. 13-30.
42. Чугуны с шаровидным и вермикулярным графитом и аустенитобейнитной матрицей – современные материалы для литых деталей. (Свойства, применение, особенности технологии) : информационный сборник № 2. Инженерно-технологический центр машиностроения «Металлург». М. : ИТЦМ «Металлург», 2004. 440 с.
43. Мильман Б. С. Сверхпрочный чугун со сфероидальным графитом в литой структуре. *Вестник машиностроения*. 1949. №. 12. С. 30-42.
44. Wittmoser A. Graphitbildung in Eisen-Kohlenstoff-Gusslegierungen. *Giesserei*. 1959. April. P. 177-187.
45. De Sy A. L. Graphite Spherulite Formation and Growth. *Foundry*. 1953. Vol. 81. P. 110-114.
46. Мильман Б. С. Образование шаровидного графита и развитие технологии высокопрочного чугуна. *Литейное производство*. 1958. №. 6.
47. Шульте, Г. Ю., Бидуля Г. Н. О форме графита в ковком чугуне. *Литейное производство*. 1962. №1. С. 28.
48. De Sy A.L. The Core of Graphite Spherules in Nodular Cast Iron. *Metal Progress*, 1950. June. P. 774-775.
49. Lux B., Mollard F., Minkoff I. Formation of Envelopes Around Graphite in Cast Iron. *Proc. 2 nd Internat. Symposium on The Metallurgy of Cast Iron*, 1976, P. 371-403.
50. Wetterfall S. E., Fredriksson H., Hillert M. Solidification process of nodular cast iron. *J Iron Steel Inst*. 1972. Vol. 210, №. 5. P. 323-333.
51. Неижко И. Г., Пилипенко Т. К. Исследование роста полости для графитных включений при отжиге белых чугунов. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1991. №4. С. 42-43.
52. Колотило Д. М. Еще одна версия генезиса формы графита в чугуне. *Литейное производство*. 1998. №7. С. 15 – 16.

53. Роговский, А. Н. Шипельников А. А. О современных теориях и гипотезах формирования шаровидного графита в литой структуре чугунов. *Литейное производство*. 2014. №4. С. 5-7.

54. Формирование фуллеренов в структуре железоуглеродистых сплавов в процессе кристаллизации, фазовых переходов и деформации / И. Р. Кузеев, М. М. Закирничная, С. В. Попова, М. Р. Гималова. *Сетевое издание «Нефтегазовое дело»*. 2011. №. 6. С. 411-419.

55. Глинков Г. М., Шевцов Е. К. Движение газовых пузырей в жидкости. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1971. №5. С. 158 – 161.

56. Бедарев В. И. О скорости всплывания пузырьков магния в жидком чугуне. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1968. №12. С. 150 – 151.

57. Бедарев В. И. О размерах пузырьков испаряющегося магния при модифицировании чугуна. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1968. №2. С. 128 – 131.

58. Хрычиков В. Е., Меняйло Е. В., Дейнеко Л. Н. Теплофизические процессы образования шаровидного графита в высокопрочном чугуне. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2008. №. 2. С. 36-40.

59. Баранов А. А., Баранов Д. А. К теории образования в чугуне шаровидного графита. *Металл и литье Украины*. – 2003. №9-10. С. 42-45.

60. Yamamoto S., Chang B., Kawano Y., et al. A proposed theory of nodularization of graphite in cast irons. *Metal Science*. 1975. Vol. 9, №. 1. P. 360-369.

61. Yamamoto S. Kawano Y., Murakami Y. et al. Producing Spheroidal Graphite Cast Iron by Suspension of Gas Bubbles in Melts. *Transactions of the American Foundrymen's Society*. 1975. – Vol. 83.

62. Itofuji H. Proposal of site theory. *Transactions of the American Foundrymen's Society*. 1996. Vol. 104. P. 79-87.

63. Kasperek J., Tellier J. C., Ortiz M. Aspects de la germination du graphite dans des fontes synthétiques élaborées sous vide. *Fonderie, Fondateur d'Aujourd'hui*. 1991. №. 101. P. 29-37.

64. Найдек, В. Л., Неижко И. Г., Гаврилюк В. П. Шаровидный графит в чугунах. *Процессы литья*. 2012. №. 5. С. 33-42.

65. Marincek B. Beitrag zur Entstehung des kugeligen Graphits im Gusseisen. *Giesserei*. 1954. Juni. P. 313-320.

66. Buttner F. H., Taylor H. F., Wulff J. Graphite Nodules: A Note on Spherulization of Graphite in Cast Iron. *Journal of American Foundryman*. 1951. Vol. 20. P. 49-50.

67. Geilenberg H. A Critical Review of the Crystallization of Graphite From Metallic Solutions After the Surface Tension Theory, *Recent Research on Cast Iron*, ed. H.D. Merchant, Gordon and Breach, 1968. P. 195-210.

68. Неижко И. Г. К вопросу образования форм графита в Fe-Si-C сплавах. *Литейное производство*. 1963. №12. С. 30-32.

69. Herfurth K. Investigations into the influence of various additions on the surface tension of liquid cast iron with the aim of finding relationships between the surface tension and the occurrence of various forms of graphite. *Freiberger Forschungsh.* 1966. Vol. 105. P. 267-309.

70. Найдек В. Л., Верховлюк А. М. Некоторые размышления о механизме образования шаровидного графита в чугуне. *Процессы литья*. 2014. № 1. С. 47-54.

71. Amini S., Abbaschian R. Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase. *Carbon*. 2013. Vol. 51. P. 110-123.

72. Сидоренко Р. А., Черменский В. И. Получение шаровидного графита в чугуне без сфероидизаторов. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1969. №9. С. 136 – 140.

73. Про умови утворення кулястого графіту в структурі чавуну / Таран Ю. М., Чорновол А. В, Пилипенко Т. К., Солтис Н. С. *Металознавство та обробка металів*. 2003. № 2. С. 3 – 9.

74. Факторы кристаллизации шаровидного графита в чугунах без модификаторов / Ахматов Ю.С., Таран Ю.Н., Бунин К.П. и др. *Литейное производство*. 1976. № 1. С. 3-5.

75. Механизм образования графита в сплавах системы Ni – C / Михайлов А. М., Воронцов В. И., Воробьев А. П., Миловзорова Г. Н. *Литейное производство*. 1985. №7. С. 3 – 4.

76. Леви, Л.И. Неметаллические включения в чугунах. *Литейное производство*. 1973. № 8. С. 20-23.

77. О структуре и свойствах отливок из ЧШГ при ковшевом и внутриформенном модифицировании / Бубликов В. Б., Ясинский А. А., Берчук Д. Н., Зеленый Б. Г. *Литейное производство*. 2013. № 4. С. 2-6.

78. Роговский А. Н., Шипельников А. А., Кравченко Т. В. Влияние способов ковшевого модифицирования чугунов на микроструктуру отливок сложной конфигурации. *Литейное производство*. 2013. №. 3. С. 2-4.

79. Кульбовский И. К., Поддубный А. Н., Богданов Р. А. Влияние наследственности шихты на формирование центров кристаллизации графита в расплаве промышленного чугуна. *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2008. №2(18). С. 5-11.

80. Чайкин А. В., Вольнов И. Н., Чайкин В. А. Исследование процесса модифицирования чугуна с использованием методов математической статистики и моделирования. *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. ГИ Носова*. 2009. №. 1. С. 41-45.

81. Östberg, G. Perspectives on research on the formation of nodular graphite in cast iron. *Materials & design*. 2006. Vol. 27, №10, P. 1007-1015.

82. Вертман А. А., Самарин А. М. Свойства расплавов железа. М.: Наука, 1969. 279 с.

83. О субмикрогетерогенном строении жидкого чугуна / Жуков А. А., Снежной Р. Л., Гиршович, Н. Г., Давыдов, С. В. *Литейное производство*. 1980. №. 6. С. 3-4.

84. Баум, Б.А. Металлические жидкости. М.: Наука, 1979. 120 с.

85. Давыдов С.В. Фуллереновая природа жидкого чугуна – основа технологии наномодифицирования. *Труды седьмого съезда литейщиков России. Т1. Общие вопросы. Черные и цветные сплавы.* 23-27 мая 2005 г. Новосибирск: Изд. Дом «Историческое наследие Сибири», 2005. – С.101-108.
86. Беляев, А. И., Фирсанова Л. А. Одновалентный алюминий в металлургических процессах. М.: Металлургиздат, 1959. 141 с.
87. Поведение кальция при ЭШП / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, А. Г. Богаченко, Н. В. Пятница. *Проблемы специальной электрометаллургии.* 1988. №3. С. 8-15.
88. К вопросу выбора оптимальных концентраций раскислителей при выплавке сплавов на основе железа / В. А. Воронов, Б. М. Никитин, В. В. Добродин, Н. В. Пятница. *Сб. Металлургические методы повышения качества стали.* М.: Металлургия, 1979. С. 154-160.
89. Баранов А. А., Баранов Д. А. Поверхностная активность углерода и ее роль в формировании структуры и свойств железных сплавов. *Физика металлов и металловедение.* 2003. Т.96, №4 С.57-71.
90. Справочник по чугунному литью / под ред Н. Г. Гиршовича. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1978. – 758 с.
91. Vondrák V. Hampl J., Hanus A. Metallurgy of cast irons. Out-of-furnace processing of molten cast iron. Ostrava: VŠB – Technical University of Ostrava, 2014. - 144 p.
92. Богачев, И. Н. Металлография чугуна. Свердловск : Металлургия, 1962. 392 с.
93. Писаренко Л.З. Роль кремния как модификатора чугуна. *Литейное производство.* 2000. №5. С.24.
94. Новое в теории графитизации. Инокулирующее модифицирование чугуна / А. А. Жуков, И. В. Дыбенко, Э. Ф. Абдулаев, А. В. Афонаскин. *Материаловедение и термическая обработка металлов.* 1989. №2. С. 11 – 18.

95. Кимстач, Г. М. К вопросу о роли кремния как модификатора чугуна / Г. М. Кимстач, Б. М. Драпкин, Д. А. Уртаев, И. Г. Кимстач // *Литейное производство*. – 2002. - №7. – С. 12 – 13.
96. Lacaze J. Redistribution and Effect of Various Elements on the Morphology of Primary Graphite in Cast Iron / J. Lacaze, N. Valle, K. Theuwissen et al. // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2013. – P. 1 – 9.
97. Edalati K. Influence of inoculant and/or SiC addition on characteristics of grey cast iron / K. Edalati, F. Akhlaghi, M. Nili-Ahmadabadi // *International Journal of Cast Metals Research*. – 2004. – Vol. 17. – №. 3. – С. 147-151.
98. Марукович Е.И., Стеценко В.Ю., Дозмаров В.В. Механизм графитообразования в расплаве. *Литейное производство*. 1999. №9. С. 30 – 31.
99. Гасик М. И., Емлин Б. И. *Электрометаллургия ферросплавов* Киев: Виша школа, 1983. 376с.
100. Толстогузов Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. М.: *Металлургия*, 1992. 239 с.
101. Якушевич Н. Ф., Полях О. А., Галевский Г. В. Термодинамические равновесия в системе кремнистый сплав – шлак – газ. *Известия Высших Учебных Заведений. Черная Металлургия*. 2016. Т. 58. №. 12. С. 884 – 890.
102. Таран Ю. Н. и др. Полупроводниковый кремний: теория и технология производства /Таран Ю. Н., Куцова В. З., Червоный И. Ф. и др. Запорожье: ЗГИА, 2004. 344 с.
103. Кубашевский О., Олкокк С. Б. *Металлургическая термехимия*. М.: *Металлургия*, 1982. 392 с.
104. Зубов В. Л., Гасик М. И. *Электрометаллургия ферросилиция*. Днепропетровск: Системные технологии, 2002. 704 с.
105. Кожевников Г. Н., Водопьянов А. Г. Низшие оксиды кремния и алюминия в электрометаллургии. М.: *Наука*, 1977. 144 с.
106. Чистяков Ю. Д. Сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники. вып. 4. М., 1969. С. 113.

107. Рябухин А. Г., Рошин А. В., Рошин В. Е. Расчет параметров структуры и энтальпии образования кристаллических оксидов кремния. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия*. 2007. №. 13 (85). С.3 – 10.

108. Торопов Н. А., Барзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М. –Л.: АН СССР, 1963. 257 с.

109. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Выпуск IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). Часть I – Таблицы принятых значений / Под ред. акад. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1970. 510 с.

110. Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Metallургия, 1971. 584 с.

111. Кайнарский И. С. Динас: теоретические основы, технология, свойства и служба. М.: Гос. научно-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной metallургии, 1961. 469 с.

112. Баймаков Ю. В., Брусаков Ю. И. *Труды Ленинградского политехнического ин-та*. Л.: 1957. 188. 24.

113. Литвинова Т.П., Пирожкова В.П., Петров А.К. Петрография неметаллических включений. М.: Metallургия, 1972. 184с.

114. Лунёв, В. В., Пирожкова В. П., Грищенко С. Г. Неметаллические включения в сталях, чугунах и ферросплавах. Запорожье: Днепровский metallург, 2006. 348 с.

115. О сокристаллизации графита и сульфидов в сером чугуне / Жуков А. А., Иваненко С. М., Кузьменко В. А., Янченко А. Б. *Известия высших учебных заведений. Черная metallургия*. 1990. №11. С. 77-78.

116. Любченко, А. П. Высокопрочные чугуны. М.: Metallургия. 1982. - 120 с.

117. Давыдов С. В. Технология наномодифицирования чугуна на основе поверхностно-активных элементов. Ч.1. *Вестник БГТУ*. 2004. № 3. С 98–106.

118. Давыдов С. В. Технология наномодифицирования чугуна на основе поверхностно-активных элементов. Ч. 2. *Вестник БГТУ*. 2004. № 4. С 34–49.
119. Савуляк, В. І., Янченко О. Б. Економічні технології високоміцних графітизованих сплавів заліза : монографія. Вінниця : ВНТУ, 2014. – 160 с.
120. Новое в теории графитизации. Част. 4. Инокулирующее модифицирование чугуна / Жуков А. А., Дыбенко И. В., Абдуллаев Э. В., Афонаскин А. В. *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 1989. №2. С. 23-32.
121. О влиянии серы в модифицированном чугуне с пластинчатым графитом / Дыбенко И. В., Клецкин Г. И., Тухин Э. Х., Жуков А. А. *Литейное производство*. 1979. №7. С. 4-6.
122. Некоторые вопросы теории встречного модифицирования / Афонаскин А. В., Абдуллаев Э.В., Опалихина О. Д., Погорелый А. Б. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1991. №5. С. 80-82.
123. Активность, дезактивация и реактивация неметаллических включений как центров графитизации в чугуне / Шульте Г. Ю., Снежной Р. Л., Жуков А. А., Янченко А. Б. *Литейное производство*. 1992. №11. С 3-6.
124. Lux B. On the theory of nodular graphite formation in cast iron. *AFS Cast Metals Research Journal*. 1972. №8. P. 25-38.
125. Subramanian S. V., Kay D. A. R., Purdy G. R. Graphite morphology control in cast iron. *MRS Online Proceedings Library Archive*. 1984. №. 34. P. 47 – 56.
126. Argo D., Gruzleski J. E. Structural transitions in directionally solidified graphitic cast irons. *Materials science and technology*. 1986. Vol. 2., №. 10. P. 1019-1024.
127. Атлас микроструктур неметаллических включений / В. П. Пирожкова, М. Ю. Яценко, В. В. Лунев, С. Г. Грищенко. Запорожье, Днепровский металлург, 2012. 167 с.
128. Чугун: Справ. изд. / под. ред.. А. Д. Шермана и А. А. Жукова. М.: Металлургия, 1991. 576 с.

