Міністерство освіти і науки України
Вінницький національний технічний університет

В. І. Савуляк, О. Б. Янченко

ЕКОНОМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИСОКОМІЦНИХ ГРАФІТИЗОВАНИХ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА

Монографія

Вінниця
ВНТУ
2014

УДК 669.162.14 + 669.132
ББК 34.323
С13

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 8 від 27.03.2014 р.)

Рецензенти:

В. А. Матвійчук, доктор технічних наук, професор

І. О. Сивак, доктор технічних наук, професор

Савуляк, В. І.

С13 Економічні технології високоміцних графітизованих сплавів заліза : монографія / В. І. Савуляк, О. Б. Янченко. – Вінниця : ВНТУ, 2014. – 160 с.

ISBN 978-966-641-598-4

В монографії викладено основні підходи до розв'язання проблеми одержання високоміцних чавунів триботехнічного призначення без використання дорогих та дефіцитних присадок. Значну увагу також приділено економії енергетичних ресурсів за рахунок розробки та впровадження нових процесів термічної обробки матриці чавунів на бейніт.

Монографія призначена для широкого кола інженерно-технічних працівників, науковців та студентів.

УДК 669.162.14 + 669.132
ББК 34.323

ISBN 978-966-641-598-4 © В. Савуляк, О. Янченко, 2014

Пам'яті людини, вченого та вчителя

доктора технічних та доктора хімічних наук, професора

АНДРІЯ ОЛЕКСАНДРОВИЧА ЖУКОВА

15.09.1928 р. – 04.11.2002 р.

Під керівництвом А. О. Жукова виконано та захищено 7 докторських і 25 кандидатських дисертацій. Науковий спадок складає більше 700 наукових робіт, з них більше 40 робіт надрукованих за кордоном, 10 книг та довідників, 12 брошур та 60 авторських свідоцтв і патентів на винахід.

За наукові досягнення А. О. Жуков удостоєний двох премій Д. К. Чернова, премії Соболенського, премії Міністерства вищих навчальних закладів України та медалі ВДНГ.

А. О. Жуков був членом ливарних секцій НТО Машпром, членом бюро міжнародного комітету технічних асоціацій ливарників (Цюріх), членом редколегії журналу «Ливарне виробництво» та міжнародного журналу «Cast Metals».

Світлу пам'ять про Андрія Олександровича Жукова та творче відношення до його великого наукового спадку зберігають його багаточисленні учні та соратники.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень та скорочень..... 6
Вступ..... 7
РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА З ДРІБНОЗЕРНИСТИМ КОМПАКТНИМ ГРАФІТОМ …….... 12
1.1 Фактори впливу на кінетику графітизації високовуглецевих сплавів заліза та на морфологію включень графітної фази……..... 12
1.2 Фактори впливу на механічні, технологічні та експлуатаційні властивості високовуглецевих сплавів заліза із дрібнозернистими компактними включеннями графіту..... 18
1.3 Підвищення фізико-механічних властивостей високовуглецевих сплавів заліза з дрібнозернистим компактним графітом гартуванням на бейніт……... 22
1.3.1 Наукове обґрунтування доцільності використання бейнітного гартування при виробництві Fe–C-сплавів з компактним графітом…. 22
1.3.2 Розвиток теорії бейнітного перетворення……..…… 24
1.4 Лита графітизована сталь – перспективний матеріал трибо-технічного призначення……..... 27
1.4.1 Вибір оптимального хімічного складу…… 28
1.4.2 Термообробка……. 34
РОЗДІЛ 2 ТЕРМОДИНАМІКА ГРАФІТИЗАЦІЇ ТА ГРАФІТИЗУВАЛЬНОГО ВІДПАЛУ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ДРІБНОЗЕРНИСТОГО КОМПАКТНОГО ГРАФІТУ..... 37
2.1 Термодинамічні фактори процесу графітизації високовуглецевих сплавів для формування дрібнозернистого компактного графіту.. 37
2.2 Гетерогенне зародження графіту у високовуглецевих сплавах..... 50
2.3 Активність, дезактивація і реактивація неметалічних включень, як центрів графітизації у високовуглецевих сплавах……..... 63
РОЗДІЛ 3 ТЕХНОЛОГІЧНО СТАБІЛЬНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА АНТИФРИКЦІЙНИХ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ З ДРІБНОЗЕРНИСТИМ КОМПАКТНИМ ГРАФІТОМ……. 72
3.1 Оптимальні склади антифрикційних залізовуглецевих сплавів з дрібнозернистим компактним графом……..... 72
3.2 Оптимальний склад графітизованої сталі та економні режими бейнітного гартування……..... 77

3.2.1 Графітизація литої сталі в процесі контрольованого охолодження виливків у ливарній формі……... 83
3.2.2 Зностійкість і оброблюваність різанням…….....…. 84
3.2.3 Теоретичні та експериментальні дані і передумови……. 84
РОЗДІЛ 4 МЕТОДИКА, МАТЕРІАЛИ ТА УСТАТКУВАННЯ…..... 88
4.1 Виплавка високосірчистих чавунів……..... 88
4.2 Проведення експериментальних робіт і добір проб……..... 88
4.3 Одержання феросірки та розробка методу легування чавуну сіркою і міддю при індукційному плавленні……..... 91
РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ГРАФІТИЗУВАЛЬНОГО ВІДПАЛУ ЧАВУНІВ ТИПУ ЧДКГ…….....…. 93
5.1 Виплавляння і термічна обробка високовуглецевих сплавів заліза з дрібнозернистим компактним графітом, відлитих у кокіль 93
5.2 Виплавляння і термічна обробка високовуглецевих сплавів заліза з дрібнозернистим компактним графітом, відлитих у піщано-глинисту форму .....……..... 108
5.3 Виплавляння і термічна обробка чавуну з дрібнозернистим компактним графітом для заготовок поршневих кілець…….....… 113
5.4 Аналіз технологічного процесу виробництва литої арматури на Харцизському заводі «Армлит»……... 119
РОЗДІЛ 6 БЕЙНІТНЕ ГАРТУВАННЯ ЧАВУНІВ ІЗ ДРІБНОЗЕРНИСТИМ КОМПАКТНИМ ГРАФІТОМ ТА ГРАФІТИЗОВАНИХ СТАЛЕЙ …….. 124
6.1 Витримка деталей у рідкому цинку……... 128
6.2 Витримка у воді..…… 129
6.3 Експериментальні дослідження графітизації чавунів та сталей і їх бейнітного гартування……..……..…… 130
6.3.1 Відбіл чавунів та графітизувальний відпал на дрібнозернистий компактний графіт……..…..…… 130
6.3.2 Дослідження графітизованої сталі……...……...…… 132
6.4 Легування висококремнистої сталі сіркою і міддю…..... 133
6.5 Гаряча вибивка чавунних і сталевих виливків та самовідпал…… 134
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ……...……... 136
ЛІТЕРАТУРА…….. 138
ДОДАТОК А…… 157

ПЕРЕІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ADI – austempered ductice iron – аустемпований високоміцний чавун;

ВЧ – високоміцний чавун;

ПКЧ – перлітний ковкий чавун;

ПНТО – попередня низькотемпературна обробка;

КЧ – ковкий чавун;

ЛГС – лита графітизована сталь;

РЗМ – рідкоземельні метали;

СЧ – сірий чавун;

ЧВГ- чавун з вермикулярним графітом;

ЧДКГ – чавун з дрібнозернистим компактним графітом;

ФКЧ – феритний ковкий чавун;

н. в. – неметалічні включення;

к.т.р. – коефіцієнт термічного розширення;

σ – напруження;

δ – видовження.

ВСТУП

Науково-технічний процес у машинобудуванні нерозривно пов'язаний зі створенням нових та удосконалюванням відомих конструкційних матеріалів. Найбільш широке застосування з конструкційних матеріалів у машинобудуванні, а також і в низці інших галузей господарства знаходять чорні метали — сталі та чавуни.

У найближче десятиліття, а швидше за все і на більш тривалому проміжку часу, чавун збереже провідне положення серед ливарних конструкційних матеріалів. Особливо зростає виробництво виробів з високоміцних чавунів. За даними міжнародної організації ISSM світове виробництво литва з високоміцного чавуну різних марок складає більше 40 млн. тонн на рік та прогнозується щорічне збільшення на 1 млн тонн.

Проблемою у забезпеченні таких обсягів литва є дефіцит модифікаторів, їх висока вартість, а також висока енергоємність процесів і їх технологічна нестабільність. Тому постає завдання щодо розробки матеріалознавчих та технологічних основ отримання чавунів достатньо високої міцності із певним запасом пластичності, незначною чутливістю до коливань хімічного складу шихти, компактною формою графіту без модифікування магнієм та іншими дефіцитними присадками.

Між сірими чавунами з пластинчастим графітом (СЧ) та високоміцними чавунами з кулястим графітом (ВЧ) лежить область сплавів із проміжними властивостями. Її певним чином представляють чавуни з вермикулярним графітом (ЧВГ). Одержання чавунів з вермикулярним графітом у даний час відноситься до одного з найменш стабільних технологічних процесів.

Професором Жуковим А. О. протягом багатьох років розроблялися матеріалознавчі та технологічні основи одержання чавунів середньої міцності, що мають одночасно ще і деяку пластичність, яка значно підвищує тріщиностійкість та покращує інші відповідні властивості сплавів. При цьому конструкційні сплави можуть мати переважно феритну структуру металевої матриці (тоді відносне подовження може досягти 3...5 % та вище), а антифрикційні і знос-

тійкі сплави – переважно перлітну. Дуже перспективні чавуни з бейнітною матрицею. Ці чавуни містять дрібнозернисту графітну фазу компактної форми і тому запропоновано назвати їх чавунами з дрібнодисперсним компактним графітом (ЧДКГ).

Одержання чавунів з компактною формою графіту та їхнє впровадження в машинобудування має низку переваг стосовно ЧВГ:

– менша чутливість до коливань хімічного складу шихти;

– одержання компактної форми графіту без модифікування магнієм та іншими сфероїдизувальними присадками.

Запропонований новий конструкційний матеріал нагадує ковкий чавун, але відрізняється підвищеним вмістом графітних включень у структурі у вигляді численних і досить компактних включень, що забезпечують високі антифрикційні, протизадирні властивості металу, гарну оброблюваність різанням, а у визначених умовах і підвищену зносостійкість деталей машин.

Чавун – це сплав заліза з вуглецем, що додатково містить низку елементів. Серед них: кремній, сірка та фосфор є металоїдами. Сірка та фосфор часто розглядаються винятково як шкідливі домішки. Стосовно до сталей така точка зору виправдана (за винятком автоматних сталей, легованих сіркою та фосфором). Стосовно до чавунів така точка зору далеко не виправдана. Так, наприклад, фосфор часто відіграє позитивну роль як інгредієнт чавунів, і цьому присвячена досить велика кількість досліджень та дисертаційних робіт. Щодо впливу сірки в матеріалознавців немає єдиної точки зору. Разом з тим у низці робіт показано, що підвищення вмісту сірки в чавуні інколи є доцільним. Вона дозволяє заощаджувати метал, застосовувати сірчистий кокс при вагранковій плавці та інші недефіцитні і дешеві матеріали.

Розгляд питання впливу сірки на процеси графітизації при затвердінні та графітизувальному відпалі дозволило зробити узагальнені висновки відносно одержання проміжного за своїми властивостями чавуну з дрібнозернистим компактним графітом.

Крім того, вперше розглянуто питання про бейнітне гартування чавунів із дрібнодисперсною компактною формою графіту, що дозволяє досягати певного додаткового ефекту.

Можливість бейнітного гартування обумовлена тим, що ЧДКГ містить значно більше кремнію, ніж звичайний ковкий чавун. При вмісті в чавунах кремнію вище 2 % вони отримують достатню прогартовуваність для використання бейнітного гартування.

Чавуни з підвищеним вмістом кремнію мають, як правило, знижену холодостійкість. Однак після гартування на бейнітну структуру, такий метал, за рахунок підвищеного вмісту аустеніту, отримує підвищену холодостійкість.

Також розглянуто процес отримання литої графітизованої сталі (ЛГС). Це обумовлено таким:

– при неможливості відбілу Fe–C–Si сплавів сіркою, вісмутом чи телуром, або їх сполуками (з метою одержання дрібнодисперсного компактного графіту відпалу), у нас зберігається такий потужний важіль регулювання структуроутворення, як зменшення вмісту вуглецю в металі. Теорія і практика цього питання розроблена професором А. О. Жуковим в [1] та ін.;

– зменшення вмісту вуглецю в графітизованих сплавах сприяє підвищенню їх міцності і пластичності;

– поширенню низьковуглецевих чавунів та графітизованої сталі в промисловості перешкоджала неможливість їх виплавки у вагранках. В даний час поширення електроплавки знімає ці бар’єри та дозволяє йти на додатковий перегрів розплаву у печі на 20…50 °С без великих додаткових витрат енергії і часу;

– значне подорожчання магнію та його лігатур, а також РЗМ, фактично ставить одержання ВЧ на заводах на межу рентабельності виробництва. Настав час часткової заміни ВЧ сталлю ЛГС [2, 3].

Оригінальним у цій роботі є легування ЛГС сіркою, а також сфероїдизуюче модифікування ЛГС силікокальцієм [1, 4]. Важливе значення має і бейнітне гартування ЛГС та ЧДКГ.

Графітизована сталь, як єдина справді антифрикційна сталь серед величезної кількості її марок, пройшла через зеніт інтересу до неї у довоєнні та повоєнні роки і тепер представлена у СНД прак-

тично лише у науково-дослідницьких та впроваджувальних роботах шкіл професорів В. М. Жураковського та І. П. Волчка.

Аустемпування чавунів, у тому числі високоміцних, у СНД практично відсутнє. Бейнітне гартування тракторних колінвалів на Харківському моторобудівному заводі протрималося декілька десятків років і припинило своє існування. Бейнітне гартування чавунних колінвалів на Ризькому дизелебудівному заводі географічно перемістилися у «ближнє зарубіжжя». Україна не приділяє достатньої уваги проблемам по ADI (austempered ductice iron - аустемпованному високоміцному чавуну). Разом з тим ці три напрямки тісно пов'язані між собою й у взаємодії між ними можна знайти ключ до вирішення всіх трьох проблем у комплексі. Ідеологія такого «синтезу» напрямків така.

1. Однією з причин затримки у розвитку виробництва ЧДКГ і графітизованої сталі є переможний хід по земній кулі (за винятком СНД) технологій високоміцного чавуну з кулястим та вермикулярним графітом (ВЧ та ЧВГ). Правда, використання високоміцного чавуну для деталей у північному виконанні гальмувалася зниженою холодостійкістю (яка є наслідком підвищеного вмісту кремнію у ВЧ).

2. Коли було доведено, що в аустемпованих чавунах кремній сприяє стабілізації аустеніту і сприяє утворенню «аусферит» – дуже міцної, удароміцної та холодостійкої структури, фактор підвищеного вмісту кремнію, як нібито завжди несприятливий, відпав. Навпаки, у зв'язку з розвитком теорії і практики аустемпування, можна вести мову не про зниження вмісту кремнію у графітизованій сталі (в деталях «у північному виконанні»), а про підвищення цього вмісту (аж до 3 %).

3. Класичний ковкий чавун через порівняно невисокий вміст кремнію (0,8…1,5 % за масою) погано аустемпується через недостатнє прогартовування. Підвищити вміст кремнію у КЧ стало можливим за рахунок легування чавуну сіркою і мікролегування вісмутом та телуром, або їх сполукою Bi_2Te_3. При цьому істотно подрібнюється графітна фаза. Аустемпований ЧДКГ із підвищеним вмістом кремнію має високі механічні властивості.