129. Вдовин К.Н., Иванова В.А., Феоктистов Н.А. Механизм влияния качества литейного кокса на химический состав чугуна. *Теория и технология металлургического производства*. 2016. №2(19). С. 35-41.
130. Балапанов М.К. Реологические и поверхностные свойства расплавов доменной плавки глиноземсодержащих железных руд: дис. ... канд. техн. наук: Челябинск, 1985. 123 с.
131. Ващенко К.И., Рудой А.П. Зависимость поверхностного натяжения чугуна от химического состава. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1966. № 7. С. 26 – 33.
132. Волков С.Е., Левенец Н.П., Самарин А.М. Поверхностное натяжение расплавов Fe-P-O. *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*. Нальчик, 1965. С. 411 – 415.
133. Паулинг Л. Природа химической связи. Л.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
134. Никольский Б.П. Справочник химика. Т.1. Изд. 2-е. М.: Химия, 1963. 1071 с.
135. Григорьев В.П., Вишкарёв А.Ф., Королев В.Г. Влияние фосфора и марганца на поверхностное натяжение железоуглеродистых расплавов. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1960. № 4. С. 55–65.
136. Гринберг, Б.М. Распределение легирующих элементов в фосфористых чугунах. *Литейное производство*. 1978. №3. С.8-9.
137. Малиночка, Я.Н. О ликвации фосфора и образовании фосфидной эвтектики в чугуне. *Литейное производство*. 1960. №1. С. 32.
138. Высококачественные чугуны для отливок / под. ред.. Н. Н. Александрова. М.: Машиностроение, 1982. 222 с.
139. Слынько Г.И. Фосфористый чугун. Материаловедческие аспекты структурного упрочнения. Мелитополь: ООО «Издательский дом Мелитопольской городской типографии», 2011. 296 с.

140. Структура и свойства высокофосфористых чугунов и чугунов с шаровидным графитом / Сайков М. А., Сериков К. В., Марукович Е. И., Карпенко В. М.. *Литьё и металлургия*. 2005. №3 (35). С. 47 – 50.
141. Леви Л. И. Азот в чугуне для отливок. М.: Машиностроение, 1964. 230 с.
142. Леви Л. И. Влияние условий плавки на содержание газов в чугуне и его «наследственные» свойства. *Газы в литом металле* / под ред. Б. Б. Гуляева. М.: Наука, 1964. С. 113 – 121.
143. Афанасьев В. К. Водородный механизм образования выделений графита в чугуне. *Литейное производство*. 2014. №. 1. С. 8 – 13.
144. Афанасьев В. К. и др. О формировании структуры доменного чугуна. *Металлургия машиностроения*. 2016. №. 3. С. 9 – 14.
145. Стеценко В. Ю. Влияние водорода на процессы кристаллизации в чугуне. *Литейщик России*. 2009. №. 2. С. 35 – 38.
146. Горшков А. А., Руденко Н. Г. Роль газов в процессах модифицирования, демодифицирования и ремодифицирования при получении высокопрочных чугунов с шаровидным графитом. *Газы в литом металле* / под ред. Б. Б. Гуляева. М.: Наука, 1964. С. 81 – 87.
147. Baranov A. A., Baranov D. A. On the modification of graphitized cast iron. *The Physics of Metals and Metallography*. 2006. Vol. 102. №. 4. P. 384 – 390.
148. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурные процессы плавки и литья чугуна с пластинчатым графитом. *Литьё и металлургия*. 2017. №. 1 (86). С. 7 – 10.
149. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю. Наноструктурные процессы плавки и литья чугуна с шаровидным графитом. *Литьё и металлургия*. 2017. №. 3 (88). С. 45 – 48.
150. Сиротинский П. С. Роль остаточного содержания элементов-сфероидизаторов графита при длительной изотермической выдержке

жидкого модифицированного чугуна. *Литейное производство*. 1973. № 11. С. 27 – 31.

151. Куликов И. С. Раскисление металлов. М.: Metallurgy, 1975. 504 с

152. К вопросу выбора оптимальных концентраций раскислителей при выплавке сплавов на основе железа [Текст] / Воронов В. А., Никитин Б. М., Добродин В. В., Пятница Н. В. *Металлургические методы повышения качества стали*. М.: Metallurgy, 1979. С. 154 – 160.

153. Криночкин Э.В., Курочкин К. Т., Умрихин П. В. Поверхностные свойства некоторых компонентов расплавленного железа и кинетика процессов с их участием. *Взаимодействие металлов и газов в сталеплавильных процессах. Научные труды МИСиС. Metallurgy*. 1973. №79. С. 31.

154. Самарин А. М. Физико-химические основы раскисления стали. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 164 с.

155. А. с. 866457 СССР, М. Кл³ G 01 N 15/10 C 21 C 5/52 Способ определения содержания кислорода методом вакуум-плавления / В. А. Воронов, В. В. Добрадин, И. К. Майборода и др. № 2866739/22-02; заявл. 09.01.80, опубл. 23.09.81, Бюл. № 35.

156. Козлов, Л.Я., Воробьев А. П. Современное представление о механизме воздействия примесей на графитизацию чугунов. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1997. № 1. С. 53 – 60.

157. Гольденберг Л. И. О качестве доменных чугунов. *Литейное производство*. 1958. №9. С. 7 – 8.

158. Шумихин В. С., Лузан П. П., Жельнис М. В. Синтетический чугун. Киев: Наукова думка. 1971. 159 с.

159. Никитин В.И. Наследственность в литых сплавах. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1995. 48 с.

160. Никитин В.И. Управление наследственностью структуры шихты и расплавов– важнейший резерв повышения качества отливок. *Литейное производство*. 1988. № 9. С. 5 – 6.

161. Никитин В.И. Исследование применения наследственности структуры шихты для повышения качества отливок. *Литейное производство*. 1985. № 6. С. 20 – 21.
162. Гаврилин И.В. Что дают исследования строения жидких сплавов для практики литья? *Литейное производство*. 1988. № 9. С. 3 – 4.
163. Гаврилин И. В. Распределение углерода в жидком чугуна. *Литейное производство*. 1982. № 4. С.2-4.
164. Коган Л. Б. Проблемы технологии плавки синтетического чугуна. *Литейное производство*. 1973. № 8. С. 24-26.
165. Левитан М. М., Зайцевская Т. Г., Крючков О. Н. Структура чугуна индукционной плавки. *Литейное производство*. 1971. № 12. С. 16-18.
166. Дибров И.А., Комиссаров В. А. О некоторых особенностях плавки чугуна в индукционных печах. *Литейное производство*. 1975. №10. С. 7-8.
167. Тимофеев Г.И. Голубев Н. Ю., Калистов С. В. К вопросу об управлении процессом науглероживания при выплавке синтетических чугунов. *тр. VIII съезда литейщиков России*, 23-27 апр. 2007 г. Ростов-на-Дону. 2007. С. 29-32.
168. Гарост А. И. Железоуглеродистые сплавы: структурообразование и свойства. Минск : Беларус. навука, 2010. – 252 с.
169. Сплав на основе железа по ТУ У 27.1-00194731-001:2011: веб сайт. URL: <http://ztmc.zp.ua/ru/produksiya/splavnaosnovezheleza> (дата звернення 06.04.2015).
170. Легирование чугунов отходами производства титана / И. И. Азаров, Е. А. Ткаченко, М. Н. Беркун. *Неметаллические включения и газы в литейных сплавах*: тез. докл науч. – техн. конф. (6-8 сентября 1988) / науч. ред. Ю. А. Шульте – Запорожье: ЗМИ, 1988 – С. 218 – 219.
171. Использование отходов рудотермического производства титана для получения серого чугуна / В. М. Юзвак, Е. А. Ткаченко, М. Н. Беркун. *Повышение технико-экономических показателей производства и качества продукции литейных цехов предприятий цветной металлургии* : тез. докл.

научн. техн. совещания (16-18 сентября 1986, г. Новосибирск). – М.: ЦНИИЭИЦМ, 1986. – С. 20 – 21.

172. Структура и свойства СЧ, легированного отходами рудотермического производства титановых шлаков / И. И. Азаров, Е. И. Ткаченко, И. Н. Бондаренко, М. Н. Беркун. *Литейное производство*. 1989. №5. – С. 29.

173. Денисов С. И., Субботин Ю. С. Использование титанистого чугуна для производства технической дроби. *Металлургия и химия титана* : сб. научн. тр. ТП. М.: Metallurgia, 1962. С. 30 – 32.

174. Рудницкий В. Л., Рудницкий М. Л., Корниенко Э. Н. Чугун из отходов титанового производства. *Литейное производство*. 1974. №10. С. 39 – 40.

175. Ващенко К. И., Шумихин В. С. Плавка и внепечная обработка чугуна для отливок: учеб. пособие. К.: Вища шк., 1992. 246 с.

176. Макаров А.Н., Шимко М.Б., Острик В.В. Анализ основных технико-экономических показателей работы дуговых печей переменного и постоянного тока. *Электрометаллургия*. 2004, № 3. С. 5-9.

177. Малиновский В.С., Ярных Л.В. Дуговые печи постоянного тока нового поколения для металлургии и машиностроения. *Металлургия машиностроения*. 2002, № 1. С. 2-13.

178. Малиновский В.С. Техничко-экономические результаты промышленного освоения дуговых печей постоянного тока нового поколения // *Металлургия машиностроения*. 2004, № 6. С. 9-23.

179. Панов А.Г., Панфилов Э.В., Гуртовой Д.А. Управление кристаллизацией чугуна дуговой плавки при изготовлении отливок блока цилиндров ДВС грузового автомобиля. *Литейщик России*. 2011. № 10. С. 45-47.

180. Трухов А. П., Маляров А. И. Литейные сплавы и плавка. – М.: Издательский дом «Академия», 2004. 336 с.

181. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. М.: Металлургия. 1986. 272 с.
182. Марукович, Е. И., . Стеценко В. Ю. Повышение эффективности модифицирования. *Литье и металлургия*. 2006. № 2. С. 151–153.
183. Сучасні уявлення про структуроутворення у графітізованих чавунах (огляд) / Верховлюк А. М., Сергієнко Р. А., Щерецький О. А. та ін. *Металознавство та обробка металів*. 2018. №1. С. 9-22.
184. Эффективность графитизирующего модифицирования чугунов /. Худокормов Д.Н.,. Леках С.Н.,. Бестужев Н.И., Розум В.А. *Литейное производство*. 1986. № 4. С. 3-4.
185. Эффективность методов позднего модифицирования / Винокуров В.Д., Васильев В.А., Дибров И.А, и др. *Литейное производство*. 1985. № 8. С. 15-17.
186. Левченко Ю.Н. Механизм графитизирующего модифицирования чугуна. *Литейное производство*. 1989. № 12. С. 4-6.
187. Стеценко В.Ю. . Марукович Е.И. Особенности процессов модифицирования чугуна и стали. *Металлургия машиностроения*. 2006. №4. С. 10-13.
188. Стеценко, В.Ю. О механизме модифицирования структуры сплавов при их затвердевании. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2009. № 3. С. 42-46.
189. Стеценко, В.Ю. Новые принципы и эффективные способы модифицирования сплавов. *Литье и металлургия*. 2012. № 4. С. 126-129.
190. Давыдов С. В., Панов А. Г., Тенденции развития модификаторов для чугуна и стали. *Заготовительные производства в машиностроении*. 2007. №1. С3 – 11.
191. Затвердевание металлов и металлических композиций / Лейбензон В. А., Пилушенко В. Л., Кондратенко В. М. и др. Киев: Наук. думка, 2009. 410 с.

192. Жуков А.А. О «встречном» модифицировании чугуна. *Литейное производство*. 2002. -№4. С 2 – 3.
193. О комплексном модифицировании серого чугуна / Жуков А.А., Снежной Р.Л., Давыдов С.В. и др. *Литейное производство*. 1985. № 3. С.9-10.
194. Писаренко Л.З. «Встречное» модифицирование заэвтектического серого чугуна. *Литье и металлургия*. 2001. №4. С. 32 – 35
195. Давыдов С. В Влияние термокинетических факторов на структурообразование в графитизированных чугунах: дисс...д-ра техн. наук: 05.16.01 / Брянский государственный технический университет Брянск, 2002. 336 с.
196. Чайкин В. А., Болдырев Д. А., Чайкина Н. В. Особенности графитизирующего модифицирования высокопрочного чугуна смесевыми модификаторами в условиях ОАО «АвтоВАЗ». *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2007. №4. С. 53 – 58
197. Повышение качества чугуна модифицированием: веб-сайт. URL: <https://lityo.com.ua/povyshenie-kachestva-chuguna-modifitsirovaniem> (дата звернення 15.07.2017).
198. Графітізуючий модифікатор: патент на винахід 5754 Україна: С1, С21, С1/00, С 22 С 37/00; заявл. 18.09.92; опубл. 29.12.94, Бюл. №8-1.
199. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок / Хрычиков В.Е., Калинин Е.В Е.В., Кривошеев В.А, и др. *Литейное производство*. 2007. № 7. С. 2 – 5.
200. Калинин В. Т., Хрычиков В. Е., Кривошеев В. А. Технологические особенности модифицирования литейных расплавов ультрадисперсными реагентами и перспективы их применения при производстве отливок. *Металлургическая и горнорудная промышленность* . 2004. №6. С. 38 – 42.
201. Калинин В. Т., Кондрат А. А. Роль тугоплавких наночастиц в модифицирующих процессах при кристаллизации чугуновых отливок. *Металлознавство и термическая обработка металлов*. 2009. №. 1. С. 44.

202. Давыдов С.В. Новый подход к классификации методов модифицирования. *Металлургия машиностроения*. 2006. №5. С. 5 – 9.

203. Седельников В.В. Структурообразование кристаллизующихся систем при модифицировании их ультрадисперсными порошками. *Литейное производство*. 2005. № 1. С. 2 – 5.

204. Седельников В.В., Машков Ю.К., Битюцкая Л.А. Структурообразование кристаллизующихся систем при модифицировании их ультрадисперсными порошками. Ч. 2. *Литейное производство*. 2005. № 2. С. 2 – 6.

205. Улучшение свойств серого чугуна кремнийдиоксид и углеродными наноструктурами / Кондратьев, В. В., Иванов, Н. А., Балановский А. Е. и др. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. – 2016. Т. 9, №. 5. С. 671 – 685.

206. Модифицирование жаропрочного сплава наночастицами углерода / Богуслаев, А. В., Клочихин, В. В., Лысенко, Н. А., Наумик, В. В. *Литейное производство*. 2012. №. 7. С. 10 – 13.

207. Сменные детали сталеразливочного оборудования / А.С. Филиппов, Г.А. Писаренко, Г.И. Янкелевич, В.С. Радя. М.: Metallurgy, 1965. 304 с.

208. Скребцов А.М., Большаков Л.А., Чоповский А.Г. Снижение расхода изложниц на металлургических предприятиях. – К.; Донецк: Вища шк., 1987. – 91 с.

209. Кукса А.В. Чугунные сталеразливочные изложницы. – М.: Metallurgy, 1989. – 152 с.

210. Николайчик Н.П., Николайчик Е.Н. Повышение стойкости изложниц на машиностроительных заводах. – М.: Metallurgy, 1974. – 160 с.

211. Могилев В.К., Лев О.И. Повышение стойкости изложниц и прокатных валков. – М.: Metallurgy, 1986. – 118 с.

212. Абрамов В.В., Курганов В.А. Термоуравновешенная металлургическая изложница. – М.: Metallurgy, 1988. – 144 с.

213. Инженерный метод расчета температурных напряжения и деформаций в цилиндрических изложницах / В.В. Абрамов, А.А. Будник, Г.П. Громовой и др. // Повышение стойкости изложниц. – М.: Металлургия, 1972. - №1. – С. 71 – 76.

214. Кобелев Н. И., Дибров И. А., Романович А. А. Повышение качества отливок модифицированием. Обзор. М.: НИИмаш, 1982, 52 с.

215. Effenberg G., Ilyenko S. Ternary Alloy Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data // Springer. – 2009. – v. 11. – P. 135-147.

216. Барабаш О. П., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Кристаллическая структура металлов и сплавов: Справочник. – Киев: Наук. думка, 1986. – 44 с.

217. Изменение фазового состава ферросилициймагниевого лигатуры ФСМг7 в процессе ее плавления в жидком чугуна В. Б. Бубликов, Ю. Д. Бачинский, В. В. Суменкова и др. *Процессы литья*. 2012. №. 3. С. 3-13.

218. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.3. Кн. I. / Под общ.ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.

219. Wriedt H. A. The Mg-O (Magnesium-Oxygen) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1987. Vol. 8. No 3. P. 227 – 233.

220. Petrú F., Brožek V., Hajek B. Neue Phase im System Magnesium-Sauerstoff. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1966. V. 31. P. 921 – 927.

221. Шумихин В.С. Черновол В. С. Влияние условий плавки на формирование структуры чугуна. *Литейное производство*. 1978. № 10. С. 3 – 6.

222. Jung S. Influence of Sulfur and Oxygen on Graphite Morphology in Fe-C Alloys / S. Jung, H. Inoue, M. Yoshida & H. Nakae. *Journal of Japan Foundry Engineering Society*. 2006. Vol. 78, №. 4. P. 175 – 180.

223. Bhavsar R. D. Graphite Morphology in Vacuum-Treated Fe–C–Si Alloys / R. D. Bhavsar, M. Ghosh, R. W. Smith. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1987. Vol. 28, №. 10. С. 808 – 818.

224. Кудрин В. А. Внепечная обработка чугуна и стали. М.: Металлургия, 1992. 336 с.

225. Theuwissen K. Etude de l'influence des impuretés et des éléments à l'état de traces sur les mécanismes de croissance du graphite dans les fontes : дис. – Toulouse, INPT, 2013. P.108 – 109.

226. Кусков Ю.М. Электрошлаковая наплавка: достижения и перспективы (обзор). *Сварочное производство*. 1999. № 10. С. 32 – 36.

227. Электрошлаковая технология восстановления сталеразливочных изложниц/ М.И. Гасик, В.К. Цебрятенко, Ю.П. Худик, Ю.А. Проб. спец. металлургии. 1987. №1. С 5 – 7.

228. Медовар, Л.Б. О прокатных валках будущего и электрошлаковых технологиях их изготовления. *Современная электрометаллургия*. 2003. №3. С. 9 – 12.

229. Электрошлаковый металл / Под ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. Киев: наук. думка, 1981. 680 с.

230. Производство чугуновых отливок / Белов В.Д., Вдовин К.Н., Колокольцев В.М. и др. - Магнитогорск: ГОУ ВПО МГТУ, 2009. 521 с.

231. Ефимов В.А. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов / В. А. Ефимов, А. С. Эльдарханов. - М.: Металлургия. - 1995. – 272 с.

232. Условия обеспечения турбулентного перемешивания расплавов при их вибрационной обработке низкочастотными колебаниями тигля / Игнатьев И.Э., Концевой Ю.В., Игнатьева Е.В. и др. *Расплавы*. 2010, №5. С. 3-9.

233. Структура и механические свойства металла после обработки расплава в нестационарном электромагнитном поле волнового излучателя / Ключев А.В., Курапов С.А., Панов В.Ф. и др. *Расплавы*. 2009, №7. С. 3-9.

234. Леках С.Н. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении / Леках С.Н., Бестужев Н.И. - Мн.: Навука і тэхніка. - 1992. - 269 с.

235. Ри Э.Х. Влияние облучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на её строение, процессы кристаллизации, структурообразования и свойства литейных сплавов / Ри Э.Х., Ри Хосен, Дорофеев С.В., Якимов В.И. - Владивосток: Дальнаука. - 2008. – 177 с.

236. Хмелёв В.Н. Аппарат для ультразвуковой обработки расплавов и горячих жидкостей / Хмелёв В.Н., Цыганок С.Н., Лебедев А.Н., Хмелёв С.С. // USONOC.ru: Ультразвуковые технологии и аппараты. 1994-2011. URL: <http://usonic.ru/pubs/apparat-dlya-ultrazvukovoi-obrabotki-rasplavov-i-goryachikh-zhidkostei> (дата обращения: 25.03.2012).

237. Черников Д.Г. Повышение эффективности процессов литья при производстве деталей двигателей летательных аппаратов путём воздействия импульсного магнитного поля на расплав: Автореф. дисс. к.т.н. спец. 05.07.05 Самара. - СГАУ. - 2010. - 16 с.

238. Панов А. Г. Получение бездефектной структуры чугуновых отливок с помощью модификаторов нового поколения: теоретические основы и практические решения: дисс...д-ра техн. наук: 05.16.04 / Казанский (Приволжский) Федеральный университет. Нижний Новгород, 2014. 338 с.

239. Вейник А.И. Расчет отливки. М.: Машиностроение, 1964. 403 с.

240. Сильман Г. И., Тарасов А. А. Изготовление и применение поршневых колец из высокопрочного чугуна. *Вклад учёных и специалистов в национальную экономику*. Брянск : Изд-во БГИТА, 2000. Т. 2. С.8 – 9.

241. Жижкина, Н. А. Структурообразование высоколегированного чугуна в поле действия центробежных сил. *Металл и литье Украины*. 2012. №12. С. 11 – 13.

242. Дорошенко В. С. О свойствах аусферритного ЧШГ и его получении литьем по газифицируемым моделям с изотермической закалкой с литого состояния *Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра* [Електрон.

ресурс]: матеріали XV Всеукр. наук.-практ. конф., 11 квітня 2017 р. Київ. : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2017. С. 404 – 420.

243. Тодоров Р. П. Структура и свойства ковкого чугуна. М.: Металлургия, 1974. 160 с.

244. Бейнитный высокопрочный чугун с шаровидным графитом / Г.И. Сильман, К.В. Макаренко, В.В. Камынин, Е.А. Зенцова. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2013. № 4. С. 3 – 8.

245. Беляков А.И., Беляков А. А., Жуков А. А. Изотермическая закалка чугуна с шаровидным графитом. *Заготовительные производства в машиностроении*. 2008. №1. С. 44 – 48.

246. Roedter H. ADI – Austempered Ductile Iron. Аустемпированный чугун. *Литейщик России*. 2004. №3. С. 12 – 21.

247. Бубликов В.Б. Высокопрочные и специальные чугуны. *Литейное производство*. 2012. № 9. С. 6 – 7.

248. Study of the Austempering Transformation Kinetics in Compacted Graphite Cast Irons / R. Gregorutti, K. Laneri, J. Desimoni, R. C. Mercader. *Metallurgical and Materials Transactions*. 2004. Vol. 35A, № 1. P. 103 – 110.

249. Беляков А.И. Бейнитный чугун с шаровидным графитом – материал 21-го века. *Заготовительные производства в машиностроении*. 2010. № 1. С. 36 – 41.

250. А. с. 489793 СССР, МКИ С21с 5/54. Флюс для электрошлаковой выплавки чугуна / В. А. Грачев, А. А. Худайбергенов, Л. М. Мариенбах и др. 2034986/22-2; заявл. 18.06.74; опубл. 30.10.75. Бюл. №40.

251. Волчок И. П. Сопротивление разрушению стали и чугуна. М.: Металлургия, 1993. 192 с.

252. Кузовов А. Ф., Иванов В. Г., Малый А. В. Технологические расчеты питания отливок. Запорожье: ЗНТУ, 2017. 76 с.

253. Универсальная добавка для улучшения выбиваемости жидкостекольной смеси/ Иванов В. Г., Кузовов А. Ф., Малый А. В. и др. *Литейное производство*. 2015. №8. С. 10 – 12.

254. Лабораторные работы по технологии литейного производства / Курдюмов А.В., Михайлов А.М., Бауман Б.В. и др. – М.: Машиностроение, 1990. – 272 с.

255. Методы исследования литейных свойств стали / Нестерцев С. П., Анурова Л. А., Любимова Н. Г., Стасюк Г. Ф. *Новое в производстве крупного стального литья*: Труды ЦНИИТМАШ. 1962. №26. С. 106 – 115.

256. Беркун М. Н., Волчок И. П. Производство отливок из чугуна для деталей оборудования предприятий цветной металлургии. Обзорная информация. Серия: Общетеchnические вопросы. М.: Центральный научно-исследовательский институт информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, 1977. 40 с.

257. Самойлов В. Е. Литые конструкционные стали с барием для деталей повышенной надежности горнообогатительного оборудования: дис...канд. техн.наук:05.02.01. – Запорожский гос. техн. ун-т. Запорожье, 1999. 179 с.

258. Румшинский Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента. М.: Наука, 1971. 192 с.

259. Ivanov V., Pirozhkova V., Lunev V. Research of structure and formation of nodular graphite inclusions in ductile cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. № 3(5). P. 31 – 36.

260. Іванов В. Г. Розподіл магнію у синтетичному високоміцному чавуні. *Металургія*. 2016. Вип. 2 (36). С. 5 – 10.

261. Ivanov V., Pirozhkova V., Lunev V. Silicon effect on the formation of graphite inclusions in gray cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. №4(12). P. 26 – 30.

262. Іванов В. Г. Вплив кремнію на графітизацію заевтектичного синтетичного чавуну. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2017. № 1. С. 17 – 22.

263. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Лунев В. В. О субоксидной форме кислорода в сталях и чугунах. *Металл и литье Украины*. 2018. №11-12. С. 29 –

34.

264. Иванов В. Г., Пирожкова В. П. О механизме образования шаровидной формы графита. *Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6–9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 80 – 83.

265. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Луньов В. В. Мікрорентгеноспектральний та петрографічний аналіз вкраплень графіту у високоміцних чавунах. *Литьє. Металлургия. 2016*: матеріали XII научн.-практ. конф., 24 – 26 мая 2016 г. Запорожье: Изд-во ЗТПП, 2016. С. 100 – 101.

266. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Луньов В. В. Утворення монооксиду кремнію у сірих чавунах та його вплив на морфологію вкраплень графіту. *Литьє. Металлургия. 2017*: матеріали XIII міжн. наук.-практ. конф., 23 – 25 травня 2017 р. Запоріжжя, АА Тандем, 2017. С. 110 – 111.

267. Иванов В. Г., Пирожкова В. П. Вплив поверхнево-активного монооксиду кремнію на формоутворення графіту у сірих чавунах. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*: матеріали IX міжн. наук.-техн. конф., 30 – 31 травня 2017 р. Київ: Вид-во НТТУ “КПІ”, 2017. С. 78.

268. Иванов В. Г. Пирожкова В. П., Луньов В. В. Роль нижчих оксидів у формоутворенні графіту в чавунах. *Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах* : збірник тез XV Міжн. наук.-техн. конф., 11 – 12 жовтня 2018 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2018. С. 67 – 69.

269. Иванов В. Г., Голтвяница В. С. Морфологія графіту у заевтектичному синтетичному чавуні. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 2015. № 2. С. 23 – 27.*

270. Иванов В.Г. Самоподібність включень графіту в чавунах. *Металургия. 2016. Вип. 1 (35). С. 5 – 8.*

271. Иванов В. Г. Будова вкраплень графіту у синтетичних чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 2016. №. 1. С. 16 – 18.*

272. Иванов В. Г. Розподіл хімічних елементів у структурі високоміцного чавуну для маслотної заготовки поршневого кілець. *Вісник двигунобудування.*

2016. № 1. С. 121 – 127.

273. Іванов В. Г. Оцінка морфології включень графіту у високоміцних чавунах за допомогою фрактальної розмірності. *Наукові нотатки : міжвуз. зб. (за галузями знань "Технічні науки")*. 2016. Вип. 53 (січень-березень). С. 57 – 62.