4. Досягнутий великий прогрес у теорії і практиці аустемпування. Принципово нові процеси аустемпування – гартування з меж критичного інтервалу, витримування у рідкому цинку (чи розплавах цинк-алюміній), витримування у холодній, а потім у киплячій воді з подальшим проведенням ізотермічного розпаду переохолодженого аустеніту у звичайних печах з повітряною атмосферою.

У монографії розглядаються:

– термодинамічні розрахунки впливу сірки на активність вуглецю в сплавах Fe–C–S;

– роль сірки як елемента-акцептора валентних електронів на схильність високовуглецевих сплавів до графітизації;

– роль сульфідних фаз у чавуні як активних неметалічних включень у відношенні нуклеації графітної фази;

– теорія технологічних стабільних процесів, що складаються з технологічно менш стабільних ланок, розділених «буферними» інтервалами, що амортизують коливання їхніх параметрів;

– деякі питання теорії бейнітного гартування чавунів;

– експериментальні дослідження властивостей високосірчистих чавунів із дрібнозернистим компактним графітом;

– дослідження чавунів із дрібнозернистим компактним та пластинчастим графітом, що піддаються загартуванню на бейніт за новими технологіями;

– роботи з перенесення отриманих результатів у область графітизованих сталей ;

– визначення антифрикційних властивостей ЧДКГ і ЛГС.

РОЗДІЛ 1 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ВИСОКОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА З ДРІБНОЗЕРНИСТИМ КОМПАКТНИМ ГРАФІТОМ

1.1 Фактори впливу на кінетику графітизації високовуглецевих сплавів заліза та на морфологію включень графітної фази

Високовуглецеві сплави, у яких вуглець чи його частина кристалізується у формі графіту, знайшли широке застосування в усіх галузях виробництва.

На практиці одержання ковкого чавуну поєднується зі значними технологічними складнощами, трудомісткістю та енергоємністю, що зумовлено необхідністю тривалого відпалу. У зв'язку з цим і виникла задача: – прискорити відпал шляхом керування процесами графітизації за рахунок зміни хімічного складу чавуну, модифікування, використовуючи як термодинамічні, так і кінетичні фактори та інші важелі керування формоутворенням графіту [5].

Ідея створення сплаву, проміжного між звичайним ковким чавуном та високоміцним з кулястим графітом з'явилася давно.

Розроблені та впроваджені у виробництво сплави [6, 7]. Ці сплави у литому стані мають структуру білого (чи половинчатого чавуну, але з дрібними глобулями графіту і з ледебуритною матрицею), тому від виливків легко відбиваються живильники тощо.

Потім короткий графітизувальний відпал трансформує структуру металу – ледебуритний цементит зникає, перетворюється у аустеніт та графіт. Внаслідок вмісту у металі магнію графіт отримує кулясту форму, випадаючи на численних зародках, що завжди присутні у великій кількості у сплавах з підвищеним вмістом кремнію, або нашаровуючись на дрібних глобулях.

Отже, відбілювальний вплив магнію на структуру чавуну з негативного фактора перетворюється у фактор позитивний. У нашій роботі така роль магнію перенесена на сірку, що, як і магній, спочатку сприяє відбілюванню виливків, а потім, як і магній, не перешкоджає росту графітної фази під час першої стадії графітизувального відпалу

в кулястій формі (у сплавах Jamabex та Jamag) чи в компактній формі (у сірчистих вибілених чавунах, які розглядаються).

Розбіжність починається при проведенні другої стадії графітизувального відпалу. У сплавах Jamabex і Jamag магній не подовжує цю стадію, і тому ці сплави звичайно мають в'язку феритну матрицю. У сірчистих ЧДКГ сірка гальмує другу стадію графітизації. Тому її доцільно застосовувати у виливках з перлітною чи перлітно-феритною мікроструктурою металевої матриці. Це обмежує «ареал» використання ЧДКГ. Однак і ця ситуація має свої плюси, ЧКГ і ЧВГ можна замінити ЧДКГ тільки в обмеженій номенклатурі виливків триботехнічного призначення і тому чавунний брухт в Україні й інших країнах не буде збагачуватися сіркою.

Для металургів України ця проблема актуальна, тому що український кокс – високосірчистий (він містить до 3 % і більше сірки).

Сплави Jamabex і Jamag вимагають для виплавки підвищену чистоту шихтових матеріалів по сірці, у зв'язку з цим впровадження ЧДКГ на Україні перспективне. Результати досліджень ковкого чавуну з кулястим графітом (типу Jamabex і Jamag) наведені у роботі [8], у ній рекомендовано такі межі вмістів вуглецю і кремнію в цих сплавах: 2,8…3,2 % C та 1,9…2,1 % Si. У ЧДКГ вміст кремнію може бути збільшеним до 2,8 % (в окремих випадках навіть до 3,0 %), вміст же вуглецю може бути знижений до 2,0 % (зокрема з метою стабілізації відбілу в литому стані металу виливків) і нижче (тут ми переходимо в область графітизованих сталей, що ще більш перспективні, ніж ЧДКГ).

Вплив елементів Va і VIa підгруп таблиці Менделєєва на властивості чавуну, що кристалізується, у тому числі на його схильність до графітизації як при кристалізації виливків, так і у процесі його термообробки, має велике наукове та практичне значення.

Ще в роботах А. Мура було цілком виразно показано, що десульфатація сірого чавуну привела до зниження багатьох позитивних характеристик цього сплаву [9]. Так, виплавка на КАМАЗі низькосірчистого чавуну призвела до зменшення його придатності до інокулюючого модифікування [10]. На розчинність сірки у твердому залізі вміст

вуглецю практично не чинить ніякого впливу, а добавка сірки зменшує розчинність вуглецю у рідкому залізі [11].

Гіпотеза (потребує перевірки), про те, що деяка частина атомів вуглецю у цементиті може бути замінена сіркою [12], та це приводить до стабілізації цементиту. Отримані в роботі [13] експериментальні дані підтверджують гіпотезу відповідно до якої, у випадку низького відношення S : Mn, дифузія вуглецю до зростаючих включень графіту призводить до того, що вони стають розгалуженими. При підвищеному вмісті сірки в розчині (високе співвідношення S : Mn) цей поверхнево-активний елемент адсорбується на границях зерен і блоків, перекриваючи шляхи прискореної та нерівномірної доставки вуглецю до зародків графіту. У умовах рівномірного надходження вуглецю з усіх сторін графіт стає компактним.

Сірка у розплавленому залізі присутня у вигляді негативно заряджених іонів, а у чавунах також у вигляді «оторочки» на периферії графітоїдних комплексів. Сірка і її аналоги впливають на характер графітизації чавунних розплавів. Будучи поверхнево-активною, сірка адсорбується (за механізмом хемосорбції) на центрах графітизації і є регулятором масоперенесення вуглецю до центра графітизації [14].

При вмісті в звичайному сірому чавуні 0,1...0,2 % S шар адсорбованих атомів (іонів) сірки на зародках графіту гальмує масоперенесення вуглецю від центрів графітизації і тим самим перешкоджає розчиненню зародків графіту у розплаві. Ми тоді спостерігаємо явище тривалої консервації зародків. Попередження поверхнево активними елементами, зокрема сіркою, передчасного розчинення центрів графітизації у рідкому металі особливо важливе при інокуляційному модифікуванні сірого чавуну. Непрямим підтвердженням здатності консервувати зародки графіту поверхово-активними елементами може також слугувати і те, що у звичайному чавуні з низьким вмістом сірки (менше 0,05…0,03 %) графітизувальне модифікування чавуну не ефективне [15]. Для підвищення ефективності та продовження часу дії інокуляційних модифікатів застосовують технологічний варіант комплексної обробки розплаву графітизувальними та відбілювальними (поверхнево-активними) присадками [10, 16]. При високому вмісті сірки у рідкому чавуні (0,3 % і вище) масоперенесення вуглецю до

центра графітизації утруднений і розплав затвердіє білим [17], але законсервовані зародки графіту зберігаються, що пояснює схильність такого чавуну до графітизації під час відпалу [18, 19]. Практичне значення мають також чавуни з 0,5…1,0 % сірки, які мають високі триботехнічні властивості та є повноправними замінниками антифрикційних бронз та зносостійких чавунів [20, 21].

При розчиненні сірки властивості рідкого заліза змінюються, зокрема, сильно зменшується поверхневий натяг σ, особливо у високовуглецевих сплавів. Значне зменшення σ спостерігається при збільшенні вмісту сірки до 0,4 %, такий вплив пояснюється тим, що у розплаві заліза сірка є поверхово-активним елементом, її концентрація у поверхневому шарі (товщиною порядком декількох міжатомних відстаней) значно більша середньої концентрації [22].

Великий вплив на розчинність сірки робить наявність третього елемента. Згідно з [23] за впливом на розчинність сірки у розплаві заліза елементи можна розділити на три групи:

перша: елементи в яких спорідненість до сірки менша, ніж у заліза (Cu, Co, Ni, W), не впливають на розчинність сірки;

друга: вуглець, кремній і фосфор утворюють з залізом хімічні сполуки, у результаті чого зменшується розчинність сірки;

третя: елементи з великою спорідненістю до сірки (Ca, Zr, Ti, V, Cr, Mn), які утворюють більш стійкі сульфіди, ніж Fe та зменшують розчинність сірки у залізі.

Згідно з [24], формування та укрупнення сульфідів відбувається у твердому металі у процесі його охолодження, винятковими є випадки, коли спостерігається значна міждендритна ліквація сірки та марганцю, а також виділення сульфідів у результаті адсорбції сірки на поверхні оксидних фаз. Ця думка спростовується у роботах М. Хіллета та Я. Н. Маліночки [22], які показали, що у чавунах, а також у більшості сталей, сульфіди виділяються або як надлишкова фаза на початковій стадії затвердіння (і тоді вони часто мають форму дендритів), або в складі подвійних та потрійних евтектик.

Вплив сірки на графітизацію чавуну залежить від складу та форми сульфідів. Коли вона у вигляді евтектики знаходиться у розчині, вона гальмує первинну графітизацію при затвердінні чавунів. Підвищення

стійкості карбіду заліза під впливом сірки очевидно пов’язане з тим, що карбід заліза у твердому стані при підвищених температурах здатний розчиняти невелику кількість сірки [25].

Стабілізуюча дія сірки використовується для одержання вибіленого чавуну. У кількості до 1,0 % вона порівняно добре розчинна в рідкому чавуні, але дуже погано у твердих γ- та α-фазах та майже не розчинна в цементиті нижче температури евтектики.

Тому під час кристалізації чавуну сірка випадає у вигляді сульфідів заліза та марганцю, практично перестає впливати на термодинаміку графітизації. На кінетику графітизації у твердому стані ці сульфіди (особливо типу MnS, FeS) можуть робити дуже істотний вплив [26].

Один з механізмів цього впливу може полягати у такому. Відомо, що між коефіцієнтами лінійного термічного розширення (к. т. р.) речовин та модулем пружності Юнга (Е) є певна кореляція [27]. Чим нижче Е, тим вище к.т.р. У сульфідів типу MnS та особливо типу FeS, модуль Е істотно нижчий, ніж у аустеніту або фериту. Отже, у них вищий к. т. р., аналогічна залежність існує між плавкістю та к. т. р. [28].

При охолодженні чавунних виливків сульфідні включення зменшуються у розмірах швидше, ніж металева матриця, вони відриваються місцями від неї. Сульфідні фази здатні робити зародкову дію на графіт, утворювати «щілини» між підкладкою та металом, сприяти виділенню у них графіту в умовах часткового вакууму. У звичайних же умовах виділення графіту в локальних мікрообсягах супроводжується, як правило, підвищенням тиску через низьку щільність графітної фази. Виникнення тиску завжди гальмує процес графітизації [29].

Автори [30] вважають, що колоїдний характер розчину чавуну відіграє виняткову роль у процесі зародкоутворення тому, що містить ідеальні підкладки для кристалізації графіту. При цьому вказується, що неметалічні включення в чавуні (окисли, сульфіди, нітриди тощо) не роблять ніякого впливу на процес зародкоутворення графіту. Виявлені скупчення окислів та графітних включень нібито не є серйозним доказом кристалізації графіту на ізоморфній підкладці.

Професор А. О. Жуков та д. т. н. Р. Л. Снєжной протягом десятиліть категорично заперечували «колоїдну» теорію будови рідкого ча-

вуну. Останній розглядався ними як однофазний, але різко неідеальний, іррегулярний розчин, що містить атомні угрупування (у тому числі і графітоїдного типу) та замутнений неметалічними включеннями, що відіграють дуже важливу роль у зародженні твердих фаз під час кристалізації.

В даний час існує велика кількість моделей компактної (кулястої та вермикулярної) графітизації, але жодна з них не може пояснити усі випадки графітизації, що спостерігаються на практиці. Це особливо помітно під час розгляду аномальних випадків графітизації у чавунах (без застосування сфероїдизуючих модифікаторів, зі вмістом сірки понад критичний рівень, а також ефекту перемодифікування) [31, 32].

Школи Б. Маринчека, К. Ортса та інших дослідників велику увагу приділяють гетерогенній нуклеації графіту в чавуні на нерозчинних домішках. Особливу увагу приділяють поверхнево-активним сульфідам типу MnS. Висока розчинність у металі (сульфідів типу FeS) викликає стабілізацію цементиту іонами сірки, що є акцепторами валентних електронів [33].

Активність нерозчинних домішок як підкладки залежить від їх розмірів та тензоактивних властивостей. У роботах [34, 35] встановлено, що при високому співвідношенні S/Mn = (0,8 … 1,2) забезпечується одержання своєрідного міцного чавуну з кулястим графітом та перлітною матрицею. Така структура утвориться через пригнічення сіркою другої стадії графітизації, ці чавуни мають високі властивості міцності: $\sigma_т$ = 700–800 МПа при δ = 6 %.

На думку авторів робіт [35, 36] сірка відноситься до елементів, які гальмують графітизацію та заважають виділенню графіту з розплаву за рахунок гальмування росту на ступенях гвинтових дислокацій зародків графіту.

Основну роль у процесі зародкоутворення графіту відіграють неметалічні включення [37], причому у рідкому чавуні відбувається їхня активація за рахунок комплексів графіту. Визначальним у процесі активації є «злипання» сторонньої частки та графітного комплексу. Аналізуючи характер впливу різних домішкових елементів на процес коагуляції графітних комплексів та умов їх «налипання» на неметалічні включення, автор роботи [37] розділяє їх на графітизувальні та не-

графітизувальні, що підтверджено значними експериментальними матеріалами.

Відповідно до досліджень [38], графіт кулястої форми кристалізується тоді, коли міжфазний натяг та міжфазна енергія базисної грані графіту у контакті з розплавом менша, ніж міжфазна енергія призматичної грані при одночасному високому поверхневому натягу чавуну. При розчиненні сірки у рідкому залізі виділяється значна кількість тепла $\Delta G = -132{,}1 + 0{,}0218T$ кДж/моль [39], що свідчить про виникнення великих сил зв'язку типу Fe.

Під час відпалювання чавуну при S/Mn ≥ 1 сірка дещо локалізується в графітній фазі, що обумовлює компактність включень графіту відпалу. При S/Mn ≤ 1 сірка зосереджується у сульфідних включеннях типу MnS, що практично не впливає на сфероїдизацію графіту відпалу [40…42]. Аналогічні висновки можуть бути зроблені з робіт [43…45].

Можна сказати, що можливою додатковою причиною кристалізації графіту на сульфідах є утворення мікропорожнин на границях розділу сульфід–матриця, як наслідок різних коефіцієнтів розширення сульфідів та матриці [46].

1.2 Фактори впливу на механічні, технологічні та експлуатаційні властивості високовуглецевих сплавів із дрібнозернистими компактними включеннями графіту

Чавуни є високотехнологічними залізовуглецевими сплавами, що обумовило їх широке поширення, у першу чергу, як конструкційного матеріалу.