274. Іванов В. Г., Пірожкова В. П. Будова графітових вкраплень у високоміцних чавунах. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні: матеріали VIII наук.-техн. конф., 30 - 31 травня 2016 р. Київ: Вид-во НТТУ "КПІ", 2016. С. 60 – 61.*

275. Іванов В. Г., Пірожкова В. П. О морфологии графита. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6–9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 85 – 86.*

276. Іванов В. Г., Пірожкова В. П., Луньов В. В. Вплив нестехіометричних з'єднань кремнію та магнію на морфологію графіту у чавунах. *Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали VI Міжн. наук.-техн. конф., 25-28 вересня 2017 р. Краматорськ: ДГМА, 2017. - С. 66-67.*

277. Іванов В. Г., Парахневич Є. М. Вплив електрошлакового переплавлення на морфологію графітної фази в сірих чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 2015. № 1. С. 43-45.*

278. Іванов В. Г., Луньов В. В. Вплив побічних продуктів карботермічного збагачення ільменівського концентрату на морфологію графітних включень чавуну. *Теория и практика металлургии. 2015. №3-6. С. 49 - 52.*

279. Іванов В. Г. Особливості формоутворення графіту в синтетичному чавуні під час плавки у вакуумі. *Металургія. 2017. Вип. 1 (37). С. 11-16.*

280. Іванов В. Г., Пірожкова В. П., Луньов В. В. Вплив сірки на морфологію графіту в чавунах. *Металургія. 2017 Вип. 2 (38). С. 14 – 19.*

281. Іванов В. Г. Роль кисню при формоутворенні графіту в чавунах. *Металургія. 2018. Вип. 1 (39). С. 34 – 40.*

282. Іванов В. Г. Вплив умов плавки та газонасиченості на формоутворення графіту в чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та*

машинобудуванні. 2018. № 1. С. 16 – 20.

283. Іванов В. Г., Луньов В. В. Вплив побічних продуктів при виробництві титану на морфологію графітних включень у сірих чавунах. *Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення. Наука і виробництво: матеріали Міжн. конф.*, 28 – 29 квіт. 2015 р. Дніпропетровськ: Герда, 2015. С. 63 – 66.

284. Іванов В. Г., Парахнєвич Є. М. Зміна морфології графітної фази у чавунах після електрошлакового переплавлення. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні: матеріали VII наук.-техн. конф.*, 21 – 22 травня 2015 р. Київ: Вид-во НТТУ “КП”, 2015. С. 64.

285. Іванов В. Г. Морфологія графіту при плавці синтетичного чавуну у вакуумі. *Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра* [Електрон. ресурс]: матеріали XV Всеукр. наук.-практ. конф., 11 квітня 2017 р. Київ. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. С. 479 – 485.

286. Іванов В. Г., Пірожкова В. П. Вплив кисню на формоутворення графіту в чавунах. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні: матеріали X міжн. наук.-техн. конф.*, 24 – 25 квітня 2018 р. Київ: Вид-во НТТУ “КП”, 2018. С. 74 – 75.

287. Іванов В. Г. Луньов В. В. Графітизуюче модифікування чавунів, виготовлених з використанням відходів виробництва титану. *Литьє. Металлургия. 2015р.*: матеріали XI научн-практ. конф., 26 – 28 мая 2015 г. Запоріжжя: Изд-во ЗТПП, 2015. С. 118 – 120.

288. Іванов В. Г. Вплив газонасиченості на структуроутворення чавунів. *Литьє. Металлургия. 2018*: матеріали XIV міжн. наук.-практ. конф., 22 – 25 травня 2018 р. Запоріжжя: АА Тандем, 2018. С. 100 – 101.

289. Іванов В. Г., Лунев В. В. Особенности выплавки чугунов с использованием отходов титанового производства. *Неметалеві вкrapлення і гази у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 87 – 88.

290. Причины низкой эксплуатационной стойкости изложниц из модифицированного чугуна. / Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Лунев В. В., Бурова Н. М. *Теория и практика металлургии*. 2006. №1-2. С. 13 – 20.

291. Повышение эксплуатационной стойкости чугунных изложниц для колесной стали. / Иванов В. Г., Сажнев В. Н., Дейнега А. В., Кудин В. Т. *Восточно-европейский журнал передовых технологий. Технологии машиностроения*. 2007. №4/1. С. 69 – 73.

292. Иванов В. Г. Металографічні дослідження графітних вкраплень у відцентровій заготовці для поршневих кілець. *Компрессорное и энергетическое машиностроение*. 2016. № 1. С. 40 – 44.

293. Иванов В. Г. Дослідження структури поршневих кілець з високоміцного чавуну після експлуатації у двотактному двигуні. *Вісник двигунобудування*. 2017. №1. С. 156 – 160.

294. Иванов, В. Г., Шаломеев В. А. Використання відходів магнієвих сплавів для отримання чавуну з вермикулярним графітом. *Титан 2016: виробництво та використання в авіабудуванні: тези доповідей IV Міжн. наук.-практичної конф., Запоріжжя: АТ „Мотор Січ”, 2016. С. 59 – 60.*

295. Иванов В. Г. Вибір оптимальної структури високоміцного чавуну для поршневих кілець малопотужних двотактових двигунів. *Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві: матеріали VI Міжн. наук.-техн. конф., 25-28 вересня 2017 р. Краматорськ: ДГМА, 2017. С. 64 – 66.*

296. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Лунев В. В., Бурова Н. М. О природе неметаллических включений и влиянии их на эксплуатационную стойкость изложниц из модифицированного чугуна. *Нові конструкційні сталі та стопи і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів: Зб. наук. праць IX-й Міжн. наук.-техн. конф., 2005р. Запоріжжя: ЗНТУ, 2005. С. 114 – 116.*

297. Луньов В.В., Иванов В. Г., Сажнев В.М., Колотілкін О. Б. Вдосконалення технології виробництва та хімічного складу чавуну для

сталерозливальних виливниць. *Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах*: Збірник матеріалів XI наук.-техн. конф., 19-22 вересня 2006 р. Запоріжжя: ЗНТУ, 2006. С.119 – 120.

298. Яценко Р. В., Иванов В. Г. Количественный металлографический анализ шаровидного графита в заготовке поршневых колец из высокопрочного чугуна. *Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6–9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 84.

299. Иванов В. Г. Вплив титану на морфологію графітових включень у чавунах. *Титан 2016: виробництво та використання в авіабудуванні*: тези доповідей IV Міжн. наук.-практичної конф., Запоріжжя: АТ „Мотор Січ”, 2016. С. 41 – 43.

300. Pistons and engine testing: ATZ/MTZ-Fachbuch / MAHLE GmbH (eds.) - 2nd edition. - Springer Vieweg, 2016. – 305 p.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові роботи, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Кузовов А. Ф., Иванов В. Г., Малый А. В. Технологические расчеты питания отливок. Запорожье: ЗНТУ, 2017. 76 с.
2. Ivanov V., Pirozhkova V., Lunev V. Research of structure and formation of nodular graphite inclusions in ductile cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. № 3(5). P. 31 – 36. (НБД Scopus)
3. Ivanov V., Pirozhkova V., Lunev V. Silicon effect on the formation of graphite inclusions in gray cast iron. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. №4(12). P. 26 – 30. (НБД Scopus)
4. Иванов В. Г., Кузовов А. Ф., Малый А. В., Каргинов В. П., Колос А. А., Дорошенко А. В. Универсальная добавка для улучшения выбиваемости жидкостекольной смеси. *Литейное производство*. 2015. №8. С. 10 – 12. (іноземне видання)
5. Иванов В. Г. Розподіл хімічних елементів у структурі високоміцного чавуну для маслотної заготовки поршневих кілець. *Вісник двигунобудування*. 2016. № 1. С. 121 – 127. (НБД Index Copernicus)
6. Иванов В. Г. Будова краплень графіту у синтетичних чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2016. №. 1. С. 16 – 18. (НБД Index Copernicus)
7. Иванов В. Г. Дослідження структури поршневих кілець з високоміцного чавуну після експлуатації у двотактному двигуні. *Вісник двигунобудування*. 2017. №1. С. 156 – 160. (НБД Index Copernicus)
8. Иванов В. Г. Вплив кремнію на графітизацію заевтектичного синтетичного чавуну. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2017. № 1. С. 17 – 22. (НБД Index Copernicus)
9. Иванов В. Г. Вплив умов плавки та газонасиченості на формоутворення

графіту в чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2018. № 1. С. 16 – 20. (НБД Index Copernicus)

10. Іванов В.Г. Самоподібність включень графіту в чавунах. *Металургія*. 2016. Вип. 1 (35). С. 5 – 8. (НБД Google Scholar)

11. Іванов В. Г. Металографічні дослідження графітних вкраплень у відцентровій заготовці для поршневих кілець. *Компрессорное и энергетическое машиностроение*. 2016. № 1. С. 40 – 44. (НБД Google Scholar)

12. Іванов В. Г. Оцінка морфології включень графіту у високоміцних чавунах за допомогою фрактальної розмірності. *Наукові нотатки : міжвуз. зб. (за галузями знань "Технічні науки")*. 2016. Вип. 53 (січень-березень). С. 57 — 62. (НБД Google Scholar)

13. Іванов В. Г. Розподіл магнію у синтетичному високоміцному чавуні. *Металургія*. 2016. Вип. 2 (36). С. 5 – 10. (НБД Google Scholar)

14. Іванов В. Г. Особливості формоутворення графіту в синтетичному чавуні під час плавки у вакуумі. *Металургія*. 2017. Вип. 1 (37). С. 11 – 16. (НБД Google Scholar)

15. Іванов В. Г. Роль кисню при формоутворенні графіту в чавунах. *Металургія*. 2018. Вип. 1 (39). С. 34 – 40. (НБД Google Scholar)

16. Іванов В. Г., Парахневич Є. М. Вплив електрошлакового переплавлення на морфологію графітної фази в сірих чавунах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2015. № 1. С. 43 – 45. (НБД Index Copernicus)

17. Іванов В. Г., Голтвяница В. С. Морфологія графіту у заевтектичному синтетичному чавуні. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2015. № 2. С. 23 – 27. (НБД Index Copernicus)

18. Іванов В. Г., Пірожкова В. П., Луньов В. В. Вплив сірки на морфологію графіту в чавунах. *Металургія*. 2017 Вип. 2 (38). С. 14 – 19. (НБД Google Scholar)

19. Іванов В. Г., Луньов В. В. Вплив побічних продуктів карботермічного збагачення ільменівського концентрату на морфологію графітних включень

чавуну. *Теория и практика металлургии*. 2015. №3-6. С. 49 – 52.

20. Иванов В. Г., Сажнев В. Н., Дейнега А. В., Кудин В. Т. Повышение эксплуатационной стойкости чугунных изложниц для колесной стали. *Восточно-европейский журнал передовых технологий. Технологии машиностроения*. 2007. №4/1. С. 69 – 73.

21. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Лунев В. В., Бурова Н. М. Причины низкой эксплуатационной стойкости изложниц из модифицированного чугуна. *Теория и практика металлургии*. 2006. №1-2. С. 13 – 20.

22. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Лунев В. В. О субоксидной форме кислорода в сталях и чугунах. *Металл и литье Украины*. 2018. №11-12. С. 29 – 34. (НБД Google Scholar)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

23. Иванов В. Г. Морфологія графіту при плавіці синтетичного чавуну у вакуумі. *Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра* [Електрон. ресурс]: матеріали XV Всеукр. наук.-практ. конф., 11 квітня 2017 р. Київ. : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. С. 479 – 485.

24. Иванов В. Г. Вибір оптимальної структури високоміцного чавуну для поршневих кілець малопотужних двотактових двигунів. *Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві*: матеріали VI Міжн. наук.-техн. конф., 25 – 28 вересня 2017 р. Краматорськ: ДГМА, 2017. - С. 64 – 66.

25. Иванов В. Г. Вплив газонасиченості на структуроутворення чавунів. *Литье. Металлургия*. 2018: матеріали XIV міжн. наук.-практ. конф., 22 – 25 травня 2018 р. Запоріжжя: АА ТанDEM, 2018. С. 100 – 101.

26. Иванов В. Г., Луньов В. В. Вплив побічних продуктів при виробництві титану на морфологію графітних включень у сірих чавунах. *Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення*. *Наука і виробництво*: матеріали Міжн. конф., 28 – 29 квіт. 2015 р. Дніпропетровськ: Герда, 2015. С. 63 – 66.

27. Іванов В. Г., Парахнєвич Є. М. Зміна морфології графітної фази у чавунах після електрошлакового переплавлення. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*: матеріали VII наук.-техн. конф., 21 – 22 травня 2015 р. Київ: Вид-во НТТУ “КП”, 2015. С. 64.

28. Іванов В. Г. Луньов В. В. Графітизуюче модифікування чавунів, виготовлених з використанням відходів виробництва титану. *Литьє. Металлургия. 2015р.*: матеріали XI научн-практ. конф., 26 – 28 мая 2015 г. Запорожжє: Изд-во ЗТПП, 2015. С. 118 – 120.

29. Іванов В. Г., Пирожкова В. П. О механізмі образования шаровидной формы графита. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 80 – 83.

30. Іванов В. Г., Пирожкова В. П. Будова графітових вкраплень у високоміцних чавунах. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*: матеріали VIII наук.-техн. конф., 30 - 31 травня 2016 р. Київ: Вид-во НТТУ “КП”, 2016. С. 60 – 61.

31. Іванов В. Г., Пирожкова В. П., Луньов В. В. Мікрорентгеноспектральний та петрографічний аналіз вкраплень графіту у високоміцних чавунах. *Литьє. Metallurgia. 2016*: матеріали XII научн.-практ. конф., 24 – 26 мая 2016 г. Запорожжє: Изд-во ЗТПП, 2016. С. 100 – 101.

32. Іванов, В. Г., Шаломєєв В. А. Використання відходів магнієвих сплавів для отримання чавуну з вермикулярним графітом. *Титан 2016: виробництво та використання в авіабудуванні*: тези доповідей IV Міжн. наук.-практичної конф., Запоріжжя: АТ „Мотор Січ”, 2016. С. 59 – 60.

33. Іванов В. Г., Пирожкова В. П., Луньов В. В. Утворення монооксиду кремнію у сірих чавунах та його вплив на морфологію вкраплень графіту. *Литьє. Metallurgia. 2017*: матеріали XIII міжн. наук.-практ. конф., 23 – 25 травня 2017 р. Запоріжжя, АА Тандем, 2017. С. 110 – 111.

34. Іванов В. Г., Пирожкова В. П. Вплив поверхнево-активного монооксиду кремнію на формоутворення графіту у сірих чавунах. *Нові матеріали і*

технології в машинобудуванні: матеріали IX міжн. наук.-техн. конф. ,30 – 31 травня 2017 р. Київ: Вид-во НТТУ “КПІ”, 2017. С. 78.

35. Иванов В. Г., Пирожкова В. П., Лунев В. В., Бурова Н. М. О природе неметаллических включений и влиянии их на эксплуатационную стойкость изложниц из модифицированного чугуна. *Нові конструкційні сталі та стопи і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів*: Зб. наук. праць IX-й Міжн. наук.-техн. конф., 2005р. Запоріжжя: ЗНТУ, 2005. С. 114 – 116.

36. Луньов В.В., Иванов В. Г., Сажнев В.М., Колотілкін О. Б. Вдосконалення технології виробництва та хімічного складу чавуну для сталерозливальних виливниць. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах*: Збірник матеріалів XI наук.-техн. конф., 19 – 22 вересня 2006 р. Запоріжжя: ЗНТУ, 2006. С.119 – 120.