Чавуни з дрібнозернистим компактним графітом займають проміжне положення між сірими та високоміцними чавунами. Пропонована технологія їх виробництва відрізняється стабільністю, що практично мало залежить від коливання складу шихти, умов плавки та інших параметрів.

Сірка в більшості випадків не погіршує ливарні властивості нових чавунів. Прийнято вважати, що зі збільшенням вмісту сірки у чавуні знижується його рідкотекучість та різко зростає схильність до утворення гарячих тріщин. Однак зниження рідкотекучості звичайних чавунів відбувається в результаті утворення у розплаві підвищеної кіль-

кості сульфідів марганцю. Підвищення вмісту сірки у низькомаргацевистих чавунах збільшує кількість евтектики [47], знижує температуру евтектики, зменшує в'язкість розплаву та, відповідно, поліпшується рідкотекучість (сірка у цьому випадку служить аналогом фосфору).

Схильність до утворення гарячих тріщин у сталі та чавуні, що зростає зі збільшенням вмісту сірки, обумовлена наявністю на міждендритних ділянках рідкої фази, що часто зберігається до низьких температур у результаті дендритної ліквації.

Разом з тим збільшення кількості евтектики при підвищеній концентрації сірки у досліджуваних чавунах сприяє заліковуванню несуцільностей, що можуть виникати під час затвердінні виливка. Сульфідна фаза розподілена однорідно, а не у вигляді прошарків і при цьому гарячеламкість зменшується. При кристалізації чавуну утвориться фаза зі зниженою щільністю – сульфіди, що зменшує лінійну та об'ємну усадку [48].

Визначальним фактором утворення графіту для чавуну будь-якого складу [49–51] є не співвідношення S/Mn чи Mn/S, а надлишок не зв'язаної з марганцем сірки, тобто вміст вільної сірки (ΔS), обрахований за формулою:

$$\Delta S = [S] - [Mn]/ 1{,}7. \qquad (1.1)$$

Критичні значення ΔS, коли весь графіт кристалізується в компактній формі, складає 0,08…0,10 %, у той час як відношення Mn/S коливається в широких межах від 0,75 до 1,13 %.

Висока відбілювальна здатність сірки [52], поряд зі сфероїдизацією графіту, створює умови для значного підвищення вуглецю та кремнію у складі ковкого чавуну без побоювання одержання пластинчастого графіту, а також для прискорення процесу графітизувального відпалу. За рахунок відбілювального впливу сірки, що підсилюється при литті у кокіль, вдалося підвищити вміст вуглецю до 3,5…3,7 %, а Si до 1,9…2,8 %, що забезпечило графітизацію чавуну при 1223 °К за 0,5…1,5 години.

Наявність сульфідної фази і сорбітоподібна форма перліту дозволили використовувати сірчистий чавун, що має гарні протизадирні та антифрикційні властивості, при виробництві поршневих кілець [53, 54]. Заготовки,

відлиті з чавуну з таким складом: 3,4 % C, 1,9 % Si, ≤ 0,3 % Mn, 0,4 % S відпалювались за 3 години при 1253 °К, отримуючи перлітну структуру з рівномірно розташованими включеннями графіту компактної форми [43].

Висока зносостійкість сірчистих чавунів знайшла застосування для виготовлення довідного інструменту [55, 56].

Встановлено, що сульфідна фаза співкристалізується з графітом [43,44]. У чавунах з високим вмістом Mn, сульфідна фаза складається тільки з твердого розчину (Mn, Fe)S на базі сполуки Mn. У чавунах з низьким вмістом Mn виявлені складні включення сульфідів, центральну частину яких займають кристали фази α-заліза. При повільному охолодженні сульфідна фаза кристалізується у вигляді довгих включень «евтектичних дендритів».

Останнім часом за кордоном відновлений інтерес до сірки, як легувального елемента у ковкому чавуні [57–60]. Досліджували вплив сірки і марганцю на кристалізацію та графітизацію ковкого чавуну. При 0,2…0,4 % S процес графітизації при затвердінні чавуну пригальмовується. У феритному ковкому чавуні необхідно обмежити вміст S до 0,1 % та Mn до 0,55 %. Наявність включень Mn, що служать підкладками для графітної фази чавуну, сприяє кристалізації чавуну з вкрапленнями сірого чавуну [57]. У роботах [58, 59] відзначається, що при введенні 0,015 % Al компактна форма графіту зберігається при надлишку S, що дорівнює 0,25…0,30 %. Дифузія атомів сірки до графітних включень вирівнює їх швидкість росту у різних напрямках. При недостачі надлишку сірки (близько 0,1…0,12 %), графітні включення за рахунок збільшення швидкості росту у напрямку цементиту, що розпадається, приймають неправильну форму.

Присадка FeS_2 при виплавці ковкого чавуну забезпечує одержання кулястого графіту при вмісті S > 0,30 % [60].

При вмісті сірки від 0,129 % до 0,533 % структура чавуну змінювалась від феритної (при 0,128 % S) до феритно-перлітної (при 0,233 % S) і перлітної (при 1,382 % та 0,533 %S). Ступінь сфероїдизації графіту підвищувалася з ростом надлишкового вмісту сірки. Механічні властивості змінилися у таких межах:

$\sigma_в$ = 351...501 МПа , НВ = 1300...2340 МПа , δ = 12,8...4,9 %.

Відбілювальний вплив сірки добре помітний і у сірих чавунах. Дослідження впливу вмісту сірки від 0,03 % до 0,61 % [18] на властивість СЧ15. При 0,15 % S у структурі чавуну з'являється ледебуритний цементит, а при 0,3 % S спостерігається 3…5 % вільного цементиту та міждендритний графіт. Причину відбілу автори роботи [18] бачать в утворенні потрійної легкоплавкої евтектики по границях зерен, що перешкоджає дифузії вуглецю. У роботі [61] так само встановлено, що при вмісті надлишкової сірки вище 0,1 % у структурі сірого чавуну з'являється міждендритний графіт і сітка карбідів на межах зерен. З ростом надлишкової сірки підвищується переохолодження залишкового розплаву в міжгіллях дендритів аустеніту та відбувається кристалізація карбідної евтектики.

З іншого боку, сірка сприяє графітизації чавуну під час модифікування. Японськими дослідниками встановлено [62, 63], що при введенні у чавун карбюризатора перед випуском і при підвищенні вмісту сірки у чавуні до 0,12 %, схильність такого чавуну до відбілювання значно знижується. Якщо графіт вводити задовго до випуску чавуну, то схильність до відбілювання не зменшується навіть при оптимальному вмісті сірки, це явище можна пояснити [63] зниженням інтенсивності розчинення часток графіту у процесі їхньої присадки у чавун із сіркою за рахунок виділення (адсорбції) сірки на поверхню графіту. У підсумку швидкість відведення вуглецю з часток у розплав падає та настає стабілізація процесів розчинення на дуже низькому рівні. При модифікуванні сірого чавуну [10] присадками FeSi, FeSiZr, FeSiBa тривалість ефекту модифікування різко зростає при наявності у розплаві до 0,12 % S, що автори позв'язують з дезактивацією процесу розчинення часток модифікатора, що вводиться, і зародків графітної фази за рахунок адсорбції на них сірки. За результатами робіт [60 – 63] можна зробити висновок: причина малої чутливості до модифікування FeSi та SiCa сірого чавуну, який виплавляється на КАМАЗі [64] полягає в тім, що чавун одержують основним дуплекс-процесом: дугова електропіч–дугова електропіч, з глибокою десульфатацією. У результаті під час модифікування чавуну спостерігається низька стійкість ефекту через неможливість стабілізації часток графіту, що тимчасово

випадають, киснево-сірчистими комплексами та швидким процесом їх розчинення внаслідок цього.

Проведені експериментальні роботи з дослідження чавунів з підвищеним вмістом сірки показують, що легування чавуну сіркою істотно підвищує довговічність та зностійкість деталей. У структурі чавуну з підвищеним вмістом сірки є включення комплексних сульфідів, що позитивно впливають на його антифрикційні властивості та зносостійкість. Крім того, зменшується коефіцієнт сухого тертя, підвищується швидкість припрацьовування [65]. Під впливом сірки включення вуглецю відпалу виходять дрібними, численними та компактними. Така структура сприяє утриманню уявного клина під час рідкого тертя не гірше, ніж у сірих чавунах та значно краще, ніж у високоміцному і звичайному ковкому чавунах. За такої дрібної структури метал зберігає задовільну пластичність та в'язкість, незважаючи на підвищений вміст сульфідної фази [66].

Встановили [67], що виливки з білого чавуну надходять на графітизувальний відпал із заздалегідь розвитими мікропорожнинами у формі «щілин» навколо сульфідних включень. Зі збільшенням вмісту сірки число подібних мікропорожнин відповідно зростає. Наявність цих порожнин біля включень істотно полегшує формування зародків, що надалі є підкладками для включень вуглецю відпалу.

З огляду на дефіцитність легувальних елементів (Cu, Ni, Mn, Cr), наявність значних запасів сірки в Україні, відносну простоту технології, високий вміст сірки в українському коксі, є реальна перспектива розвитку виробництва нового конструкційного матеріалу [68].

1.3 Підвищення механічних властивостей високовуглецевих сплавів з дрібнозернистим компактним графітом гартуванням на бейніт

1.3.1 Наукове обґрунтування доцільності використання бейнітного гартування при виробництві Fe–C-сплавів з компактним графітом

Графітизувальний відпал вибілених сплавів заліза на аустенітографітну структуру роблять при ~ 950…1000 ºС. А це саме збігаєть-

ся з температурою аустенізації їх перед аустемпуванням. Якщо замість охолодження на повітрі чи разом з піччю робити гартування в гарячому середовищі на бейніт (або з попереднім «замочуванням» у воді, не перетинаючи $M_н$ [71]), то ми заощаджуємо одну операцію (графітизувальний відпал з аустенізацією), що дає певний економічний ефект.

Порівняно довгий графітизувальний відпал (3…4 години) при надкритичних температурах викликає стабілізацію аустеніту стосовно перлітного розпаду у переохолодженому стані (тобто перша С-подібна крива на діаграмі ТТТ ізотермічного розпаду аустеніту зсувається вправо). Це пояснюється поступовим зникненням в аустеніті центрів його розпаду на перліт (чи ферит-перліт) у процесі витримки при 950…1000 °С.

Крім того, приблизно половина аустеніту виявляється «первинною» тому, що вона утворилася з ледебуритного цементиту, який розпався. «Первинний» аустеніт, що ніколи не піддавався перекристалізації, дуже стійкий до переохолодження та іноді навіть при порівняно повільному охолодженні він перетворюється у троостит і навіть у мартенсит.

Друга половина аустеніту виявляється збагаченою (приблизно у два рази) [72] кремнієм у результаті сегрегації цього елемента у ледебуритному аустеніті при первинній кристалізації білого чавуну. Таке легування цієї частини аустеніту також сприяє її стабілізації у переохолодженому стані стосовно перлітного (чи ферито-перлітного) розпаду. Таким чином, використовуючи зазначену властивість як «первинного», так і висококремнієвого аустеніту, можна заощаджувати легувальні елементи (наприклад, Mo, Cu, Ni, Mn) у ADI.

Іншою стороною технічної доцільності бейнітного гартування спочатку вибілених і потім відпалених Fe–C-сплавів, є проявлення у структурі бейніту специфічної неоднорідності – смугастості структури [71] («фантомна» будова ферито-бейнітних структур при ізотермічному гартуванні з міжкритичного інтервалу). Така неоднорідність з чергуванням твердих та м’яких зон, може бути корисною з погляду надання сплавам особливих триботехнічних властивостей, характерних для модульованих структур.

1.3.2 Розвиток теорії бейнітного перетворення

Класична теорія розглядає бейніт як дуже дисперсний евтектоїд з елементами голчастості, характерної для мартенситу (особливо у нижнього бейніту). Поява цієї голчастості звичайно пояснюється у макроскопічному плані у такий спосіб.

На рис. 1.1. показана схема діаграми стану сплавів Fe–C на ділянці кривих $M_н$ та $M_к$. На ній зображена фігуративна точка N аустеніту, переохолодженого при гартуванні до температури ізотермічної витримки T_i, більш високої, ніж $M_н$ (при заданому вмісті *n* вуглецю у γ-твердому розчині).

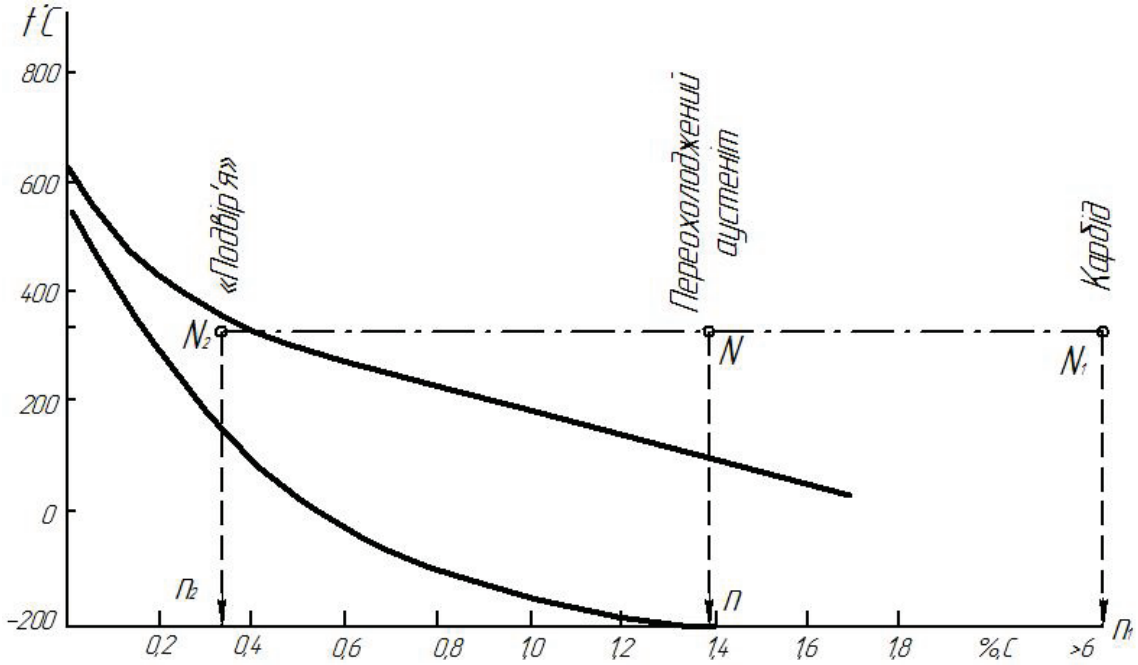


Рисунок 1.1 – Схема одного з механізмів проявлення голчастості у структурі нижнього бейніту (при наявності карбідотворних елементів у металі)

Поява першого дисперсного карбіду N_1 у системі викликає зниження вмісту вуглецю до n_2 на «подвір'ї кристалізації» N_2 цього карбіду. Через знижену швидкість дифузії елементів при порівняно низькій температурі T_i це «подвір'я» спочатку невелике і не схильне розсмоктуватися. Воно росте поступово, з ростом карбіду N_2.

Разом з тим, зневуглецьований аустеніт N_2 (у якого вуглець пішов на побудову карбіду N_2) попадає у середину інтервалу $M_н$–$M_к$ та у

ньому бездифузійно починає рости голка мартенситу. Але росте вона повільно, тому що не може вийти за межі «подвір'я», тобто у область, де $T_i > M_н$. Швидкість підростання голки незрівнянно нижча швидкості «вистрілювання» голок при звичайному мартенситному гартуванні (близько 4 км/с). Вона дорівнює швидкості розширення «подвір'я», тобто є функцією швидкості росту карбіду N_1, що залишається дуже дрібнозернистим через безліч зароджених карбідів і відсутність явища коалесценції.