37. Иванов В. Г., Пирожкова В. П. Влияние кислорода на формирование графита в чугунах. *Нові матеріали і технології в машинобудуванні*: матеріали X міжн. наук.-техн. конф., 24 – 25 квітня 2018 р. Київ: Вид-во НТТУ “КПІ”, 2018. С. 74 – 75.

38. Иванов В. Г. Пирожкова В. П., Луньов В. В. Роль нижчих оксидів у формоутворенні графіту в чавунах. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах* : збірник тез XV Міжн. наук.-техн. конф., 11 – 21 жовтня 2018 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2018. С. 67 – 69.

39. Иванов В. Г., Пирожкова В. П. О морфологии графита. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 85 – 86.

40. Иванов В. Г., Лунев В. В. Особенности выплавки чугунов с использованием отходов титанового производства. *Неметалеві вкраплення і гази у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. – С. 87 – 88.

41. Яценко Р. В., Иванов В. Г. Количественный металлографический анализ шаровидного графита в заготовке поршневых колец из высокопрочного

чугуна. *Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах* : збірник тез XIV Міжн. наук.-техн. конф., 6 – 9 жовтня 2015 р. Запоріжжя : ЗНТУ, 2015. С. 84.

42. Іванов В. Г. Вплив титану на морфологію графітових включень у чавунах. *Титан 2016: виробництво та використання в авіабудуванні*: тези доповідей IV Міжн. наук.-практичної конф., Запоріжжя: АТ „Мотор Січ”, 2016. С. 41 – 43.

43. Іванов В. Г., Пірожкова В. П., Луньов В. В. Вплив нестехіометричних з'єднань кремнію та магнію на морфологію графіту у чавунах. *Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві*: матеріали VI Міжн. наук.-техн. конф., 25 – 28 вересня 2017 р. Краматорськ: ДГМА, 2017. С. 66 – 67.

ДОДАТОК Б

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались здобувачем та обговорювались на наступних конференціях:

- XI науково-технічній конференції «Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах», (м. Запоріжжя, 19...22 вересня 2006 р.), участь з доповіддю;

- IX-й Міжнародній науково-технічній конференції «Нові конструкційні сталі та стопи і методи їх оброблення для підвищення надійності та довговічності виробів» (м. Запоріжжя, 2005), участь з доповіддю;

- Міжнародній конференції «Сучасна металургія: проблеми, завдання, рішення. Наука і виробництво» (м. Дніпропетровськ 28...29 квітня 2015 р.), тези та доповідь подано дистанційно;

- VII науково-технічній конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 21...22 травня 2015 р.), тези та доповідь подано дистанційно;

- XI науково-практичній конференції «Литво. Металургія. 2015» (м. Запоріжжя, 26...28 травня 2015 р.), участь з доповіддю;

- XIV Міжнародній науково-технічній конференції «Неметалеві вкраплення і газу у ливарних сплавах» (м. Запоріжжя, 6...9 жовтня 2015 р.), участь з доповіддю;

- VIII науково-технічній конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 30...31 травня 2016 р.), тези та доповідь подано дистанційно;

- XII науково-практичній конференції «Литво. Металургія. 2016» (м. Запоріжжя, 24...26 травня 2016 р.), участь з доповіддю;

- IV Міжнародній науково-практичній конференції «Титан 2016:

виробництво та використання в авіабудуванні» (м. Запоріжжя, 2016 р.), участь з доповіддю;

- XIII науково-практичній конференції «Литво. Металургія. 2017» (м. Запоріжжя, 23...25 травня 2017 р.), участь з доповіддю;

- XV Всеукраїнській науково-практичній конференції «Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра» (м. Київ, 11 квітня 2017 р., м. Київ), тези та доповідь подано дистанційно;

- IX науково-технічній конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні» (м. Київ, 30...31 травня 2017 р.), тези та доповідь подано дистанційно;

- VI Міжнародній науково-технічній конференції «Перспективні технології, матеріали та обладнання у ливарному виробництві» (м. Краматорськ 25...28 вересня 2017 р.), участь з доповіддю;

- міжнародному металургійному форумі «Наука та інновації» (м. Київ, 2...3 жовтня 2017 р.), участь з доповіддю.

ДОДАТОК В

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ У НАВЧАЛЬНИЙ ПРОЦЕС ЗНТУ

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор

Запорізького національного
технічного університету

доктор технічних наук, професор



АКТ

впровадження результатів дисертаційної роботи
доцента кафедри машин і технологій ливарного виробництва
Іванова Валерія Григоровича

13 лютого 2019 р.

м. Запоріжжя

Комісія у складі:

Голова: декан інженерно-фізичного факультету к.т.н., доц. Климов О. В.

члени комісії: зав. каф. МТЛВ д.т.н., проф. Луцьов В. В., к.т.н., доц. Івахненко С. І.

Провела роботу по визначенню фактичного впровадження результатів дисертаційної роботи Іванова В. Г., яка була виконана у рамках тематичних планів Запорізького національного технічного університету та виконання держбюджетних науково-дослідних робіт кафедри М і ТЛВ у 2015 – 2018 рр. **встановила**, що результати вказаної роботи впроваджені в учбовий процес на кафедрі М і ТЛВ.

Розвинуті теоретичні основи формоутворення графітної фази у чавунах на основі вивчення фізико-хімічних умов протікання реакцій при їх кристалізації та твердінні та розроблені схеми керування морфологією графітної фази для забезпечення високих експлуатаційних властивостей чавунних виливків були використані при проведенні лекційний та лабораторних занять з дисциплін «Основи теорії плавки та виробництва чавунних виливків» та «Ливарні сплави та їх плавка» (витяг з протоколу №6 засідання науково-методичної ради інженерно-фізичного факультету ЗНТУ, від 12 лютого 2019 р.). Запропоновані результати будуть сприяти підвищенню рівня якості підготовки фахівців.

Голова комісії



О. В. Климов

Члени комісії



В. В. Луцьов

С. І. Івахненко

ДОДАТОК Г

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ У ВИРОБНИЦТВО НА ООО «ТВІНС-СЕРВІС»

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД»

69068, м. Запоріжжя, вул. Офіцерська, 32, т/ф (061) 720-43-41

Код ЄДРПОУ 32937394, Код МФО 313009, ПІН 329373908309, Свідоцтво № 100141748

Вих. 220
від 02.04.2019 року

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД»

Гомза В.А.
2019 р.

АКТ впровадження результатів дисертаційної роботи Іванова Валерія Григоровича

Комісія у складі – представники ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД»: головний інженер Стародубов В.І., головний металург, к.т.н. Кудін В.В., начальник виробництва Кармазін А.О., начальник технічного відділу Кіріченко І.В.; представники ЗНТУ: проректор з наукової роботи та міжнародної діяльності, д.т.н., професор Наумик В.В., доцент кафедри машин і технології ливарного виробництва, к.т.н., Іванов В.Г. склали цей акт про те, що в період 2015 - 2017 р.р. на ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД» були проведені науково-дослідні роботи з підвищення якості виготовлення виливків з чавуну, в яких використанні результати дисертаційної роботи Іванова В. Г. на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук.

Комісія визначила, що за результатами науково-дослідної роботи вдосконалено технологічні процеси виробництва чавунів з пластинчатою та кулястою формами вкраплень графіту для маслотної заготовки поршневих кілець, досліджено можливість використання відходів титанового виробництва та магнієвого лиття у якості шихтових матеріалів для плавки чавунів з різною формою вкраплень графіту, запропоновано раціональний хімічний склад та параметри структури чавунних заготовок поршневих кілець, що дозволило підвищити якість литва та знизити собівартість виливків.

Висновки:

- підтверджено, що побічний метал (ПМ), який утворюється при виплавці титанового шлаку методом карботермічного збагачення ільменітового концентрату і уявляє собою залізовуглецевий сплав є перспективним шихтовим матеріалом для отримання чавунних виробів різноманітного призначення. Найбільш сприятлива форма, розподіл, довжина та кількість включень графіту забезпечується при 5 - 10 % добавки ПМ у сірий чавун. Більша кількість ПМ у чавуні значно подрібнює графітну фазу та сприяє кристалізації за метастабільною системою. Крім того збільшення у складі шихти кількості ПМ суттєво збільшує кількість шлаку, який дуже важко видаляти з індукційної печі та ковша. Збільшення кількості ПМ у складі шихти можна досягти тільки після вдосконалення операції відокремлення титанового шлаку від побічного металу при первинній плавці;

- використання відходів магнієвих сплавів, що містять елементи - деглобуляризатори та РЗМ, для виробництва чавуну з вермикулярним графітом є перспективним напрямком у вирішенні проблеми створення стабільних технологічних процесів отримання чавунів із заданими параметрами структурних складових для забезпечення високих експлуатаційних властивостей литих виробів; висунуті теоретичні положення формоутворення графітної фази включені до технологічних інструкцій отримання заготовок для чавунних поршневих кілець;

- проведене промислове випробовування результатів науково-дослідної роботи дозволяє рекомендувати їх до широкого використання при вдосконаленні виробництва чавунних виливків з різною формою вкраплень графіту, різноманітних за вагою та призначенням.

Очікуваний економічний ефект від впровадження результатів науково-дослідної роботи в умовах ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД» може скласти до 620 тис. грн. на рік.

Від ЗНТУ

Проректор з наукової роботи та міжнародної діяльності,

д.т.н., професор



В.В. Наумик

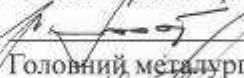
к.т.н., доцент



В.Г. Іванов

Від ТОВ «ТВІНС-СЕРВІС ЛТД»

Головний інженер



В.І. Стародубов

Головний металург, к.т.н.



В.В. Кудін

Начальник виробництва



А.О. Кармазін

Начальник технічного відділу



І.В. Кіріченко

ДОДАТОК Д
АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ НДР З ВАТ
«НИЖНЬОДНІПРОВСЬКИЙ ТРУБОПРОКАТНИЙ ЗАВОД»

ЗАТВЕРДЖУЮ

проректор з наукової роботи та
наукової діяльності ЗНТУ
 організації (підприємства)
Наумик В. В.
 ПІБ

02 2019 р.

виробдження результатів НДР

12 02 2019 р. м. Запоріжжя

Складено комісією у складі:

Голови зав кафедри МІТЛІВ, д.т.н., проф. Луньов В. В.
 посада, ПІБ

члени комісії к.т.н., доц. Сажнев В. М., к.т.н., проф. Гонтаренко,
к.т.н., доц. Іванов В. Г.
 посада, ПІБ

Комісія провела роботу по визначенню фактичного впровадження науково-дослідної роботи № 534040767/1144 «Вдосконалення технології плавки чавуну та виробництва виливниць зі середньою стійкістю сімдесят наливів» з ВАТ «Нижньодніпровський трубопрокатний завод» науковий керівник: д.т.н., професор Луньов В. В.; виконаної в рамках дисертаційного дослідження к.т.н., доц. Іванова В. Г.

назва та № роботи

виконаної у ЗНТУ згідно (назва тематичного плану) тематичного плану науково-дослідних робіт, що виконуються за рахунок коштів спеціального фонду державного бюджету

та установила, що результати вказаної роботи впроваджені на кафедрі «Машини і технології ливарного виробництва»

Назва організації (підприємства), структурного підрозділу

Вид та об'єм впровадження розроблені в НДР технологічні рекомендації з виробництва колісних виливниць в умовах ВАТ «НТЗ», що включають уточнення хімічного складу чавуну, режиму його модифікування феросилієм або алюмінієм та рафінування; виготовлення стрижнів з ХТС, застосування катаних або литих бандажів було використано для оновлення лекційний та лабораторних занять з дисциплін «Основи теорії плавки та виробництва чавунних виливків» та «Ливарні сплави та їх плавка» та при підготовці магістерських дипломних проєктів зі спеціальності «Металургія» та «Прикладна механіка»

Досягнуті технічні результати, їх рівень: підвищення рівня якості підготовки фахівців. Промислове опробування наукових результатів в умовах ВАТ "НТЗ" забезпечило збільшення стійкості чавунних виливниць у 1,3...1,5 разів.

Складено в 3 прим.: 1-й прим. в НДЧ ЗНТУ

2- прим. виконавцю.

Голова комісії

Члени комісії

підпис
підпис
підпис
підпис

В. В. Луньов

(П.І.Б.)

В. М. Сажисв

(П.І.Б.)

В. І. Гонтаренко

(П.І.Б.)

В. Г. Іванов

(П.І.Б.)

ДОДАТОК Е

ВІДОМОСТІ ПРО ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ НДР З ВАТ «НИЖНЬОДНІПРОВСЬКИЙ ТРУБОПРОКАТНИЙ ЗАВОД»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи та
міжнародної діяльності Запорізького
національного технічного університету,
доктор технічних наук, професор

В. В. Наумик

2019 р.



ВІДОМОСТІ

про впровадження результатів господарчо-договірної науково-дослідної роботи № 534040767/1144 «Вдосконалення технології плавки чавуну та виробництва виливниць зі середньою стійкістю сімдесят наливів» з ВАТ „Нижньодніпровський трубопрокатний завод” (НТЗ)

У період з 01.04.2004 по 31.09.2004 рр. між ЗНТУ та ВАТ «НТЗ» була проведена науково-дослідна робота № 534040767/1144 «Вдосконалення технології плавки чавуну та виробництва виливниць зі середньою стійкістю сімдесят наливів» (науковий керівник: д.т.н., професор Луньов В. В.; відповідальний виконавець: к.т.н., доц. Іванов В. Г.).

Основною ідеєю роботи, що належить відповідальному виконавцю к.т.н. доценту Іванову В. Г., було підвищення стійкості високих чавунних виливниць для колісної сталі шляхом покращення структури чавуну за рахунок дотримання оптимальних технологічних параметрів плавки та заливки, хімічного складу, проведення пасивуючого модифікування молотим феросиліцієм або іншими добавками та обов'язкового зміцнення конструкції виливниці катаном або литим бандажем.

У результаті виконаної роботи були визначені основні шляхи, що дозволили забезпечити середню стійкість 70 наливів восьмизаготівковим чавунним виливницям в умовах ВАТ „НТЗ” та покращити якість литва.

За результатами проведених досліджень розроблено проект змін до технологічних інструкцій на виробництво колісних виливниць в умовах ВАТ „НТЗ“, що включають уточнення хімічного складу чавуну, режиму його модифікування феросиліцієм або алюмінієм та рафінування, а також виготовлення стрижнів з ХТС. Розроблено проект технологічної інструкції на виготовлення катаних або литих бандажів для високих колісних виливниць.

Промислове опробування наукових результатів в умовах ВАТ „НТЗ“ забезпечило збільшення стійкості чавунних виливниць у 1,3...1,5 разів.