1.3.2.1 Спінодальне передрозшарування переохолодженого аустеніту. Думка про те, що перед початком бейнітного перетворення аустеніт ще в однофазному стані виявляється вже «передрозшарованим», були висловлені Р. І. Ентіним, М. П. Арбузовим та ін. Але вони не пов'язували це явище з теорією спінодального розшарування.

Це було зроблено в роботі [29], де показано як зі зниженням температури на кривих концентраційної залежності вільної енергії G з'являється ділянка з від'ємною кривизною $\upsilon^2 G/\upsilon X^2_c<0$ у якій і розміщується спінодальний інтервал Ван-дер-Ваальса.

При температурах нижче 500 °С вуглецевий аустеніт з цієї причини починає безінкубаційно розшаровуватись на низьковуглецеві та високовуглецеві ділянки. Природно, що саме на низьковуглецевих ділянках γ-фази і випадає пересичений ферит голчастої будови.

Але ця теорія не закріпилася у науці, а також у монографії [73], яка значну увагу приділила теорії бейнітного гартування, подібний підхід не знайшов відображення.

Сучасні погляди, викладені в монографії [73], зводяться до основної тези: бейнітне перетворення може протікати без виділення карбідної фази. У цьому випадку пересичений аустеніт розпадається на два пересичених твердих розчини α та γ. Вуглець, що частково залишає α-розчин, (який, проте, залишається пересиченим), перенасичує γ-розчин, що, у результаті цього, дуже стабілізується. Такий безкарбідний бейніт Бєла Ковач запропонував називати «аусферитом» [74]. Сильно пересичений вуглецем аустеніт додає чавуну високу пластичність та ударну в'язкість (за умови досить високої компактності графітної фази), а також схильність до наклепу при деформуванні та зношуванні. Згодом при занадто тривалій ізотермічній витримці, як і з

пересиченого фериту, так і з пересиченого аустеніту починає випадати карбідна фаза (так звана друга стадія бейнітного перетворення), пластичність та в'язкість металу знижуються (тому ця фаза небажана в технології бейнітного гартування існує «вікно», у яке ця технологія повинна бути втиснута [75]).

При такій «ідеології» бейнітного перетворення особливого значення набуває легування чавунів «некарбідотворними» елементами (вірніше говорити «елементами, що не утворюють карбіди»), такими як Si, Cu, Ni, Al тощо. У цьому плані чавуни є ідеальними сплавами, тому що вміст кремнію навіть у звичайному («нелегованому») чавуні часто перевищує 2 %, а у високоміцному чавуні часто вищий 2,5 %. Таким чином, у чавуні типу ADI двічі відіграє позитивну роль: як елемент–графітизатор при затвердінні виливків, або при графітизуючому відпалі вибіленого металу, і як елемент «бейнітизатор» при аустемпуванні. У такий спосіб у металознавстві виник новий парадокс: феритоутворний елемент кремній підвищує вміст аустеніту в ADI до 30…40 % (іноді до 50 % і більше [75], якщо підсумовувати «не перетворений аустеніт» та «аустеніт перетворення»).

Як же протікає перша стадія бейнітного перетворення (в аусферит)? Шляхом виділення з переохолодженого аустеніту дисперсних голок (у нижньому бейніті і почасти у верхньому) чи пелюстків (у верхньому бейніті) пересиченого вуглецем його твердого розчину в α-залізі і відтискування в аустеніт надлишкової кількості вуглецю, що не помістився у ґратці пересиченого фериту. Чим більше насичення аустеніту вуглецем, тим кінетично більш стабільною стає γ-фаза (див. рис. 1.1).

Отже, на місці переохолодженого аустеніту утвориться два пересичених розчини – твердий α'-розчин (ферит) і більш м'який та в'язкий γ-розчин (аустеніт аусфериту). Такий ферит звичайно має голчасту мартенситоподібну будову.

Якщо об'єднати ці теорії, то ми можемо переконатись в існуванні двох різних аустенітів в бейнітних структурах. Дійсно, під час спінодального передрозшарування утворяться зони з високовуглецевим аустенітом γ' та зони з низьковуглецевим аустенітом, що перетворюється у аусферит, тобто у суміш фаз $\alpha' + \gamma''$, де γ''– аустеніт аусферитно-

го розпаду. Він теж пересичений вуглецем (але цього разу іншого походження – вуглецем, витиснутим з γ′-фази).

Може існувати і третій тип аустеніту, додатково не збагачений вуглецем. Це ті ділянки переохолодженого аустеніту, що розташовані на границях евтектичних колоній (зерен) та при цьому збагачені марганцем і збіднені кремнієм. У них тривалий час може зберігатися не перетворений аустеніт, що відрізняється від аустенітів γ′ і γ′′тим, що він не збагачений вуглецем, тому що у ньому спінодальне передрозшарування або не відбувається, або дуже уповільнене.

Роздільно оцінювати кількість кожного з різних аустенітів практично неможливо, тому кількісна рентгенографія дає лише їх суму.

Яка з теорій, зрештою, вірна? Очевидно, як це часто буває у житті, правда знаходиться десь між крайніми поглядами. Механізм завжди в той чи інший спосіб спрацьовує: спінодальне розшарування безінкубаційне, контролюється тільки дифузією (висхідною) та величиною її рушійних сил. При знижених температурах навіть справжні коефіцієнти дифузії виявляються зниженими та дифундує в основному лише один вуглець, ці механізми альтернативні в залежності від температури T_i, та від легувальних елементів (карбідотворних та некарбідотворних) і навіть можуть спостерігатися одночасно, конкурувати.

1.4 Лита графітизована сталь – перспективний матеріал триботехнічного призначення

У країнах СНД виробляється велика кількість виливків з литої сталі – значно більше, ніж в інших промислово розвинутих країнах. Лита вуглецева сталь має в цілому високу якість фізико-механічних властивостей, однак її ливарні властивості й оброблюваність різанням значно нижча, ніж у більшості чавунів [76, 77]. Відсутність графітної фази у ній не дозволяє використовувати її як антифрикційний матеріал [78]. Крім того, маловуглецева лита сталь не здатна піддаватися мартенситному гартуванню з метою підвищення її зностійкості, і у цьому відношенні вона дуже поступається значно зностійкішим чавунам, особливо перлітним [78] та, тим більше, бейнітним чи вибіленим.

Графітизована сталь займає проміжне положення між цими двома різними типами високовуглецевих сплавів. Серед сталей вона є (вна-

слідок наявності графіту) єдино дійсно антифрикційним сплавом (якщо вважати сталями залізографітні та залізо–графіт–сірчисті спечені сплави, що містять менше 2 % С).

Вона займає проміжне положення і за технологічними властивостями – ливарними, оброблюваності різанням, зварюваності тощо. Графітизована сталь може служити як конструкційним матеріалом, так і інструментальним сплавом (особливо для деформувального інструмента типу штампів листового штампування).

Вона займає проміжне положення і за такими найважливішими властивостями, як демпфірувальні [79], що, як відомо, є істотним чинником довговічності деталей машин [80].

Лита графітизована сталь є дуже універсальним матеріалом, комплекс властивостей якої можне варіювати в широких межах у залежності від обраних параметрів хімічного складу, модифікування розплавів, затвердіння в ливарній формі, термічної та хіміко-термічної обробок. Однак, незважаючи на це, вона знайшла лише дуже обмежене застосування у промисловості. У фундаментальній праці [81] переконливо показано, що причина цього парадоксу закладена не в її якихось нездоланних недоліках, а у малій вивченості її можливостей, та відсутності належної пропаганди цього матеріалу, особливо у останні роки (хоча кількість публікацій з цієї тематики досить велика). Недостатньо проаналізовані марки деформівних графітизованих сталей, що не знайшли широкого застосування через отримання графітною фазою рядкової структури під час гарячого деформування (прокатування, кування, штампування).

1.4.1 Вибір оптимального хімічного складу

Вміст вуглецю. Відповідно до опублікованих робіт він коливається в широких межах – від 1,9 % до 2 % і вище. У більшості робіт, особливо тих, котрі виконані В. М. Жураковским чи під його керівництвом, оптимум обмежений 1,1…1,4 %.

Зазначені вище межі вмісту вуглецю обґрунтовані в такий спосіб [81]. При вмісті вуглецю в перлітній графітизованій сталі нижчому 1,1 % вміст графіту стає меншим 0,3 % та сплав починає втрачати свої антифрикційні, а отже і зностійкі властивості (у феритній графітизо-

ваній сталі, що не містить евтектоїдного цементиту, кількість графіту істотно вища, але через низькі антифрикційні властивості фериту цей сплав не може бути рекомендований для широкого використання). При вмісті ж вуглецю понад 1,4 % не вдається організувати одержання графітизованої сталі без графітизувального відпалу (тобто за рахунок уповільненого охолодження виливків).

Вміст кремнію. При вмісті у заевтектоїдних сталях менше 0,6 % Si процес графітизації практично не відбувається (за винятком поодиноких випадків браку типу «чорного зламу» у вуглецевих інструментальних сталях серії «У»), або вимагає дуже тривалого відпалу. У результаті розробки технології одержання графітизованих виливків без відпалу, за рахунок уповільненого охолодження в ливарній формі, рекомендовано використовувати підвищений вміст кремнію у сталі в межах 1,6…2 %.

Таким чином, для графітизованих сталей багатоцільового призначення (у якості конструкційного, антифрикційного й інструментального матеріалу) рекомендується сталь марки 125С2. При цьому необхідно прагнути при роботі на верхній межі за вмістом вуглецю дотримуватися нижньої межі за вмістом кремнію, і навпаки. У подібних випадках часто видаються рекомендації з обмеження «зверху» та «знизу» суми вмістів Σ(C + Si), узятої в літературі з чавунного лиття [82]. Так, у роботі [82] для литої графітизованої сталі рекомендовані такі межі цієї суми:

$$2{,}8 \le \Sigma\,(\mathrm{C} + \mathrm{Si}) \le 3{,}2\ \%.$$

У роботі [83] показано, що для області графітизованих сталей ця сума не віддзеркалює досить точне поводження сплавів і їх термодинаміку, тому вона повинна бути замінена параметрами типу Σ(C + 2Si) чи навіть Σ(C + 3Si). Інакше кажучи, кремній, як елемент-графітизатор, діє сильніше вуглецю (як свого аналогу) у два чи в три рази. Виходячи з цього для сталі марки 125С2 запропонований такий інтервал варіювання суми C + *n*Si (при *n* = 3):

$$6{,}4 \le \Sigma\,(\mathrm{C} + 3\mathrm{Si}) \le 7{,}0\ \%,$$

а для сплаву марки 200С2:

$$5{,}6 \le \Sigma(\mathrm{C} + 2\mathrm{Si}) \le 6{,}4\ \%.$$

З наведених рекомендацій виявляється, що коефіцієнт *n* збільшується зі зниженням вмісту вуглецю в сплавах [83].

Вміст інших елементів. Сталь повинна містити збалансовану кількість марганцю і сірки, тому що сульфіди типу Mn, вірніше (Mn, Fe)S, на відмінність від евтектичних сульфідів заліза (Fe, Mn)S, чинять сильну зародкову дію на кристалізацію графіту. Так у роботі [81] оптимальний склад графітизованої сталі був запропонований таким: 1,31 % C; 1,79 % Si; 0,64 % Mn; 0,073 % S.

З урахуванням можливих коливань вмістів марганцю та сірки можна попередньо запропонувати такі їх межі:

$$0{,}5 \le \text{Mn} \le 0{,}8\ \%;\ 0{,}06 \le \text{S} \le 0{,}09\ \%.$$

У цих межах відношення Mn/S залишається досить високим для надання сульфідам компактної форми та запобігання евтектичних сульфідів типу FeS.

У роботі [81] показано, що модифікування сталі церієм та іншими РЗМ стає неефективним при низькому вмісті сірки, і тому доводиться разом із РЗМ додавати сірку у метал. У цьому відношенні графітизована сталь істотно відрізняється від неграфітизованих (якщо виключити сталі автоматні), у яких сірка практично завжди розглядається як шкідлива домішка.

Заслуговує на особливу увагу твердження в роботі [81], що у графітизованій сталі 90 % усіх сульфідів виявляються укладеними всередині графітних оболонок і тим самим перестають шкідливо впливати на металеву основу металу, створювати концентратори напружень з ефектом надрізування. Така морфологія графітно-сульфідних агрегатів є результатом обростання сульфідних включень вуглецем відпалу (чи надевтектоїдним графітом при графітизації виливків у процесі уповільненого охолодження), із усіх чи практично з усіх боків. Аналогічне явище спостерігається також і в інших графітизованих високовуглецевих сплавах [84, 85].

Також розглянуті перспективи використання ще більш високих меж вмісту сірки в графітизованих сталях спеціального призначення.

На відміну від сірки, фосфор небажаний у графітизованих сталях і його вміст варто обмежувати однією межею – верхньою. За попере-

німи даними аналізу опублікованих робіт та проведених досліджень він складає: $P \leq 0{,}06$ %.

Легування сталі. З численних джерел випливає, що легування графітизованих сталей хромом та іншими карбідоутворювальними елементами недоцільне, тому що він сповільнює процес графітизації. До 0,3 % Cr припустимо в сталях, які графітизуються в процесі повільного охолодження виливків [81], тобто без попереднього утворення цементиту та наступного його розпаду. До 0,2 % Cr припустимо у інших випадках, однак з метою максимального прискорення графітизувального відпалу та запобігання утворенню, так званих, «залишкових карбідів» бажано ще більше обмежити вміст хрому у металі, наприклад до 0,15 %, за рахунок ретельного добору шихтових матеріалів (дуже ефективним у цьому плані є використання у шихті металізованих котунів).

Рекомендації [52, 86] щодо сприятливого впливу хрому (в невеликих кількостях) на графітизацію сталі є помилковими. При відпалі відбувається нагромадження хрому в карбідній фазі та під час процесів її розпадання, у результаті чого утворяться згадані вище «залишкові карбіди», що практично не розкладаються [87, 88].

Графітизовану сталь можна успішно легувати нікелем – елементом, що підвищує її схильність до графітизації на першій стадії відпалу, але він перешкоджає графітизації на другій її стадії (тобто стабілізує перлітну структуру сплаву). При цьому збільшується прогартовуваність сталі під час гартування, у тому числі ізотермічного гартування на бейніт.

Мідь значно дешевша від нікелю та менш дефіцитна. Її позитивна роль, як замінника нікелю, доповнюється ще такими «побічними» (але дуже важливими) достоїнствами:

– знижує коефіцієнт тертя;

– поліпшує оброблюваність різанням;

– підвищує теплопровідність;

– підвищує зностійкість за рахунок явища «беззносності» (вибіркового переносу) Гаркунова–Крагельського;

– витісняється на поверхні розділу і на відкриті поверхні, зменшуючи схоплювання в парах тертя та задири.

На сьогоднішній день є ледве не єдиним макролегувальним елементом у графітизованій сталі, гідним уваги та подальшого вивчення [81]. Особливо перспективна мідь у поєднанні із сіркою у графітизованій сталі для отримання високих протизадирних властивостей.

Модифіковані сталі. Протягом останніх декількох десятиліть велика увага приділяється модифікуванню та мікролегуванню сталей. Це цілком відноситься і до графітизованої сталі [81].

Правда, все-таки виключити зі структури литої (термічно не обробленої) сталі сітку вторинного цементиту не вдалося. Але вона місцями сильно «розмита» у вигляді ділянок, що травляться на світлий колір на межах первинного зерна, або зовсім була відсутня.