Начальник науково – дослідної частини ЗНТУ

к.т.н., доцент



В. М. Сажнев

Завідувач кафедри

«Машини і технологія

ливарного виробництва», д.т.н., професор



В. В. Луньов

Изменения к технологической инструкции на производство изложниц для колесной стали

Изменения и дополнения касаются следующих технологических инструкций:

- ТИ 243-Л-01-99 Отливка сменного оборудования и деталей из чугунного, стального и цветного литья в сталепесочнолитейном цехе;
 - ТИ НТЗ-Л-09-2003 Производство сменного оборудования и деталей из стального и чугунного литья в СФЛЦ;
 - ВТИ-243-Л-05-2003 Выплавка чугуна в газовой вагранке сталепесочнолитейного цеха;
- а также техинструкции на производство стержней из ХТС.

3.3.1 Изменения, касающиеся химического состава чугуна для восьмизаготовочных колесных изложниц

Дополнить п.8.1.2. (ТИ 243-Л-01-99), п. 5.12 (ТИ НТЗ-Л-09-2003), п.1.1 (ВТИ-243-Л-05-2003) фразой: рекомендуемый химический состав чугуна для восьмизаготовочных колесных изложниц следующий

Массовая доля элементов, %					
C	Si	Mn	P	S	Cr
			Не более		
3,5-3,8	2,2-2,4	0,5-0,9	0,10	0,08	0,10

Дополнить (ВТИ-243-Л-05-2003) пунктами:

п.1.2. Допускается осуществлять присадку алюминия 0,3% в ковш для повышения стойкости изложниц для колесной стали.

Дополнить (ТИ 243-Л-01-99) пунктами:

4.2.16.1 Ковш заполнять за один слив чугуна из копытника.

4.2.16.2 При выпуске металла в ковш на струю давать молотый

ферросилиции марок ФС75л, ФС65 фракцией 5-10 мм в количестве до 0,3% для обеспечения однородности структуры изложниц.

4.2.16.3 Для снижения содержания серы в чугунах в ковше допускается давать смесь свежееобожженной извести и плавикового шпата в соотношении 9:1 в количестве 0,3-0,5% от массы металла в ковше.

8.1.2.2 Допускается осуществлять присадку алюминия 0,3% в ковш для повышения стойкости изложниц для колесной стали.

Дополнить ТИ НТЗ-Л-09-2003 пунктами

5.3.3.3 Наиболее технологичным составом для стержней из ХТС с точки зрения прочности и времени затвердевания является следующий:

- Песок кварцевый Вольногорского месторождения – 100%;
- Смола КРАФ или КФ-65С (сверх 100%) – 2,5%;
- Ортофосфорная кислота (сверх 100%) – 1,2%.

Стержни окрашивать противопопригарной краской через 1,0 – 1,5 часа после отверждения для предупреждения разупрочнения поверхностных слоев стержней.

5.11.1.1 Дополнительно кокильная оснастка для отливки изложниц может содержать бандаж, устанавливаемый в полость кокиля и служащий для устранения продольных трещин.

5.11.7.1 При использовании бандажей порядок сборки кокильной оснастки следующий:

Спадок горизонтально устанавливается на плац, затем на спадок ставят бандаж на ножках. После этого в спадок устанавливают стержень и далее согласно п.5.11.7.

Изготовление стальных бандажей для изложниц предлагается выполнять согласно разработанной инструкции (проект)

Технологическая инструкция

Наименование: Стальные бандажи для колесных изложниц

Назначение: Устанавливает порядок изготовления литых, витых и катаных бандажей для колесных изложниц с целью повышения их эксплуатационной стойкости

Инструкция касается следующих подразделений: СФЛЦ, ОТК

1. Общие положения

Настоящая технологическая инструкция определяет технические требования к качеству литых, витых и катаных бандажей с целью повышения эксплуатационной стойкости колесных изложниц.

2. Изготовление стальных бандажей

2.1 Стальные бандажи должны соответствовать требованиям настоящей инструкции, действующим чертежам изложниц и бандажей.

2.2 Бандажи для колесных изложниц предлагается изготавливать следующих типов:

- литые;
- витые;
- катаные.

Из-за существующей технологии изготовления изложниц бандажи возможно установить только у нижнего основания.

2.3 Бандажи литые.

2.3.1 Литые бандажи изготавливаются из стали марок 15Л-25Л согласно ГОСТ 977-88.

2.3.2 Формовка бандажей осуществляется на плацу цеха по модели.

2.3.3 Заливка бандажей производится в открытую через литниковую чашу.

2.3.4 С целью предотвращения оголения бандажа при фрезеровке торцов изложниц на бандажах предусмотрены литые ножки.

2.3.5 Для удобства транспортировки и установки бандажей в полость литейной формы производится заливка в тело бандажа технологических скоб на глубину 40 – 60 мм.

2.3.6 Допускаются следующие дефекты литья:

- мелкие раковины и ужимины по высоте и ширине бандажа;

- на верхней плоскости по заливке отклонения размеров до 15 мм;
- все виды раковин и трещин, не превышающих $1/3$ высоты бандажа и площади 100 мм^2 , устраняемые электрозаваркой.

2.3.7 Не допускаются следующие дефекты:

- сквозные трещины и спаи;
- пригар формовочной смеси и шлака;
- раковины глубиной более $1/3$ высоты или ширины бандажа;
- коробление стенок бандажа, превышающее указанное в чертежах;
- отклонение от габаритных размеров более 10 мм.

2.4 Бандажи катаные.

2.4.1 Катаные бандажи изготавливаются из проката труб, колесных бандажей и т.д. подходящего диаметра.

2.4.2 Размеры бандажей должны соответствовать чертежам.

2.4.3 Допускается отклонение по габаритным размерам бандажей не более 5 мм.

2.4.4 К торцам бандажей привариваются четыре литых ножки, представляющие собой чугунные цилиндры высотой 40-50 мм.

2.4.5. 5 Для удобства транспортировки и установки бандажей в полость литейной формы к их внутренней поверхности приваривают технологические скобы.

2.5 Бандажи витые.

2.5.1 Витые бандажи изготавливают из полос листовой стали, толщиной от 2 до 4,5 мм.

2.5.2 Размеры бандажей должны соответствовать чертежам.

2.5.3 Наружные и внутренние концы полос на витом бандаже закрепляются сварочным швом по всей высоте бандажа.

2.5.4 Зазор между витками бандажа не должен превышать 0,2 мм (в месте состыковки полос по толщине сварочного шва).

2.5.5 Смещение витков бандажа по высоте не должно превышать 3 мм.

3. Метрологическое обеспечение

Бандажи контролируют согласно требованиям настоящей инструкции, по внешнему виду, форме, размерам, химическому составу. Проверка на коробление осуществляется линейкой на плите.

4. Техника безопасности

Все виды работ, перечисленные в данной инструкции, выполняются в соответствии с действующими в СФЛЦ инструкциями по технике безопасности №212-0361-02-01, 212-0362-09-00, 212-0465-02-01, 212-1011-06-00.

ДОДАТОК Ж

КІЛЬКІСНА ОЦІНКА МОРФОЛОГІЇ ГРАФІТНИХ ВКРАПЛЕНЬ ЧАВУНУ ДЛЯ ЗАГОТІВОК ПОРШНЕВИХ КІЛЕЦЬ

Таблиця Ж.1 – Кількісні показники вкраплень графіту центральної частини маслотної заготовки

Клас	Площа, μm*μm	Внутр. площа, μm*μm	Периметр, μm	Мін. д.Фере, μm	Макс. д.Фере, μm	Ср. д.Фере, μm	Екв. діаметр, μm	Довжина, μm	Ширина, μm	Розмір по Х, μm	Розмір по У, μm	Ср. хорда, μm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ШГф3	43,3771	1,83284	42,3041	6,2563	13,5217	10,6813	7,43165	13,6528	6,77172	13,7235	6,45811	4,67248
-	0,977513	0	3,61202	0,807264	1,25048	1,0502	1,11562	1,4688	0,992951	1,00908	1,41271	0,691941
ШГф4	699,166	0	118,469	29,9199	35,2713	32,7105	29,8363	35,4569	30,0747	34,3087	31,6851	17,2357
ШГф4	65,7377	0	37,987	9,27771	12,9162	10,8869	9,14876	13,09	9,48752	9,48535	13,118	4,86166
ШГф3	34,8239	0	31,9724	7,03794	11,6184	9,26195	6,65877	11,8374	6,73504	10,2926	8,67809	3,67133
ШГф5	3,82859	0	7,20737	1,8091	2,528	2,27187	2,20788	2,71235	2,07656	2,62361	2,21998	1,72461
ШГф4	302,296	0,122189	81,4328	14,7326	27,0433	22,7578	19,6187	27,2315	15,6234	14,9344	27,2452	9,60178
ШГф5	537,917	1,14043	104,397	27,2784	27,6488	27,5346	26,1705	28,1515	28,3631	27,8506	27,8506	16,0565
ШГф4	156,239	8,14594	77,9363	14,9344	17,2258	16,1899	14,1042	17,1599	15,1877	15,1362	17,1544	5,77736
ШГф4	5,17267	0	8,99934	2,62361	3,07938	2,85238	2,56633	3,24174	3,08866	2,82542	3,02724	1,50768
ШГф4	12,8299	0	15,64	3,43087	5,70104	4,77019	4,04172	5,84549	3,62833	3,63269	5,85266	2,19214
ШГф4	701,243	14,6627	178,68	29,0615	38,974	33,8451	29,8806	39,663	28,36	38,1432	29,2633	11,5822
ШГф4	311,582	10,5083	115,988	20,9889	28,0296	24,2555	19,9178	27,9238	20,7168	21,1907	26,0343	8,52979
ШГф3	5,90581	0	14,6149	1,94959	6,65605	4,54463	2,74217	6,83451	2,12806	3,43087	6,2563	0,81287
ШГф4	27,4518	0	20,1528	5,31914	7,06356	6,28107	5,91208	7,33765	5,6316	7,26538	5,85266	3,77844
ШГф3	145,405	0	60,8132	10,8981	22,4016	17,1947	13,6064	22,659	11,2791	11,0999	22,6034	5,95441
ШГф4	286,004	4,8061	88,3072	19,0349	23,653	21,9406	19,0828	24,2431	19,1502	20,3834	23,8143	9,57535
ШГф3	20,65	0	21,2379	5,44903	7,28853	6,36065	5,12761	6,34255	5,65833	5,65085	6,2563	2,92345
ШГф3	128,176	10,1417	73,475	9,88898	20,5852	16,4004	12,7749	20,8587	10,8183	20,787	10,0908	7,30017
ШГф3	35,109	0	32,4438	4,84358	12,7144	9,20941	6,68597	13,1076	5,59013	12,9162	5,0454	5,99881
ШГф4	490,467	5,78362	129,874	24,0161	30,9072	28,4079	24,9896	31,486	24,6243	24,2179	31,0797	10,3416
ШГф3	2,52524	0	6,45209	1,41271	2,62361	2,04544	1,79311	2,88195	1,60705	2,82542	1,61453	1,56407
ШГф3	481,425	1,30335	162,697	23,9281	44,0754	34,3312	24,7582	45,4393	20,3247	35,5196	35,116	8,67442

Продовження табл. Ж.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ШГф3	25,4968	0	22,9653	5,08305	8,48494	7,15166	5,69768	8,69008	5,27447	8,47627	6,45811	3,60962
ШГф3	17,4323	0	19,7318	4,84164	7,10651	5,94471	4,71121	7,3315	4,7976	5,24722	6,65993	2,39937
ШГф3	11,8523	0	13,7631	2,82542	5,85266	4,39359	3,8847	6,06477	3,00519	3,02724	6,05448	1,95762
ШГф3	15,2736	0	22,0465	5,37128	6,80379	6,15972	4,40988	6,91118	5,3129	6,65993	6,2563	1,99161
ШГф4	345,632	2,44378	97,2488	21,4079	26,6397	23,713	20,9779	26,4479	20,9568	21,9979	26,8415	10,3169
-	0,651675	0	3,08982	0,403632	1,2109	0,89103	0,9109	1,40968	0,661557	0,605448	1,41271	0,461294
ШГф3	668,863	3,91005	153,417	31,3635	41,5741	36,7755	29,1826	40,9836	27,6821	32,0887	41,7759	11,8365
-	0,692405	0	4,13516	0,605448	1,61453	1,14209	0,938934	1,81524	0,821769	0,807264	1,81634	0,381208
ШГф3	2,15867	0	8,04837	0,807264	3,43087	2,40642	1,65786	3,65297	1,06572	1,00908	3,63269	0,594236
ШГф3	76,246	0	49,0732	12,109	14,0725	13,1099	9,85289	14,2884	12,997	12,3108	13,3199	4,19777
ШГф4	372,229	0	113,501	23,653	29,4651	26,6387	21,7701	27,1038	24,0281	24,6216	29,667	10,2466
ШГф3	2,93254	0	8,27764	1,66666	3,07938	2,54844	1,93231	3,22774	1,77768	3,02724	2,82542	0,908172
ШГф4	578,158	9,36783	125,864	25,6306	32,0887	29,1346	27,1318	32,1393	26,5836	25,8324	32,2906	13,0812
ШГф3	46,2282	0	39,4442	6,86174	14,9344	11,3561	7,672	15,2524	6,6701	7,06356	15,1362	3,01396
-	3,014	0	6,23025	1,61453	2,17845	1,87396	1,95896	2,38401	1,93489	2,01816	1,81634	1,65938
ШГф4	245,844	0	65,2263	17,3049	20,7015	19,0203	17,6923	20,1133	16,8224	19,1725	19,5762	10,6856
ШГф4	30,0585	0	20,7892	5,44903	7,25425	6,56786	6,18641	7,26713	5,6742	5,65085	7,26538	4,13723
ШГф4	14,9478	0,407297	16,5913	3,63269	5,15692	4,58068	4,36258	5,37019	4,00231	3,8345	5,24722	2,38924
ШГф4	154,325	0	74,4004	16,3471	19,5592	17,5893	14,0176	18,5707	17,4567	16,9525	16,5489	5,31028
ШГф5	430,92	1,46627	113,678	24,8234	26,9269	25,7246	23,4236	27,1799	25,2048	26,2361	25,0252	11,2974
ШГф3	4,64319	0	9,19417	1,41271	4,03632	2,8737	2,43144	4,23691	1,65381	1,61453	4,23814	1,09557
ШГф3	77,4679	0	44,9611	9,08172	15,9435	12,9762	9,93152	15,4882	10,6378	9,28354	16,1453	4,36198
-	0,610945	0	3,17319	0,403632	1,2109	0,878719	0,881975	1,42887	0,636899	0,605448	1,41271	0,432463
ШГф3	21,7497	0	24,073	3,02724	9,88898	7,06339	5,26237	10,1389	3,24541	3,22906	10,0908	2,03339
ШГф3	13,1964	0	15,1164	3,22906	6,13171	4,74315	4,09905	6,2386	4,11549	5,65085	3,43087	3,63269
ШГф5	192,855	0,448027	53,9001	13,9253	17,9616	16,2175	15,6701	18,1867	14,1973	18,1634	14,1271	12,7413
ШГф3	66,2265	0	35,3387	5,85266	14,7326	11,1576	9,18271	14,9392	6,1667	14,9344	6,05448	10,9384
ШГф3	4,31735	0	9,79602	1,2109	4,23814	3,02957	2,34457	4,45645	1,47373	4,43995	1,41271	3,05607
ШГф3	46,554	0	36,141	4,23814	16,3471	11,2293	7,69899	16,605	4,60904	16,5489	4,43995	9,61149
ШГф4	72,2545	0	38,9872	9,48535	12,3108	10,8927	9,59152	12,7311	10,1585	12,5126	9,68717	6,06816
ШГф4	152,044	0,814594	60,9272	13,9789	16,6005	15,6743	13,9136	16,6128	15,3645	15,338	16,5489	7,8477
ШГф4	685,684	9,44929	139,451	28,4561	36,4282	32,5264	29,5473	36,4646	27,6935	28,6579	35,9232	13,9818