Глобули графіту були дуже дрібними, але ідеально кулястими, з «білою плямою» у центрі і з проявом ефекту «мальтійського хреста» під час поляризації світла.

Роботи з модифікування графітизованої сталі кальцієм опубліковані в [81], та [89, 90]. В. М. Жураковському вперше у світовій практиці вдалося домогтися графітизації надевтектоїдного вуглецю ще під час охолодження виливків у ливарній формі. При цьому у комплекс, що модифікує, до кальцію він додав бор [81, 91, 92].

При цьому необхідно підкреслити небезпеку виділення графітної сітки на межах первинних аустенітних зерен (замість класичної сітки вторинного цементиту у звичайних заевтектоїдних сталях).

Проблема графітної сітки, як виду браку («чорний злам»), при якому різко знижуються механічні властивості металу, дотепер цілком не вирішена, причини появи цього виду непоправного браку до кінця не з’ясовані.

Тривалий час залишався незрозумілим механізм графітизації цементиту «на місці». Уявлення про те, що карбід Fe_3C ніби «бездифузійно» розпадається на механічну суміш заліза та графіту, не укладалися у сучасні рамки теорії графітизації. У статті [93] була висунута гіпотеза щодо механізму такого фазового перетворення. У нашій роботі ця гіпотеза, що перетворилася в цілком закінчену теорію, не розглядається.

Особливо ефективним виявилося модифікування графітизованої сталі церієм та іншими РЗМ [81, 94, 95, 96]. У цьому випадку відбува-

ється сфероїдизація неметалічних включень (особливо сульфідів) та кристалізація на цій підкладці компактних включень графіту. Очевидно на сьогоднішній день це є найбільш ефективним методом боротьби з «чорним зламом» та іншими негативними ефектами утворення графітної сітки і нерівновісних форм вуглецю відпалу.

Алюміній виступає і як мікролегуючий компонент, що підвищує коефіцієнт активності вуглецю у фазах, а також перепад вільної енергії між метастабільною (цементитною) та стабільною (графітною) системами Fe–C–Al, як модифікатор першого роду (тензоактивний елемент) та одночасно другого роду (що утворює завись підкладкових включень). Особливу роль відіграє взаємодія алюмінію з азотом [81, 97–101] з утворенням когерентних та некогерентних нітридів Al.

Не тільки алюміній служить багатоцільовим модифікатором. Вище вже згадувався бор, що зв'язує азот у вигляді гексагонального нітриду α-BN, майже ізоморфного з графітом (за винятком порядку упакування пінакоїдів гексагонів по осі «с» кристалічних ґраток) та тому служить майже ідеальною підкладковою фазою під час кристалізації графіту. Крім цієї функції, бор виконує й інші: витісняє вуглець з розчину, з атмосфер Коттрелла, з міжфазних меж. У цьому своєму амплуа він служить найсильнішим з відомих елементів, що підвищують прогартовування сталей та чавунів. Тому бор є незамінним модифікатором графітизованих сталей, що піддаються загартуванню на мартенсит, троостит та бейніт. Сильнодійним модифікатором чавунів є барій. Однак його вплив на графітизацію сталі залишився маловивченим і цю прогалину треба ліквідувати.

Як показано в роботах [81, 102, 103], недостатньо розглядати вплив модифікування лише тільки на характеристики графітної фази (швидкість виділення під час охолодженні виливків у ливарній формі, відпалювання під час графітизувальної термообробки, форму та розташування графітних включень, їх розмір та число). Необхідно приділяти увагу і впливу модифікаторів на металеву матрицю – транскристалізацію, розгалуженість та довжину дендритів, дисперсність евтектоїда, (мікроліквацію і мікросегрегацію елементів тощо). У результаті аналізу даних, узагальнених у роботі [81], можуть бути рекомендовані такі дозування модифікаторів (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Дозування модифікаторів

Елемент – модифікатор	Лігатура	Доза , %	Залишковий вміст, %
Al	Al	0,1	0,05 – 0,07
Ca*	СК – 30	0,2	Сліди
B	FeB	0,005	0,003 – 0,0035
Ce	FeCe	0,2	0,10 – 0,112

Примітка. * – при введенні силікокальцію за варіантом «пізнього» модифікування.

1.4.2 Термообробка

Графітизувальний відпал. Перед графітизувальним відпалом застосовують два види попередньої термообробки:

— мартенситне чи трооститне гартування;

— попередня низькотемпературна обробка (ПНТО).

Перший вид обробки дуже ефективний, однак у більшості випадків він нетехнологічний (через небезпеку жолоблення виливків та виникнення гартівних тріщин), та дорогий (енерговитрати, спеціальне устаткування). Його особливо доцільно застосовувати тоді, коли виливки на вибивних решітках, після їхнього звільнення від формувальної суміші, ще зберігають температуру вище A_{r1}. Коли такі умови існують, виливок можна піддавати одночасному загартуванню і гідроструминному очищенню (з відмиванням у шлам пилоподібних і шамотизованих фракцій пригорілого піску, що легко відокремлюється від виливків у гартівній воді).

У випадку охолодження у виливків їх тонкостінних частин і виступів нижче A_{r1} (практично нижче 780 ºС) доцільно передбачити підігрів останніх у спеціальній печі чи термостаті перед попереднім гартуванням, однак такі рішення у світовій практиці досі відсутні.

Гартування краще проводити у гарячій чи киплячій воді, щоб уникнути надлишкового жолоблення виливків та виникнення тріщин, через підвищену стабільність «первісного» аустеніту [81, 104, 105] в переохолодженому стані, а у випадку модифікування рідкої сталі бором тим більше, тому що кипляча вода забезпечує швидкість охолодження вище критичної чи близьку до неї. В останньому випадку утвориться троосто-мартенситна структура, що не поступається мартенситній в ініціюванні низькотемпературного зародження центрів графітизації.

У процесі нагрівання загартованих виливків на початку циклу графітизувального відпалу центри графітизації починають формуватися у великій кількості ще при субкритичних температурах, коли утворюються зернистий сорбіт відпуску та зернистий перліт. Інкубаційний період зникає на початковому періоді першої стадії графітизації і тривалість останньої скорочується більш ніж у два рази. А тому, що в сталей типу 125С2 ця стадія взагалі коротка, доцільно не скорочувати її, а знижувати її температуру, що дає економію енерговитрат, вогнетривів і знижує жолоблення виливків при відпалі та втрати на окалину, поліпшує компактність графітних включень і рівномірність їх розподілення.

Що ж стосується ПНТО, то її ефективність не завжди стабільна, скорочення відпалу не супроводжується скороченням усього режиму термообробки (через тривалість самої ПНТО), тож рекомендувати її застосування поки передчасно, незважаючи на численну літературу та безліч гіпотез про її природу.

У більшості випадків немає резону застосовувати другу стадію графітизації (на феритну структуру металевої матриці), як про це викладено вище. Тому наведені в табл. 1.2 рекомендації відносяться лише до тривалості і температури першої стадії відпалу (на аустеніто-графітну структуру).

Таблиця 1.2 – Режими відпалу на аустеніто-графітну структуру

Перша стадія відпалу	Сталь			
	125С2		200С2	
Температура, ºС	920–970	840–880	920–970	840–880
Тривалість, год.	1,5	2,75	3,0	5,0

У випадку зниження температури першої стадії відпалу приблизно на 100 ºС тривалість його повинна бути збільшена приблизно у два рази. Охолодження можна проводити у першому випадку у печі до 800 ºС (для запобігання випаданню вторинного цементиту), а потім на повітрі з метою деякої сорбітизації перліту і запобігання випаданню фериту у надлишковій кількості (невелика його частка у мікроструктурі, у вигляді облямівок навколо графітних включень, припустима, а іноді і корисна з метою гальмування зародження та розвитку мікрот-

ріщин і магістральної тріщини під час руйнування металу). В другому випадку (при нижчих температурах відпалу) охолодження можна проводити відразу на повітрі (нормалізація).

Фізико-механічні властивості сталі після відпалу на перлітно-графітну структуру (із пластинчастим перлітом) наведені в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Фізико-механічні властивості сталі після відпалу на перлітно-графітну структуру

Сплав	Фізико-механічні властивості					
	$\sigma_в$	$\sigma_{0,2}$	δ	КС	НВ	
	МПа		%	кДж/м^2	МПа · 10^{-1}	f *
125С2	900	600	5	450	241	0,44
200С2	850	560	4	360	229	0,42

Примітка. * – при сухому терті по загартованій сталі після полірування

Механічні властивості сталі можуть бути істотно підвищені трьома шляхами:

1. Термоциклічною обробкою (ТЦО) на зернистий перліт (4 цикли нагрівання до 820…980 ºС та охолодження до 600…650 ºС [81].

2. Поліпшенням (гартуванням та високим відпуском, після чого відносне видовження практично подвоюється у порівнянні з даними табл. 1.3, а ударна в'язкість КС без надрізу зростає на 20…35 %).

3. Гартуванням на бейнітну структуру.

Дуже перспективна ТЦО. Після 4 циклів перліт цілком сфероїдизується і механічні властивості досягають максимального рівня:

$\sigma_в$ = 730...750 МПа; $\sigma_{0,2}$ = 520...550 МПа; δ = 16...19 %;

KC = 2500...2800 кДж/м^2 ; KCU = 770...830 кДж/м^2.

Особливої уваги заслуговує бейнітний розпад аустеніту. Звичайно він здійснюється ізотермічним гартуванням у соляних ваннах (наприклад, $NaNO_3$ + KNO_3) з температурою вищою $M_н$. Однак цей класичний спосіб відрізняється малою продуктивністю устаткування, корозією останнього, небезпекою попадання надлишкової кількості нітратів в організм людини.

У зв'язку з цим у монографії розглядаються нові режими бейнітного гартування, більш технологічні та економічні.

РОЗДІЛ 2 ТЕРМОДИНАМІКА ГРАФІТИЗАЦІЇ ТА ГРАФІТИЗУВАЛЬНОГО ВІДПАЛУ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ДРІБНОЗЕРНИСТОГО КОМПАКТНОГО ГРАФІТУ

2.1 Термодинамічні фактори процесу графітизації високовуглецевих сплавів для формування дрібнозернистого компактного графіту

Електронна будова металів відображується на їх термодинамічних властивостях, а останні на кінетиці фазових переходів.

З позиції сучасних уявлень про сили, що рухають масопереносом у чавунах і сталях [29, 106], для їх оцінки використовують вуглецевий потенціал сплаву $\pi_C = RT \ln a_C$ (де a_C – термодинамічна активність вуглецю). Якщо вважати графіт за стандартний стан вуглецю ($a_c^{гр} \equiv 1{,}0$), то $\pi_C^{гр} = 0$ у найбільш стабільному, графітизованому стані нелегованих чи низьколегованих Fe – C сплавах. Аналіз величини π_C показує, що чим $\pi_C > 0$, тим більша схильність сплаву до графітизації. Навпаки, якщо $\pi_C < 0$, то такий сплав піддається кристалізації за карбідною системою і графітизуватись не може. Аналіз зміни вуглецевого потенціалу π_c при легуванні Fe–C сплавів різними елементами показав, що практично їх графітизувальний чи відбілювальний вплив збігається з передбаченими на основі вивчення електронних переходів [106, 107] і їх вплив на термодинаміку сплавів. З погляду термодинаміки, як науки про великі ансамблі часток, цілком нерозчинних елементів у багатокомпонентних системах немає [29, 108], хоча їхній вміст може бути настільки малий, що не виявляється навіть найточнішими методами аналізу. Показано, що цементит Fe_3C має при підвищених температурах відчутну область гомогенності, у межах якої він може мати нестехіометричний склад [109, 110].

Карбідотворні елементи типу Mn, Cr, V мають помітну розчинність у цементиті (марганець може навіть цілком заміщати залізо в ньому), причому коефіцієнт розподілу K_i цих елементів і між карбідом M_3C і фазами заліза ρ ($\alpha \cdot \gamma$ чи розплав Ж) завжди більший 1,0.

Тому коноди «розчин ρ + цементит» мають позитивний нахил (рис. 2.1а). У цьому випадку елементи *i* такого типу, будучи акцепторами валентних електронів з α-смуги атомів заліза, підсилюють хімічний зв'язок метал – вуглець як у розчинах ρ (твердих чи рідких), так і в карбіді M_3C і відповідно знижують активність вуглецю a_c^{zp} для фаз у них. Якщо прийняти один і той же стандартний стан вуглецю для фаз ρ і M_3C, наприклад графіт, який не містить у розчині ні Fe, ні інші компоненти (типу *i* чи *j* згідно з рис. 2.1), тоді $a_c^{zp} \equiv 1{,}0$ за визначенням.

Тоді $a_c^{\rho} = a_c^{Me3C}$ і конода ρ + M_3C перетворюється в лінію ізоактивності (чи її продовження між точками розриву функції – нодами).

Ступінь зниження активності a_c під впливом легування сплавів Fe–C компонентом *i* визначається кількісно та розраховуємо за рівнянням Жукова–Хіллерта [29, 111]:

$$a_c = a_c^{o} \exp(-tg\theta), \qquad (2.1)$$

де a_c^{o} – активність уздовж коноды ρ + Fe_3C нелегованої бінарної системи Fe–C (у тому ж ізотермічному розрізі діаграми); θ – кут нахилу конод (рис. 2.1).

Оскільки на рис. 2.1а – $tg\theta$ є величина відємна, $a_c < a_c^{o}$ і це цілком відповідає тому, що елементи типу *i*, підсилюючи хімічний зв'язок метал–вуглець, знижують a_c. Складніші справи із системами, узагальненими на рис. 2.1б. Розглянемо два конкретних випадки, коли як елемент *j* виступають кремній і сірка. Обидва ці елементи практично нерозчинні в цементиті, однак кремній підвищує схильність цементиту до розпаду (графітизації), а сірка навпаки стабілізує цей карбід. Аналіз цього розходження розглядається в наступній частині цього розділу.

Загальне в цій проблемі є те, що на перший погляд важко зрозуміти як елемент *j*, практично нерозчинний у цементиті (у першому випадку кремній, у другому сірка), може впливати на поводження цієї фази і на рівень активності вуглецю в ній. Якби Fe_3C був стовідсотковим дальтонідом (за термінологією Н. С. Курнакова), зрозуміти це було б дійсно важко. Проте оскільки цементит є фаза змінного складу,

єдине пояснення вищесказаного може грунтуватися на такому: елемент *j*, практично не розчиняючись в Fe_3C, змінює вміст вуглецю в ньому, а тим самим і його термодинамічну активність. Оскільки ж щільність ліній ізоактивності вуглецю у межах області гомогенності цементиту дуже висока [29, 112], то дуже малі зміни <C> викликають сильні зміни a_c [29, 113]. Тепер про розходження.

Система Fe–C–Si. Оскільки $-tg\theta$ у цьому випадку є величина додатня в рівнянні (2.1), $exp(-tg\theta) > 1{,}0$ та $a_c > a_c^o$.

У бінарній системі Fe–C під час ледебуритного розпаду рідкої евтектики у рівноважних умовах (нестабільна рівновага у «цементитній» системі) $a_c^o = 1{,}05$ (рис. 2.2) [114, 115]. Однак це відноситься до температури 1148 °C нонваріатної точки утворення нелегованого ледебуриту [110]. Разом з тим, кремній знижує температуру ледебуритного перетворення. Отже знижується і величина a_c^o. Однак ріст $exp(-tg\theta\ )$ під час легування системи Fe–C кремнієм випереджає за модулем падіння a_c^o, і добуток $a_c^o \cdot exp(-tg\theta)$ у цілому зростає.

Саме тому кремній виступає як елемент-графітизатор [29, 116]. Це цілком відповідає тому, що кремній виступає як донор валентних електронів при легуванні ним сплавів Fe–C (оскільки *p*-елемент Si знаходиться нижче *p*-елемента C в таблиці Менделєєва [33].