Продовження табл. Ж.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ШГф4	93,719	7,73864	68,3943	12,0616	15,2419	13,5784	10,9237	13,5549	13,3305	13,7235	13,5217	3,93541
ШГф4	179,007	0	53,4872	13,8509	17,5753	15,9286	15,097	17,7221	14,1511	17,3562	14,3289	11,6708
-	1,42554	0	4,2459	1,17661	1,27752	1,22168	1,34724	1,49387	1,37056	1,41271	1,41271	1,00908
ШГф4	437,6	0,814594	144,856	24,6216	29,7451	27,804	23,6044	29,7511	26,7584	26,2361	24,8234	8,24453
ШГф5	766,451	0,773864	125,828	31,5904	35,3921	33,3187	31,239	35,5624	33,1452	34,7124	31,8869	19,9883
ШГф5	10,549	0	11,8124	3,42893	3,90643	3,72659	3,66489	4,16313	3,59825	3,8345	4,03632	2,61352
ШГф3	249,021	2,32159	113,527	19,0711	28,0494	23,1563	17,8063	28,1524	19,9736	20,1816	26,2361	5,8203
ШГф4	347,506	0,896053	96,0831	21,1935	27,4532	23,7488	21,0347	28,0055	21,7205	23,2088	22,4016	10,7618
ШГф5	7,00551	0	9,42761	2,82542	3,07938	2,93647	2,98658	3,28043	3,10488	3,22906	3,02724	2,31416
ШГф4	409,537	18,6542	142,199	24,6216	28,8837	26,3111	22,835	28,6376	24,0054	24,8234	27,447	8,31664
ШГф4	232,281	14,9071	109,219	17,9616	21,9979	19,6735	17,1974	22,4976	18,1507	18,1634	22,1998	5,64194
ШГф4	344,41	1,38481	99,481	21,0709	29,6026	24,6467	20,9408	29,8448	21,2963	22,4016	27,447	9,58739
ШГф3	7,65718	0	13,322	3,20732	4,64177	3,935	3,12241	4,79582	3,16689	4,84358	3,63269	1,72461
ШГф3	42,9698	0	52,8929	9,08172	11,7053	10,584	7,39668	11,8005	9,14856	11,9071	9,28354	2,26506
ШГф4	642,592	5,57997	144,093	28,2542	33,6713	31,5155	28,6037	33,4221	28,472	33,5015	28,4561	13,6655
-	0,651675	0	3,29081	0,551372	1,17661	0,903342	0,9109	1,37854	0,756861	1,00908	1,2109	0,538176
ШГф3	103,413	0	49,0735	6,65993	21,1907	15,2772	11,4747	21,3963	7,10186	21,3925	6,86174	13,8489
ШГф3	101,987	0	52,2566	11,7053	16,3471	13,5966	11,3954	16,563	11,9638	16,5489	11,9071	6,23886
ШГф4	1021,38	49,8124	217,901	37,5092	43,5923	40,6389	36,0619	40,2004	37,5848	43,7941	41,7759	14,2964
ШГф4	431,49	4,88756	121,38	25,0353	32,2906	28,731	23,4391	31,7682	22,5238	25,8324	32,4924	9,71836
-	0,977513	0	3,93724	0,753188	1,52617	1,14209	1,11562	1,73846	0,950296	1,61453	1,00908	0,968717
ШГф4	395,974	0,244378	98,3025	23,1504	26,8415	24,9312	22,4537	27,4291	24,6118	24,6216	27,0433	12,1867
-	3,17692	0	6,41996	1,61453	2,17845	1,94123	2,01121	2,32956	1,86192	1,81634	2,21998	1,43106
ШГф4	175,301	3,38056	64,1019	14,1271	17,6907	16,2437	14,9399	17,5077	15,0899	14,3289	16,7507	7,89651
ШГф4	8,55324	0	10,5905	2,77665	3,95326	3,33768	3,30005	4,15859	2,98219	3,8345	3,22906	2,64883
ШГф4	443,098	16,5363	133,536	24,4781	29,8585	27,4006	23,7523	29,2731	24,6705	26,6397	28,8597	9,07255
ШГф4	160,597	4,48027	66,7098	15,338	17,1915	16,1145	14,2996	16,5571	15,2823	15,5398	16,7507	6,16869
ШГф4	905,788	0,896053	179,277	36,6729	40,9362	38,789	33,96	39,8862	36,5941	39,1523	40,7668	14,7154
ШГф5	8,30886	0	10,2311	3,03254	3,52984	3,2548	3,25256	3,72977	3,21754	3,43087	3,43087	2,42179
ШГф4	90,3792	0	38,1422	8,67809	14,9464	11,9759	10,7273	14,8092	9,50662	8,8799	13,7235	6,39757
ШГф3	159,905	0	64,5809	9,88898	23,6125	17,9113	14,2687	23,9529	10,3902	23,8143	10,0908	12,1897
ШГф3	371,658	4,31735	118,169	19,9798	31,2815	27,0066	21,7534	31,4696	20,6527	31,4833	20,1816	12,3595

Продовження табл. Ж.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ШГф5	560,441	4,56173	113,63	25,6837	30,7938	28,4145	26,7128	30,5877	25,5804	29,4651	29,8688	15,0107
ШГф4	958,655	56,4514	211,055	36,2461	40,9777	38,9503	34,937	41,6146	37,1424	37,7396	40,565	13,6892
ШГф4	832,067	12,8706	182,346	34,5105	37,9437	36,9047	32,5487	39,0246	38,4175	36,3269	34,7124	13,3427
ШГф3	689,309	0	189,005	31,6947	42,1654	36,9227	29,6253	42,9109	31,924	36,9323	37,1341	11,1985
ШГф4	886,482	0,570216	137,384	32,12	39,5616	36,2437	33,5962	40,0938	32,9335	36,1251	36,9323	18,3788
ШГф4	685,684	1,71065	172,849	30,8778	38,077	34,6929	29,5473	36,9149	30,0887	31,0797	37,1341	11,2131
ШГф3	220,063	0	71,7799	11,3017	29,0615	21,6448	16,7389	29,268	11,5801	11,5035	29,2633	7,46857
ШГф5	694,482	4,56173	124,999	30,3216	33,7254	31,593	29,7362	34,073	30,95	31,2815	31,2815	16,7862
ШГф3	179,129	11,0377	82,7181	13,9253	21,5943	18,6312	15,1021	21,6245	15,5218	21,7961	14,1271	7,45871
ШГф4	47,3686	1,26262	32,3551	6,2563	10,5427	8,84094	7,76606	10,5723	7,61545	9,88898	6,45811	6,01826
ШГф3	59,3839	0	58,2696	3,43087	26,0343	17,1707	8,6954	26,2428	3,78162	26,2361	3,63269	7,17677
ШГф3	28,9995	0	26,7175	3,22906	11,7053	8,34992	6,07646	11,9033	3,65061	11,9071	3,43087	7,18465
ШГф4	187,56	2,52524	86,2891	17,558	21,5015	19,1711	15,4535	21,6717	19,6117	19,5762	17,7598	7,14894
ШГф4	294,761	2,52524	92,8177	19,7663	23,2711	21,7076	19,3727	22,9909	19,8265	21,9979	22,6034	9,60883
ШГф5	139,377	0	44,4642	12,7144	14,9662	13,7552	13,3214	15,2	13,144	14,1271	12,9162	10,0089
ШГф4	718,024	7,04624	180,869	31,4407	40,2931	35,3412	30,236	38,9758	31,9985	35,9232	36,7305	12,2683
ШГф4	255,62	9,28637	116,745	19,0527	23,8143	21,1535	18,0406	23,9373	19,6042	19,778	24,0161	6,08941
ШГф4	140,965	3,25838	61,8255	13,5462	16,2239	14,8436	13,3971	16,106	13,8338	15,1362	15,7416	6,65224
ШГф4	652,042	48,1018	196,271	28,6047	34,592	32,4098	28,8133	34,7925	27,8239	30,676	34,1069	9,61569
ШГф4	34,1315	0	30,9607	6,47596	8,8799	7,94178	6,59223	9,11089	6,55837	7,46719	9,08172	3,19098
ШГф5	465,337	9,65294	121,37	24,0161	27,754	26,0762	24,341	26,9856	24,414	24,2179	27,447	11,4146
-	1,01824	0	3,71101	0,605448	1,41271	1,10846	1,13862	1,61695	0,81733	0,807264	1,61453	0,630675
ШГф3	20,8943	0,733135	22,1083	4,74073	7,35516	5,90568	5,15786	7,52123	5,00994	5,24722	7,06356	2,58829
ШГф5	42,8069	0	24,3933	7,3624	8,07264	7,7658	7,38265	7,92613	7,6247	8,27446	7,87082	5,43868
ШГф4	629,274	2,07721	144,19	28,0524	33,9051	31,1227	28,3058	34,0247	28,5215	34,1069	28,2542	13,4981
ШГф5	20,2019	0	17,1989	5,0758	5,52626	5,32244	5,07168	5,46627	5,43464	5,44903	5,65085	3,45175
ШГф4	599,5	11,2007	160,413	26,4379	37,8264	31,8276	27,628	37,3085	27,0499	26,6397	34,9142	10,9211
ШГф4	170,413	7,61645	75,8958	14,6509	18,1537	16,3064	14,7301	18,3656	14,8665	16,9525	15,1362	7,09578
ШГф4	257,371	1,0997	129,642	21,7961	24,8909	23,6755	18,1023	23,0104	22,6059	21,9979	22,8052	6,01545
ШГф5	188,66	0	50,597	15,0077	17,0437	15,8088	15,4987	16,8743	15,3577	16,5489	15,338	11,8331
ШГф4	74,4946	0	57,846	10,6962	13,595	12,0342	9,73907	13,7786	11,0194	12,109	10,8981	4,24278
ШГф4	339,034	1,26262	82,9889	21,4349	24,0296	22,4241	20,7767	23,631	21,9196	22,6034	22,6034	11,9994

Продовження табл. Ж.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ШГф4	329,707	0	85,3881	22,1248	25,0252	23,0824	20,4889	25,3109	22,4828	25,227	22,6034	11,3451
ШГф4	4,84683	0	8,01674	2,01816	3,05234	2,49711	2,48419	3,26872	2,24968	3,02724	2,21998	2,18328
ШГф3	93,1895	0	49,985	10,0908	16,3471	13,8865	10,8928	15,8761	12,2494	16,5489	10,2926	7,56975
ШГф3	33,8464	0	25,091	5,9101	10,0724	7,87363	6,56464	10,4766	6,12739	8,27446	7,06356	4,65859
ШГф3	28,2664	0	28,3633	6,65993	8,694	7,64389	5,99916	8,89636	7,49401	7,66901	6,86174	3,50151
ШГф3	5,33559	0	11,2854	1,61453	4,84358	3,45662	2,60643	5,14679	1,93116	1,81634	5,0454	1,05752
-	0,896053	0	4,03247	0,753188	1,61453	1,21717	1,06812	1,7841	0,910575	1,81634	1,00908	0,88799
ШГф4	14,9478	0	15,1191	4,03632	5,70829	4,80141	4,36258	5,88781	4,35363	5,44903	4,23814	3,52697
ШГф3	137,666	1,58846	63,9169	11,0999	18,8311	15,9524	13,2394	19,231	12,0127	18,5671	11,3017	7,66447
ШГф3	18,2469	0	21,5476	4,43995	7,46331	6,00748	4,82003	7,18833	4,93378	6,45811	4,64177	2,73981
ШГф3	11,3636	0	14,6704	3,22906	5,65085	4,69632	3,80376	5,75168	3,45958	3,43087	5,85266	1,87689
ШГф4	233,544	0	90,8831	19,8798	20,9889	20,4618	17,2441	21,2121	20,8008	21,1907	20,3834	8,14939
ШГф4	1458,53	52,8671	260,931	41,8014	51,025	47,1874	43,0936	51,0544	42,5997	49,8486	46,014	16,3507
ШГф4	183,243	0	59,9526	14,8725	17,669	16,4004	15,2746	17,8435	15,541	16,9525	16,5489	8,73048
ШГф3	330,562	0,162919	108,368	19,2314	29,6099	24,6465	20,5155	29,7084	19,5988	20,787	28,0524	8,85372
ШГф4	723,563	4,31735	203,378	30,8063	42,1312	35,8818	30,3524	42,6996	31,6756	33,7033	37,9414	9,95906
ШГф4	271,219	0,488756	84,6721	19,3303	23,007	20,6871	18,583	22,9861	19,7705	19,778	23,2088	9,14213
ШГф3	4,27662	0	10,2812	1,81634	4,45056	3,2548	2,33349	4,79569	1,64871	2,01816	4,64177	0,921334
ШГф3	6,23164	0	11,4642	2,26487	4,58575	3,5494	2,8168	4,88952	2,34714	3,63269	4,03632	1,54389
ШГф4	371,618	1,34408	102,194	20,8816	29,3468	25,6137	21,7522	29,8082	21,5231	22,6034	28,8597	10,1733
ШГф5	650,087	4,60246	119,064	28,5072	32,4479	30,7803	28,7701	32,7095	28,3618	32,0887	31,2815	15,6368
ШГф5	21,994	0	17,6286	5,0454	6,10467	5,51195	5,29185	6,3482	5,52394	5,85266	5,24722	4,19156
ШГф5	684,096	9,69367	122,229	30,0706	32,8983	31,1299	29,513	32,6537	30,3882	30,4742	30,2724	15,7661
ШГф5	279,487	2,97327	73,9742	18,7689	20,5852	19,6663	18,8641	20,9058	19,0171	20,787	18,9707	11,1682
ШГф4	764,456	22,5643	218,16	35,3162	39,0228	36,9611	31,1983	39,3932	37,0378	35,5196	38,345	9,4461
ШГф5	375,65	3,05473	100,637	22,9341	24,4945	23,5545	21,8699	24,5854	23,1967	23,2088	23,4107	10,7592
-	211,957	0	57,5632	15,338	18,9707	17,2596	16,4278	19,2581	15,7067	15,5398	19,1725	10,0986
ШГф4	339,441	1,95503	100,674	21,9863	26,0343	24,3001	20,7892	26,554	22,4595	26,2361	24,4197	9,61105
ШГф3	121,945	1,75138	58,6443	8,8799	19,5843	15,4482	12,4605	20,2697	9,90107	19,5762	9,08172	8,63196
-	2,24013	0	5,36017	1,41271	1,81634	1,61388	1,68885	2,01844	1,71258	1,61453	2,01816	1,10999
ШГф4	91,2345	0	46,1275	10,4944	14,9344	12,9327	10,7779	15,504	9,91351	10,6962	15,1362	5,58108
-	1,66992	0	4,6491	1,17661	1,62708	1,37183	1,45815	1,82015	1,37459	1,41271	1,61453	1,03431

Продовження табл. Ж.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ШГф5	349,746	0,814594	96,0098	22,0384	23,6674	22,9358	21,1024	24,4535	23,0119	23,007	22,8052	11,0382
ШГф4	11,9338	0	16,1598	3,63269	4,90827	4,45065	3,89802	5,14459	4,00367	3,8345	5,0454	2,19008
ШГф5	43,7437	0	24,3474	7,40199	8,07264	7,62554	7,46299	8,27522	7,76251	7,66901	8,27446	5,28659
ШГф3	7,94229	0	14,7772	3,36231	5,45964	4,37348	3,18001	5,60507	3,40367	3,8345	5,0454	1,57416
-	0,936783	0	3,93647	0,900927	1,41271	1,18353	1,09213	1,51613	1,10085	1,61453	1,2109	0,773628
-	1,14043	0	3,79395	1,04867	1,25048	1,1577	1,20501	1,43615	1,21522	1,41271	1,41271	0,807264
ШГф3	8,6347	0	13,6535	2,01816	5,44903	4,19958	3,31573	5,65412	2,26287	2,21998	5,65085	1,52804
ШГф4	335,694	5,45778	115,88	21,7304	26,0343	23,2551	20,6741	23,6963	21,9217	26,2361	23,2088	8,57406
ШГф4	181,329	1,507	91,9657	16,8313	20,787	18,8498	15,1946	20,873	19,1438	19,3743	20,9889	5,9899
-	0,610945	0	2,87451	0,403632	1,00908	0,799135	0,881975	1,21365	0,616806	1,2109	0,605448	1,00908
ШГф4	549,403	0,570216	109,183	21,1907	35,9232	29,4335	26,4485	36,1813	21,436	21,3925	36,1251	13,3446
ШГф3	96,6108	1,58846	60,2248	10,3303	21,5754	16,3134	11,0909	21,6052	8,94796	12,9162	19,5762	4,39181
ШГф3	258,674	1,46627	81,8088	16,7507	26,8415	22,2617	18,1481	27,6064	14,2474	16,9525	27,0433	8,32294
-	0,570216	0	3,0245	0,403632	1,0757	0,832771	0,852069	1,25761	0,629805	0,605448	1,2109	0,470904
-	1,75138	0	5,58392	0,807264	2,42179	1,74513	1,49329	2,61137	1,10632	1,00908	2,62361	0,667545
-	0,610945	0	3,17124	0,598203	1,27752	0,966108	0,881975	1,48551	0,772632	1,2109	1,2109	0,50454
ШГф3	49,6902	0	32,3511	6,89409	11,9071	9,50103	7,95409	12,4393	6,87127	7,46719	12,109	3,90818
ШГф4	4,96902	0	8,10006	2,0505	2,97847	2,46347	2,5153	3,17405	2,23042	2,82542	2,42179	2,0518
ШГф4	941,508	0,488756	165,617	34,1126	44,7852	39,1747	34,6232	43,7865	33,4743	40,1614	38,9505	16,8418
-	0,855324	0	3,44654	0,605448	1,25048	0,961601	1,04357	1,47821	0,903834	0,807264	1,41271	0,605448
ШГф4	623,124	10,101	122,1	27,447	33,1272	30,6765	28,1671	32,7081	27,7592	32,6942	27,6488	15,5939
ШГф4	171,309	0	55,8494	12,9229	19,5762	16,4728	14,7688	19,9503	13,3545	15,1362	19,778	7,93307
ШГф4	210,776	1,0997	71,2931	16,0651	21,6961	18,6404	16,382	21,7733	16,7124	20,5852	18,1634	9,00343
ШГф3	7,45353	0	12,3736	1,90276	5,53351	3,88125	3,08061	5,74347	2,10549	3,43087	4,84358	1,53885
ШГф5	289,181	0	72,177	20,0908	22,0529	20,6631	19,1884	21,4518	20,7068	20,5852	20,3834	12,3525
ШГф4	10,3046	0	12,2896	3,43087	4,64177	3,98216	3,62219	4,81428	3,83471	3,63269	4,84358	2,12748
ШГф4	16,0068	0	17,1426	4,41097	6,2563	5,13206	4,51447	6,31078	4,58298	6,45811	4,64177	3,17255
ШГф4	15,3144	0	15,2321	4,23814	5,44903	4,80262	4,41575	5,69911	4,50057	4,43995	5,65085	2,61665
ШГф5	599,5	5,33559	124,515	26,7396	31,6136	29,6064	27,628	31,8113	26,8743	28,4561	29,8688	15,5525
-	0,692405	0	3,47506	0,772981	1,17661	0,973913	0,938934	1,35951	0,826764	1,2109	1,2109	0,571812
-	0,610945	0	2,96138	0,551372	1,10274	0,845083	0,881975	1,33463	0,768221	1,00908	1,00908	0,605448
ШГф3	80,156	0	53,9702	10,4944	19,2961	15,0403	10,1024	18,9648	9,85628	10,6962	17,7598	4,31711

Продовження табл. Ж.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ШГф4	370,151	0,162919	88,8167	20,8671	25,3809	23,3196	21,7092	25,2299	21,7117	22,6034	23,4107	12,7368
ШГф4	99,1768	1,99576	49,7178	11,3282	14,8923	12,8576	11,2373	15,0729	11,9558	14,3289	12,5126	5,78143
ШГф4	210,328	10,7526	89,6322	16,3519	21,1907	18,9497	16,3645	21,4397	17,7318	18,1634	21,3925	6,47315
ШГф4	302,622	4,60246	118,727	20,6368	26,8415	23,8308	19,6293	27,2722	19,3425	20,9889	27,0433	7,27909
ШГф4	683,404	11,1192	166,222	30,8261	34,4515	32,5177	29,4981	34,9491	31,6197	32,6942	31,8869	13,3845
ШГф4	178,722	34,0908	86,9445	15,0835	19,1952	18,0281	15,085	19,4086	15,1761	18,1634	19,3743	5,94341
ШГф3	3,95078	0	9,49287	1,00908	4,03632	2,90734	2,24283	4,24635	1,22919	1,2109	4,23814	0,932198
ШГф3	151,596	0	54,3943	12,7699	19,8672	15,9728	13,8931	20,1465	12,3579	13,118	18,5671	7,74391
ШГф4	883,101	8,51251	167,31	33,9523	39,1523	36,9616	33,5321	37,4644	34,2599	35,3178	39,3541	15,8543
ШГф3	20,039	0	24,4312	5,24722	7,18762	6,19698	5,05118	7,28008	5,98299	6,2563	5,44903	2,30915
ШГф4	14,6627	0	14,6291	3,89919	5,23079	4,58277	4,32078	5,41635	4,2565	4,23814	5,24722	2,79438
ШГф3	178,03	0	77,8023	15,139	24,1773	19,2705	15,0557	23,9071	15,33	17,1544	21,7961	6,12596
ШГф4	198,842	5,2134	88,2835	18,8456	21,1907	19,7867	15,9114	19,9665	20,2832	21,3925	20,5852	6,48201
ШГф4	120,356	0	50,3408	13,1228	14,5355	13,912	12,3791	14,6688	14,006	14,1271	13,7235	6,85478
ШГф3	97,5069	0	60,5809	11,9071	17,8583	15,268	11,1422	17,3428	9,77663	12,109	16,5489	5,19513
-	0,692405	0	3,10626	0,605448	1,00908	0,857394	0,938934	1,21784	0,822178	1,2109	0,807264	0,857718
ШГф3	8,34959	0	13,0708	1,81634	5,65085	4,0314	3,26053	5,90478	2,26855	5,85266	2,01816	4,13723
ШГф4	175,749	0	65,873	15,1284	18,7177	17,138	14,9589	18,9826	15,8757	16,5489	17,7598	8,37342
ШГф4	131,313	0,692405	53,3479	8,8799	17,8293	15,0208	12,9303	18,2396	9,51022	9,08172	17,9616	6,50655
ШГф4	572,293	8,10521	133,799	27,6488	34,3777	30,8306	26,9938	32,4822	27,7815	32,2906	27,8506	12,7735
-	0,651675	0	3,11067	0,403632	1,2109	0,857394	0,9109	1,41048	0,641456	1,41271	0,605448	1,07635
-	1,38481	0	4,34615	0,974797	1,62708	1,30907	1,32785	1,81764	1,16865	1,61453	1,41271	0,980249
ШГф3	6,10945	0,162919	13,7656	2,42179	4,37669	3,69086	2,78905	4,28194	2,76208	2,62361	4,43995	1,08116
ШГф4	535,514	16,9028	119,331	23,8143	32,896	28,1884	26,112	32,8267	24,0981	24,0161	33,0978	12,3418
ШГф3	2,36232	0	6,72657	1,41271	2,62891	2,02982	1,7343	2,73881	1,6115	1,61453	2,42179	0,975444
ШГф3	90,2977	3,86932	64,3242	10,4944	16,3471	13,5631	10,7224	16,1498	10,317	10,6962	16,5489	3,92479
ШГф3	107,771	6,76113	81,2026	11,8472	18,5671	15,9845	11,714	18,4213	11,9444	13,9253	18,7689	3,81432
-	1,14043	0	3,86472	0,807264	1,25048	1,07482	1,20501	1,44109	1,05487	1,41271	1,00908	1,13017
ШГф3	3,33984	0	7,42022	1,27752	3,00551	2,26286	2,06214	3,20144	1,47622	2,82542	2,01816	1,50445
ШГф4	5,05048	0	8,72739	2,21998	3,02724	2,67639	2,53584	3,18821	2,544	2,42179	3,22906	1,56407
ШГф4	114,165	1,0997	53,0022	13,2455	15,6726	14,2943	12,0565	14,7363	13,6211	15,338	13,7235	7,25244
-	1,05897	0	3,80836	0,807264	1,41271	1,12978	1,16117	1,53009	1,02956	1,00908	1,61453	0,655902

Продовження табл. Ж.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ШГф5	12,3818	0	12,7868	3,8345	4,38393	4,12121	3,97052	4,20067	4,11222	4,03632	4,03632	3,0676
ШГф4	293,376	0,610945	75,8852	18,1933	22,752	20,3847	19,3271	22,9474	18,5205	19,1725	21,5943	11,4463
ШГф5	780,177	4,521	117,971	30,8778	34,1416	32,5813	31,5175	33,8506	31,1771	31,0797	33,9051	18,9499
ШГф5	50,5456	0	26,5748	8,07264	8,58585	8,322	8,02226	8,43257	8,19482	8,27446	8,47627	5,96318
ШГф4	698,962	27,7777	182,731	29,8688	39,1523	33,8732	29,832	39,3665	30,081	39,3541	30,0706	11,7006
ШГф5	30,6695	0	20,2599	5,93714	6,83082	6,39067	6,24897	6,9937	6,17894	6,2563	6,86174	4,34193
-	1,46627	0	4,51305	1,00184	1,65411	1,36403	1,36635	1,87224	1,20766	1,61453	1,41271	0,908172
ШГф4	432,427	3,7064	97,1813	22,4421	27,1683	24,9777	23,4645	27,7396	22,8711	24,4197	26,2361	12,9077
ШГф4	59,7912	0	43,5777	9,61472	11,1066	10,5083	8,72517	11,4957	10,0487	10,2926	11,3017	3,52697
ШГф3	48,9978	0	47,9544	7,03458	14,3212	11,3495	7,89848	14,3198	8,14204	10,2926	13,118	2,61059
-	2,56597	0	5,73754	1,58024	1,81634	1,71149	1,80751	2,05386	1,80426	2,01816	1,81634	1,41271
ШГф4	223,932	0	57,6477	14,9411	20,534	17,693	16,8855	20,7226	15,0285	15,9435	19,3743	11,439
ШГф4	583,534	46,0246	167,015	29,9146	32,8766	30,8948	27,2576	32,7024	31,0228	30,676	30,676	9,54263
ШГф4	287,755	16,3326	112,189	19,3743	24,5486	21,8652	19,1411	25,0313	19,7905	19,5762	23,6125	7,4262
-	2,28086	0	5,46023	1,41271	1,90276	1,63191	1,70414	2,04258	1,59731	1,61453	1,81634	1,25574
ШГф4	743,48	11,2414	163,921	30,9772	36,5287	34,7338	30,7673	36,6319	31,2592	35,3178	36,7305	12,0785
ШГф4	8,18667	0	11,5952	2,7839	4,3569	3,67404	3,22856	4,54906	2,86037	3,43087	4,23814	1,93167
ШГф3	1,9143	0	6,83968	0,605448	3,22906	2,13403	1,5612	3,42967	0,834519	0,807264	3,43087	0,557962
Середнє значення	209,6826	3,266014	62,47401	12,4578	16,63608	14,69236	12,73399	16,68428	12,77114	14,43573	14,97979	6,421572
Стандартне відхилення	264,6609	8,402046	56,4252	10,63513	12,65663	11,55487	10,25964	12,54656	10,6859	11,56128	12,00242	4,827578
мінімальне значення	0,529486	0	2,87451	0,403632	1,00908	0,799135	0,821074	1,21365	0,616806	0,605448	0,605448	0,381208
максимальне значення	1458,53	56,4514	260,931	41,8014	51,025	47,1874	43,0936	51,0544	42,5997	49,8486	46,014	19,9883
Довірчий інтервал	33,48361	1,062986	7,138642	1,345504	1,601255	1,461866	1,298	1,58733	1,351928	1,462677	1,518487	0,610762
Коефіцієнт варіації	126,2198	257,2569	90,31787	85,36919	76,07937	78,64542	80,56896	75,19988	83,67225	80,08798	80,12405	75,17752