Система Fe–C–S. Тут ми також маємо $tg\theta < 0$ і $exp(-tg\theta\ ) > 1{,}0$. Але навіть малі добавки сірки значно знижують рівноважну температуру ледебуритного перетворення [117]. Тоді зниження a_c^o під впливом цього фактора випереджає за модулем підвищення $exp(-\ tg\theta)$ і замість росту їхнього добутку спостерігається його спад. Отже, у системі Fe–C–S, a_c у точці ледебуритного перетворення знижується пропорційно з легуванням евтектики сіркою. Коли це зниження починає перевищувати 0,05, величина a_c у точці ледебуритного перетворення виявляється нижчою значення $a_c^{гр} \equiv 1{,}0$ і ледебурит втрачає здатність графітизуватися. Це значить, що тальвеги ледебуритного і аустенітографітного розпаду рідкої евтектики перетинаються [118] та з'являється перитектичний перелом кривої ліквідус на псевдобінарній діаграмі евтектик (рис. 2.3), одержуваної евтектичною поліедрацією [29, 119] діаграми стану Fe–C–S:

$$P \leftrightarrow \gamma + Fe_3C + графіт. \qquad (2.2)$$

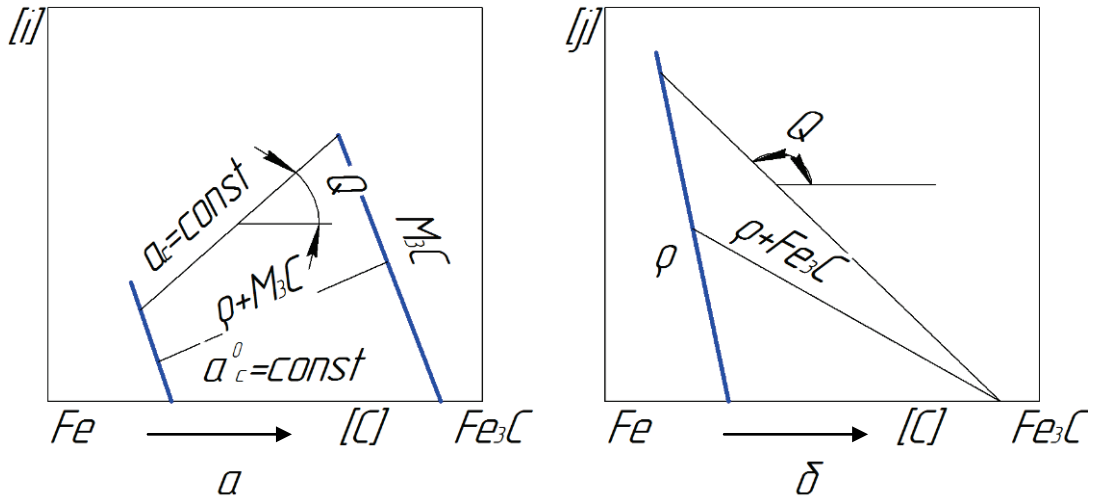


Рисунок 2.1 – Конноди в координатах Скрейнемакерса [29] (вони ж лінії ізоактивності): «розчин ρ – цементит» в системах Fe–C– і (*а*) при $Ki > 1{,}0$ ($tg0 > 0$) і Fe–C–*j* (*б*) при $Kj << 1{,}0$ ($tg0 < 0$), де *i* – карбідотворний елемент, розчинний у цементиті; *j* – елемент слабко розчинний або взагалі не розчинний у цементиті

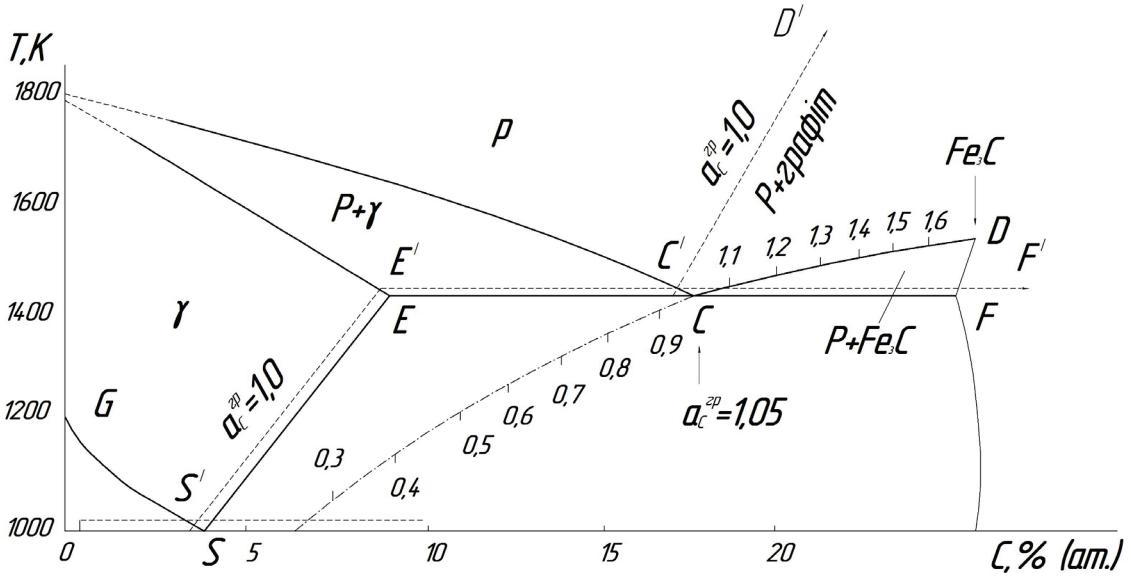


Рисунок 2.2 – Екстраполювання М. Хіллертом ліквідуса «розплав–цементит» в області переохолоджених по відношенню до аустеніту розплавів та нанесення на нього шкали a_c° при стандартному стані вуглецю – графіт, $a_c^{zp} \equiv 1{,}0$ [29, 114, 115]

Це цілком відповідає тому, що *p*-елемент сірка знаходиться правіше *p*-елемента вуглець в таблиці Менделєєва і тому виступає як акцептор валентних електронів [33], і, отже, як «антиграфітизатор» (за термінологією професора А. Ф. Ланди).

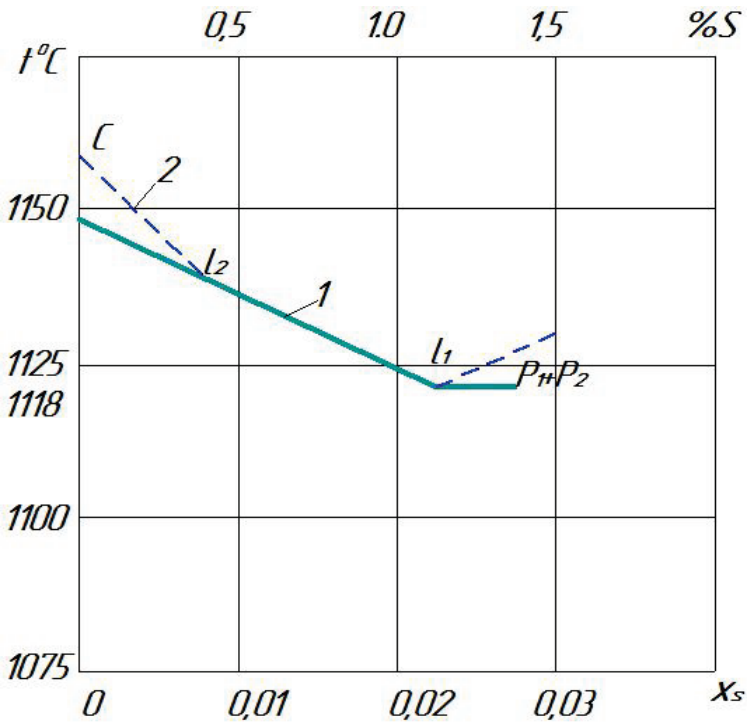


Рисунок 2.3 – Евтектична поліедрація системи Fe–C–S по тальвегах аустенітно-цементитного розпаду евтектичного розплаву (крива 1) і аустенітно-графітного розпаду (крива 2)

Отже, вільна сірка в рідкому чавуні (не зв'язана марганцем у сульфідній фазі) є елементом, що перешкоджає графітизації. Сірка та кремній практично нерозчинні у цементиті Fe_3C і довгий час залишався незрозумілим механізм впливу цих двох елементів на стабільність фази, яка практично не містить їх. Крім того, цементит тривалий час розглядався як дальтонід з фіксованим хімічним складом, що відповідає формулі Fe_3C, і тоді, тим більше, було неясно яким чином ця хімічна сполука (рис. 109 у монографії [29]) може змінювати свої характеристики і поводження під впливом елементів, не розчинних у ньому.

Питання стало зрозумілішим, коли було доведено, що при підвищених температурах дальтонід Fe_3C перетворюється в бертолід Fe_3C_{1-x}, де x може досягати декількох десятих часток відсотка за масою [109]. Що стосується кремнію, то проблема додатково прояснилася після публікації роботи [120], у якій було показано, що кремній, не входячи до складу цементиту, підвищує концентрацію вуглецю в цій фазі змінного складу. З підвищенням же вмісту вуглецю росте і його тер-

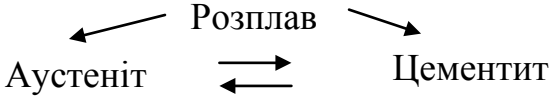
модинамічна активність, причому вона зростає дуже різко внаслідок того, що в дуже вузькій області гомогенності Fe_3C_{1-x} щільність ліній ізоактивності вуглецю дуже висока [112, 113]. Це відповідає результатам, отриманим раніше в ряді робіт (наприклад, [121]) з розрахунку в цементиті й у фазах сплавів на основі заліза, що знаходяться в рівновазі з ним, легованих кремнієм систем Fe–C–Si.

Подібних даних для системи Fe–C–S немає, але можна прогнозувати:

1. Сірка, будучи «антиграфітизатором» при евтектичному розпаді чавунів, очевидно зменшує a_c у ньому в точці евтектики.

2. Отже, сірка, будучи нерозчинною в цементиті домішкою, очевидно викликає це зменшення за допомогою зменшення концентрації вуглецю у Fe_3C_{1-x} у межах вузької області гомогенності цементиту.

В цьому розділі перевірятимемо перше припущення, використовуючи метод Хіллерта. Рівняння Хіллерта було значно спрощене й уточнене А. О. Жуковим за рахунок переходу звичайних ортогональних координат ізотермічних розрізів діаграм стану до координат Скрейнемакерса [11, 29, 122]. Це дозволило істотно підвищити точність розрахунків. Під час евтектичного ледебуритного розпаду Fe–C–S формується евтектичний конодний трикутник:



При цьому геометрія коноди «розплав–цементит» може бути встановлена значно точніше, ніж геометрія коноди «розплав–аустеніт» тому, що цементит практично не містить сірки і права нода F_1 коноды «розплав–цементит» практично збігається на концентраційному симплексі діаграми стану Fe–C–S з фігуративною точкою F цементиту діаграми стану $Fe–Fe_3C$ [109, 110]. Абсциса цієї точки відповідає 6,4 % C (за масою), або атомна частка X_c = 0,24, чи у координатах Скрейнемакерса:

$$\upsilon_C = \frac{x_C}{x_{Fe}} = \frac{0{,}24}{0{,}76} = 0{,}316\,, \qquad (2.4)$$

де X_i – вміст компонента в атомних частках.

Згідно з [22, 123] 1 % S (за масою) у рідкій евтектиці Fe–C–S знижує рівноважну температуру ледебуритного перетворення на 30 ºС, тобто з 1148 ºС до 1118 ºС. Згідно з [114, 115] це відповідає зниженню $a_c{}^o$ для рівноваги «нелегований розплав + цементит» з 1,05 до 0,825 (див. рис. 2.2).

Використовуючи методи геометричної термодинаміки, були проведені розрахунки для порівняння з отриманими раніше експериментальними результатами. При цьому проаналізовано окремо вплив сірки на компонент $a_c{}^o$ та її вплив на компонент $-tg\theta$. Розрахунок проведено з використанням рівняння (2.1), записаного в експоненційній формі,

$$a_i = a_i^0 \exp(-n), \qquad (2.5)$$

де $n = tq\alpha$.

В системі Fe–C–S, конодний трикутник ледебуритного перетворення евтектичного розплаву, що містить 1 % S, має показаний на рис. 2.4 вигляд.

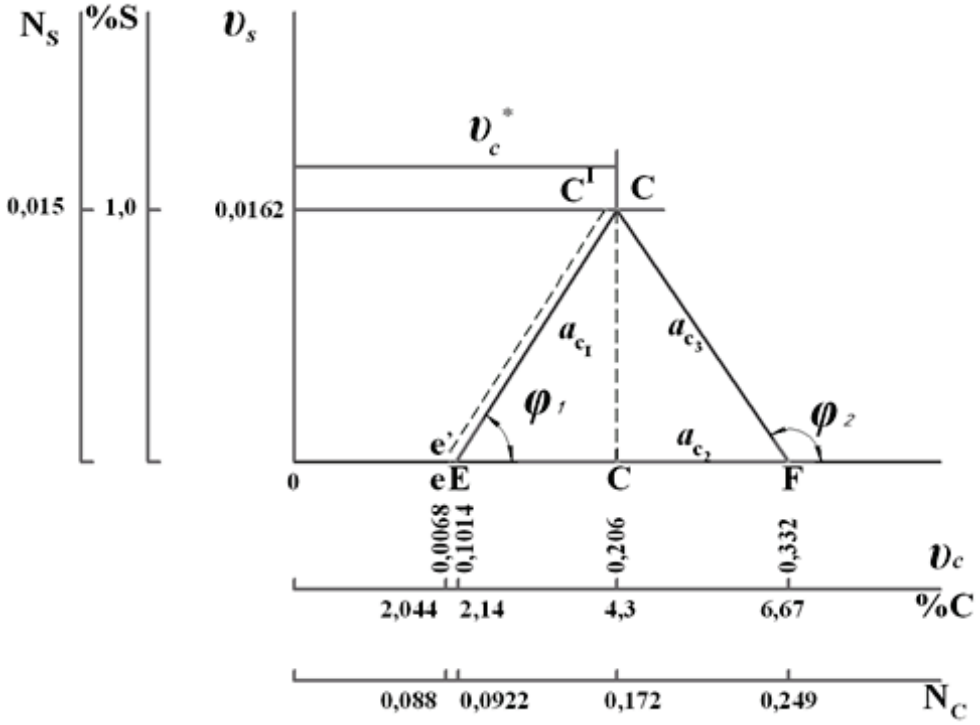


Рисунок 2.4 – Конодні трикутники ледебуритного перетворювання в системі Fe–C–S при 1118 °C у координатах: % C–% S; N_C–N_S та у координатах Скрейнемакерса $\upsilon_c - \upsilon_S$

В умовах трифазної рівноваги *евтектичний розплав* + *аустеніт* + *цементит,* у якому майже вся сірка відтісняється у розплав, то у першому наближенні невеликою її розчинністю у аустеніті та цементиті можна знехтувати. Тоді конода *EF* конодного трикутника *ECF* практично збігається з віссю абсцис, на якій відкладені шкали: % С (мас. %) , N_C та υ_c .

Виходячи з цього ми отримуємо по всьому периметру конодного трикутника : $a_{C1} = a_{C2} = a_{C3}$; де a_{C1} – рівновага аустеніт + розплав ; a_{C2} – рівновага розплав + цементит ; a_{C3} – рівновага аустеніт + цементит.

Враховуючи, що рівновага *розплав* + *цементит* недостатньо вивчена, а даних про величину a_{C2} при переохолодженні розплаву по відношенню до одного аустеніта недостатньо, тому робиться припущення, що $a_{C1} = a_{C3}$.

Розрахунок a_{C3} при температурі 1118 °С грунтується на тому, що базова величина a_{C3} для коноди аустеніт + цементит у бінарній системі Fe–C при температурі 1118 °С та атмосферному тиску дорівнює 1,046 [21]. Конода аустеніт + цементит в системі Fe–C–S практично збігається з віссю абсцис на рис. 2.4 і тому її нахил дорівнює нулю. Отже,

$$a_{C2} = a_{C3} = 1{,}046. \qquad (2.6)$$

Розрахунок a_{C1} при температурі 1118 °С проводимо, використовуючи лінійну залежність $\ln a_{C_1} = f(t^{\circ}C)$, отриману в роботі [21] , де a_{C1}=1,26.

Отже, з рівняння (2.5)

$$a_{C_1} = 1{,}26 \exp\left(-\frac{0{,}01182}{\vartheta_C^* - 0{,}1014}\right). \qquad (2.7)$$

Прирівнюючи вирази (2.6) та (2.7), отримуємо υ^*_c=0,199, N_C = 0,166 або 4,12 % С, тобто ~ 4,1 % С у межах допустимої точності проведених розрахунків.

За умови невеликої розчинності сірки у аустеніті та відповідного зменшення розчинності вуглецю можна прогнозувати зсув коноди *eC*

вліво (конода *éĆ* на рис. 2.4) без значної зміни її нахилу, що відповідає зсуву точки С вліво в бік зменшення вмісту вуглецю.

Виходячи з цього можна зробити висновок, що результат % С ≈ 4,1 % незначно завищений.

Для підтвердження отриманих результатів був проведений додатковий розрахунок за методикою [21], з переходом від звичайних концентраційних координат (N_C та N_S) до координат Скрейнемакерса (υ_C та υ_S) .

Температурна залежність $\ln a_C$ для різних двофазних рівноваг у системі Fe–C показана на рис. 2.5. У більшості випадків ця функція має лінійну або наближену до неї залежність.

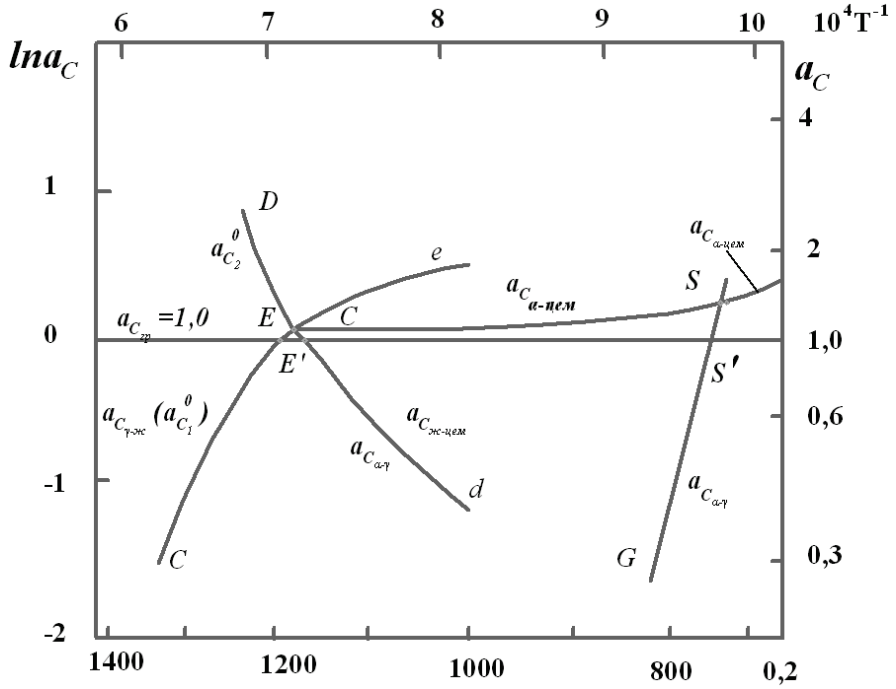


Рисунок 2.5 – Температурні залежності величин $a_{C\alpha-\gamma}$, $a_{C\alpha-цем}$ $a_{C\gamma-цем}$ $a_{C\alpha-\gamma}$, $a_{C\gamma-p}$, (при $a_{C_{гр}}=1{,}0$; графіт – стандартний стан вуглецю)

Тоді під час ледебуритного перетворення

$$\ln a_{C_1}^0 - \ln a_{C_2}^0 = -0{,}0106(t_э - 1148)\,, \qquad (2.8)$$

а при аустеніто-графітному перетворенні

$$\ln a_{C_1}^0 - \ln a_{C_2}^0 = -0{,}0075(t_э - 1154)\,, \qquad (2.9)$$

де індекси: 1 – двофазна рівновага аустеніт + евтектичний розплав; 2 – рівновага евтектичний розплав + цементит, а 0 – величини, які відносяться до системи Fe–C (без сірки).

Рівняння (2.5) у координатах Скрейнемакерса має вигляд:

$$\ln a_{C_1} - \ln a_{C_1}^0 = -n_1; \tag{2.10}$$

$$\ln a_{C_2} - \ln a_{C_2}^0 = -n_2. \tag{2.11}$$

Тоді:

$$\ln a_{C_1} - \ln a_{C_2} = n_1 - n_2. \tag{2.12}$$

Для ледебуритного перетворення, як і аустеніто-графітного, після об'єднання рівнянь (2.10) (2.11) (2.12) отримуємо

$$n_1 - n_2 = -0{,}0106(t_э - 1148), \tag{2.13}$$

у нестабільній системі, так і в стабільній системі,

$$n_1 - n_2 = -0{,}0075(t_э - 1154). \tag{2.14}$$

При невеликих значеннях υ_S ми отримуємо $n_1 - n_2 = \pi - \beta$ (в радіанах). Виходячи з цього,

$$\beta = 0{,}0106(t_э - 1148) + \pi; \tag{2.15}$$

$$\beta' = 0{,}0075(t_э - 1154) + \pi. \tag{2.16}$$

Результати розрахунків за формулами (2.15) та (2.16) наведені на рис. 2.6 стосовно евтектичного конодного трикутника аустеніт + розплав + цементит (суцільна лінія), а аустеніт + графіт (штрихова лінія):

$$tq\alpha = \frac{0{,}0182}{0{,}199 - 0{,}1014} = 0{,}1865, \text{ при } \alpha = 10^\circ 33';$$

$$tq\gamma = \frac{0{,}0182}{0{,}332 - 0{,}199} = 0{,}1368, \text{ при } \gamma = 7^\circ 48';$$

$$\beta = 180^\circ - (10^\circ 33' + 7^\circ 48') = 161^\circ 39' = 2{,}8213\,рад.;$$

$$\beta' = \beta + \gamma = 161^\circ 39' + 7^\circ 49' = 169^\circ 27' = 2{,}9574\,рад.$$

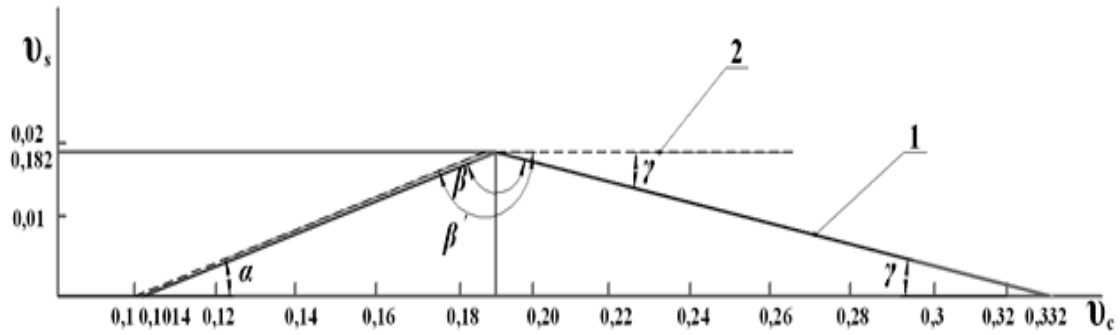


Рисунок 2.6 – Евтектичні конодні трикутники: 1 – местабільная система аустеніт + розплав + цементит; 2 – стабільна система аустеніт + розплав + графіт

Підставивши отримані дані в рівняння (2.15) та (2.16) отримуємо T_e = 1117,8 °С та T_e = 1147,6 °С, що підтверджує зниження температури евтектичного перетворення при легуванні сплаву сіркою. При цьому вплив сірки в основному носить кінетичний характер під час кристалізації високовуглецевих сплавів. Оскільки тангенс кута нахилу конод розплав + цементит на рис. 2.1б та 2.7 є величина від'ємна, компонент ($-tg\theta$) виявляється більшим одиниці і зниження чи підвищення a_c у розрахунках за рівнянням (2.1) буде залежати від впливу сірки на модуль компонентів a_c^o і $exp(-tg\theta)$.

Нижче показано, що вплив першого компонента істотно перекриває вплив другого з результуючим ефектом, що полягає в зниженні a_c (у системі Fe–C–Si ми зіштовхуємося зі зворотним випадком, коли a_c під впливом кремнію підвищується).

Для розрахунку $-tg\theta$ ми застосовуємо координати точки l_1, згідно з [22, 117], а точки F_1 згідно з [109, 110]. Для граничної коноди l_1F_1 (вище якої спостерігається розшарування сплавів P на дві рідини $p_1 + p_2$) одержуємо $-tg\theta = 0{,}127$ і $exp\ (0{,}127) = 1{,}134$.

Отже, у точці l_1 $a_C = 0{,}825 \cdot 1{,}134 = 0{,}94$. Це помітно нижче величини $a_c^{zp} = 1{,}0$, отже, точка l_2 перетину двох тальвегів 1 та 2 на рис. 2.3 розташована приблизно посередині між точками l_1 з однієї сторони C та C', а з іншої (але ближче до другої рис. 2.7).

Цей результат дещо відрізняється від отриманого в статті [120], що не дивно, перетинання двох майже рівнобіжних кривих дуже сильно залежить від найменших змін їхніх нахилів (майже аналогічний

випадок проаналізований у статті [124]. Крім того, на рис. 2.3 тальвеги 1 і 2 зображені у вигляді прямих і функція $a_c = f(\%S)$ лінеаризована на ділянці Cl_1, що є хоча і припустимою, але все-таки апроксимацією.

Згідно з рис. 2.7 у точці l_2 спостерігається перитектичний перелом на кривій ліквідусів евтектичних тальвегів, де реалізується рівновага [29].

Лівіше точки l_2 на рис. 2.3 стабільною є система Fe–Si–графіт, правіше – система Fe–Si–цементит. Це означає, що відбілювальний вплив сірки на чавуни має не тільки кінетичну природу (сірка – поверхнево-активний елемент, що гальмує нуклеацію графіту), але і термодинамічну, пов'язану з акцепторними властивостями цього халькогена стосовно валентних електронів Fe, C та Si.

Сказане вище відноситься до області евтектичних перетворень, коли в одній з фаз (у розплаві) розчинність сірки залишається досить високою (до 1 % за масою). Після закінчення затвердіння металу термодинаміка систем Fe–C–S та Fe–C–S–Si (остання краще описує поводження технічних чавунів) істотно змінюється через те, що сірки у твердих розчинах залишається мало [22] і майже уся вона випадає у вигляді сульфідів. Нахили конод стають дуже невеликими (за модулем), активність вуглецю наближається до величин, характерних для безсірчистих чи низькосірчистих сплавів.

У цьому випадку вплив сірки на графітизацію чавунів може змінити знак [125]. Дійсно, якщо термодинамічний компонент цього впливу стає малим, то на перше місце висувається кінетичний компонент. А він часто має вектор, спрямований у бік посилення схильності сплавів до графітизації. Так, у статтях [126, 127] показано, що на поверхні сульфідних включень активно йде нуклеація графіту. Цьому сприяє не тільки ефект Річардса–Данілова–Данкова, але і те, що коефіцієнт термічного розширення (к. т. р.) у сульфідних фаз більший, ніж у фаз заліза і при охолодженні сірчистих чавунів на межі сульфід–матриця виникає субмікронний зазор, у якому нуклеація графіту полегшена тим, що тут не виникає локального підвищення тиску (тиск гальмує графітизацію тому, що він знижує її термодинамічний стимул) [29, 128].

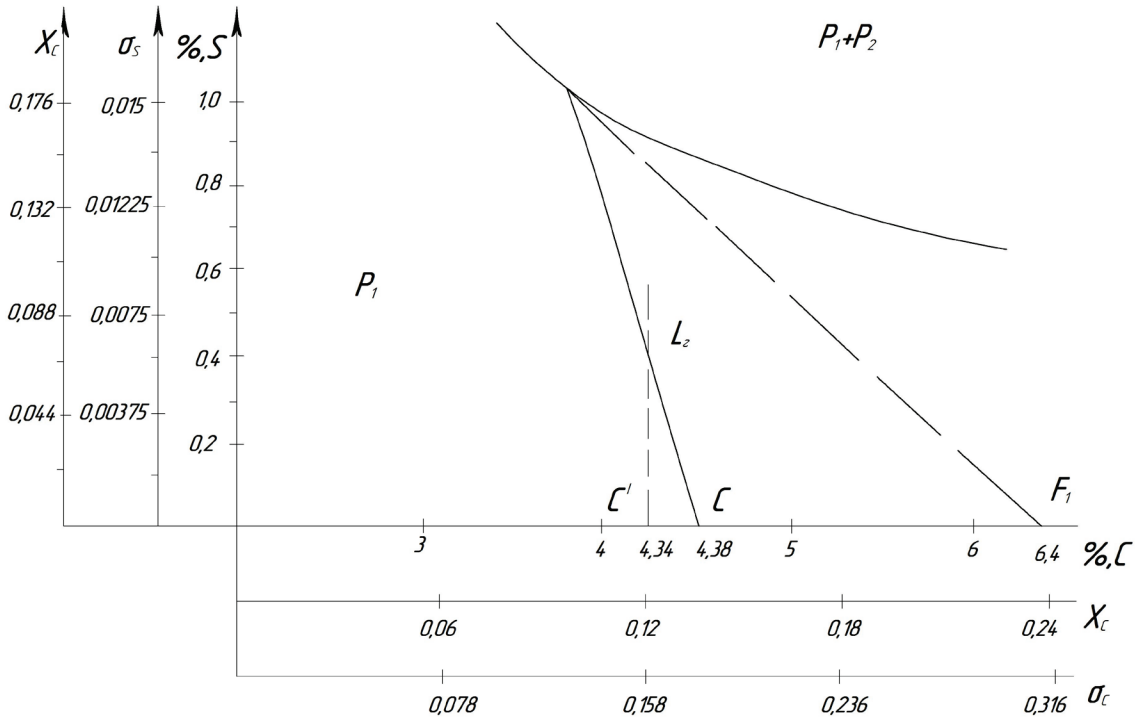


Рисунок 2.7 – Тальвеги 1 та 2 ледебуритного (аустеніто–цементитного) та аустеніто–графітного розпаду рідких евтектик в системі Fe–C–S та конода l_1F рівноваги P + цементит Fe_3C_{1-x}

Усі вищеописані закономірності мають не тільки теоретичне значення, але і практичне. На їхній основі створений технологічний процес одержання чавунів з компактним графітом без використання сфероїдизуючих модифікаторів [129]. Він ґрунтується на тому, що сірка в процесі кристалізації чавуну перешкоджає його графітизації, але при відпалі білого чавуну, навпаки, активізує її. Крім того, будучи поверхнево активним елементом, сірка сприяє тому, що «вуглець відпалу» (графіт) у цьому випадку набуває не пластинчастої, а компактної форми.

Сірка підвищує оброблюваність різанням чавунів [130], що дозволяє робити виливки з перлітного чавуну з підвищеною твердістю, але добре оброблювані механічно. У цих сплавах гострокутні сульфіди виявляються «одягненими» в оболонку з графіту і тому майже не роблять небезпечної надрізуючої дії на металеву матрицю чавунів [131, 132].

2.2 Гетерогенне зародження графіту у високовуглецевих сплавах

На підставі численних експериментальних даних про порівняно невеликі переохолодження при затвердінні виливків із високовуглецевих сплавів можна вважати твердо встановленим, що саме гетерогенне зародження графіту в чавунах відіграє основну роль. При кристалізації більшості технічно чистих металів переохолодження ΔТ стосовно рівноважної температури плавлення $T_{пл}$ знаходиться, як правило, у межах 1–20 °С [133–135], а при відсутності неметалічних включень досягає ~ 0,2 $T_{пл}$ °С [136, 137]. Максимальне переохолодження для рідких чавунів в особливих умовах може складати багато десятків і сотні °С [138, 139]. У звичайних умовах плавки та кристалізації чавунів величина переохолодження збільшується з ростом швидкості затвердіння виливків [140].

В останні роки висловлюється сумнів у існуванні чисто гомогенної кристалізації взагалі (141, 142).

Для ефективного керування процесами кристалізації необхідна розвинута теорія гетерогенного зародження кристалів у переохолоджених рідинах. Загальні кількісні закономірності встановлені для процесів зародкоутворення на неметалічних включеннях великої протяжності [141, 143]. У роботі [135] великі неметалічні включення вважаються при однакових умовах більш ефективними для зародкоутворення кристалів. Найчастіше форму зародка представляють у вигляді кульового сегмента, що має атомно гладеньку поверхню і розташований на площині включення, що є його підкладкою.

У залежності від співвідношення сил міжфазного натягу дотична, проведена на відомій розрахунковій схемі від точки дотику трьох фаз до поверхні зародка, утворить із площиною підкладки крайовий кут α.

За теоремою Лапласа

$$\sigma_0 = \sigma_1 + \sigma_2 \cos\alpha, \qquad (2.17)$$

де σ_0 – міжфазний натяг на межі підкладка – рідина; σ_1 –на границі підкладка–тверда фаза; σ_2 – те ж на границі тверда фаза–рідина.

Робота A^* утворення і радіус сегмента, зародка критичного розміру r^*, розраховуються за формулами:

$$A^* = \frac{16\pi\sigma_2^3}{3\Delta G_v^2}\left[\frac{(2+\cos\alpha)(1-\cos\alpha)^2}{4}\right]; \qquad (2.18)$$

$$r^* = -\frac{2\sigma_2}{\Delta G_v}, \qquad (2.19)$$

де ΔG_v – зміна питомої об'ємної вільної енергії.

У цій теорії, принципово вірної для утворення зародків рідкої чи газоподібної фази, дуже приблизно допускається, що приєднання чергового атома до зародка твердої фази не призводить до порушення його атомно-гладкої поверхні. Оскільки включення-підкладки можуть мати різні розміри, доречно поставити запитання: як це розходження впливає на процес зародкоутворення під час кристалізації? Це важливо врахувати в загальному вигляді і, зокрема , для випадку, коли $\alpha = 0$ і $\sigma_1 = 0$, тобто тоді, коли формула (2.18) дає нульове значення для A^*, з чим погодитися неможливо, оскільки для ідеальної площини підкладки робота утворення двовимірного кристалічного зародка повинна мати визначене остаточне значення. Виключенням є ріст плоских граней кристала з атомно-шорсткуватою поверхнею або на гвинтових дислокаціях, однак у вихідних умовах ці випадки не враховувалися. У роботі [134] відзначені і деякі інші недоліки загальноприйнятої теорії гетерогенної кристалізації.

Для оцінки впливу розмірів неметалічних включень на процес формування зародків нової фази зробимо такі припущення. Будемо вважати неметалічні включення практично кулястими. Стан поверхні неметалічного включення оцінимо по всій зовнішній площі $4\pi r_0^2$ значенням міжфазної енергії σ_0.

Процес зародкоутворення представимо у вигляді послідовного нашарування на поверхню неметалічного включення моноатомних шарів нової фази шляхом практично симетричного розростання кожного шару з однієї точки. Процес розростання кожного моношару представимо у вигляді спірально-кільцевого переміщення одноатомного ступеня росту по кулястій поверхні у відповідності зі схемою, показаною на рис. 2.8 та описуваної реакціями:

$$\beta_0 + \beta_0 = \beta_1,$$

$$\beta_1 + \beta_0 = \beta_2,$$

$$\beta_2 + \beta_0 = \beta_3,$$

$$\beta_{i-1} + \beta_0 = \beta_i , \qquad (2.20)$$

де β_0 – одиничний атом, β_i – комплекс з атомів, що відповідає суцільному моноатомному покриттю.

При цьому вводяться в розгляд проміжні етапи процесу, що відображають, на відміну від відомої схеми [141], особливості процесу формування суцільних моноатомних покриттів. Прийняті особливості мають принципове значення для оцінки роботи утворення і критичних розмірів зародків кристалічної фази в рідинах.

Для процесу формування моноатомного шару на поверхні неметалічного включення кулястої форми за схемою, представленою на рис. 2.9, можна записати баланс вільної енергії в такому вигляді:

$$\Delta G = k \{ 4/3\, \pi [(r_0 + d_0)^3 - r_0^3] \} (\varphi_2 - \varphi_1) + k4\pi (r_0 + d_0)^2 \sigma_2 +$$

$$+ k4\pi r_0^2 (\sigma_1 - \sigma_0) + d_0\sigma_3 2\pi (2 r_0 + d_0) k(1 - k), \qquad (2.21)$$

де k – коефіцієнт суцільності покриття підкладки, дорівнює відношенню площі закритої поверхні неметалічного включення до його загальної зовнішньої площі ($4\pi r_0^2$); d_0 – товщина шару фази, що кристалізується; $\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta G_v$ – об'ємна вільна енергія перетворення;
σ_3 – поверхнева енергія на торці шару нової фази.

У рівнянні (2.21) значення $(2\, r_o + d)k(1- k)$ виражає розрахунковий усереднений радіус кола, утвореного торцем шару фази, що кристалізується. Для спрощення розрахунків приймемо умову ізотропності для міжфазного натягу в системі кристал–рідина, тобто $\sigma_3 = \sigma_2$. Крім того допустимо, що $\sigma_0 = \sigma_2$, $\sigma_1 = 0$ і, таким чином, підкладку будемо вважати «ідеальною». Ця підкладка може утворюватися в реальних умовах при $\sigma_0 / \sigma_1 > 1$.

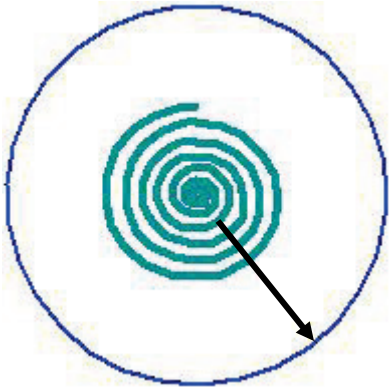


Рисунок 2.8 – Схема розростання моношару атомів по кулястій поверхні зародкової фази

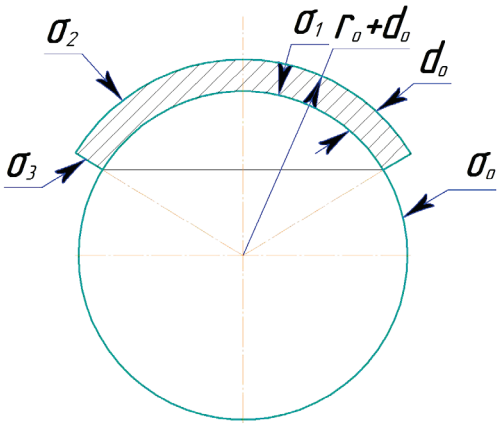


Рисунок 2.9 – Схема для розрахунку вільної енергії моношарного покриття на кулястій поверхні зародкової фази

У цьому випадку на поверхні підкладки адсорбується стійкий моношар фази, що кристалізується, і цей моношар стає невід'ємною частиною підкладки до визначеної температури перегріву [144].

Значення ΔG в (2.21) для ізотермічного перетворення є, за інших рівних умов, функцією r_0 та k. При $r_0 = const$ з умови $\frac{\partial \Delta G}{\partial K} = 0$ можна знайти екстремальне значення k^* перевищення якого забезпечує самовільне добудовування моношару

$$k^* = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a_0^2}{a_0^2 + \beta_0^2}}; \qquad (2.22)$$

$$a_0 = \frac{3}{4}\pi\left[(r_0 + d_0)^3 - r_0^3\right] \times (\varphi_2 - \varphi) + 4\pi r_0^2 (\sigma_1 - \sigma_0) \ ,$$

$$\beta_0 = 2\,\pi(2r_0 + d_0)\sigma_3 d_0 \ .$$

Аналіз показує, що зі збільшенням r_o значення k^* безупинно зменшується.

З рівняння (2.21) при $k = 1$ і $\Delta G = 0$ можна визначити значення r_o^*, при якому робота утворення моношару дорівнює роботі його розчинення. Для ідеальної підкладки в досить гарному наближенні

$$r_0^* \approx \frac{2\sigma_2}{\Delta G_v}\ , \qquad (2.23)$$

що відповідає критичному розміру зародків гомогенного та гетерогенного походження за загальноприйнятими схемами розрахунку.

Основне розходження розглянутих схем полягає у неоднаковому обсязі кристалічної фази, що ілюструється на рис. 2.10. Деякі дані про інші розрахункові схеми наведені у роботах [134, 135].

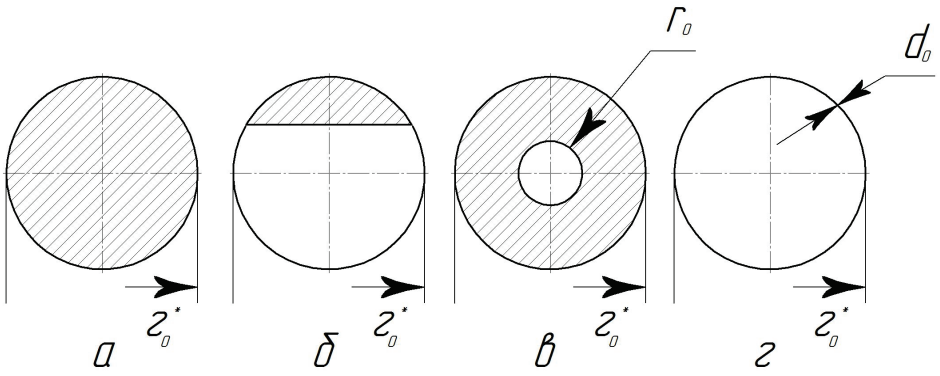


Рисунок 2.10 – Обсяги кристалічної фази (заштриховані) у кулястих зародках критичної величини r_o^*: а – гомогенне зародження;
б, в та г – гетерогенне зародження відповідно для плоских і кулястих включень-підкладок докритичної і критичної величин

Зі збільшенням обсягу кристалічної фази у зародку критичної величини, робота утворення ΔG_k останнього загалом зростає, хоча і нерівномірно, та може бути у прийнятному наближенні обчислена за формулою

$$\Delta G_k = 4\pi\left(r^{*2} - r_0^2\right)\sigma_2 + \frac{4}{3}\pi\left(r^{*3} - r_0^3\right)\Delta G_v\ . \qquad (2.24)$$

За інших рівних умов на більш великих неметалічних включеннях зародження кристалів нової фази енергетично більш вигідне. Ці міркування необхідно враховувати при оцінці ефективності зародкового впливу кристалічної фази, що залишається нерозплавленою в мікротріщинах і мікропорах неметалічних включень.

На рис. 2.11, 2.12, 2.13 показані результати виконаних термодинамічних розрахунків для умов утворення моношарового покриття гра-

фітом кулястих неметалічних включень у залізовуглецевому сплаві евтектичного складу.

Вихідні дані для розрахунку:

$$\Delta T = 10°K;$$

$$\phi_2 - \phi_1 = \frac{\rho RT}{M}\ln\frac{a_C^{гр}}{a_C} = \frac{2{,}25 \cdot 8{,}3 \cdot 10^6 \cdot 1416}{12}\ln\frac{1}{1{,}045} \approx -10^8\ Дж/м^3;$$

$$d_0 = 3{,}345 \cdot 10^{-8}\ см;\ \sigma_1 = 0;\ \sigma_1 = \sigma_3 = 1\ Дж/м^2.$$

Тут $\frac{a_c^{гр}}{a_c}$ виражає співвідношення термодинамічних активностей вуглецю у графіті та пересиченому рідкому залізі; ρ – щільність, а M – граматомна маса вуглецю.

На рис. 2.11 відповідно до рівняння (2.22) показана залежність величини k^* (крива 1), яка з ростом r_o безупинно зменшується. Крива 2 показує значення k^*, які є уявними (другі корені квадратного рівняння). Після екстремального значення k добудовування моношару йде зі зменшенням вільної енергії системи.

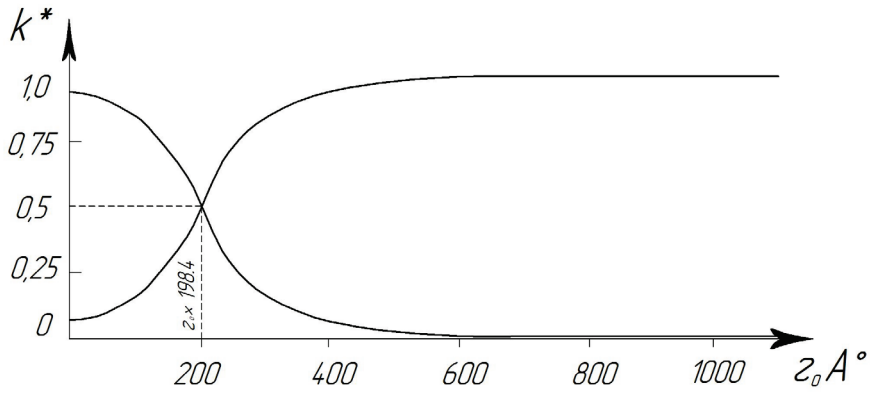


Рисунок 2.11 – Екстремальні значення k–коефіцієнта суцільності моношару нової фази на кулястому неметалічному включенні радіусом r_0.

На рис. 2.12 показана залежність ΔG від величини k для різних розмірів r_o неметалічних включень. З цих даних видно, що при $r_o < 20$ нм, утворення суцільного моношару графіту ($k = 1$) приводить до росту ΔG системи. При $r_o > 20$ нм утворення суцільного моношару

забезпечує сумарне зменшення вільної енергії системи. Критичний розмір неметалічного включення легко обчислити за рівнянням (2.23).

При $\sigma_2 = 1$ *Дж* / *м*^{2}, r_o*~20 *нм*, а при $\sigma_2 = 0{,}5$ *Дж* / *м*^{2} та інших рівних умовах, $r_o^* = 10$ *нм*.

На рис. 2.13 крива 1 показує залежність роботи утворення моношару графіту як функції радіуса неметалічного включення відповідно екстремальним значенням $k_{макс}$ на рис 2.12.

Криві 2…5 побудовані для фіксованих постійних значень k (0,28; 0,5; 0,75 та 1,0).

З розрахункових даних, наведених в табл. 2.1, 2.2 та зображених на рис. 2.12 і 2.13, видно, що навіть на відносно великих ($r_o = 10^{-4}$ см) неметалічних включеннях, робота утворення суцільного моношару має визначене значення, хоча вона зі збільшенням r_o після проходження максимуму безупинно падає, так само як і розмір двовимірних зародків на поверхні кулі.

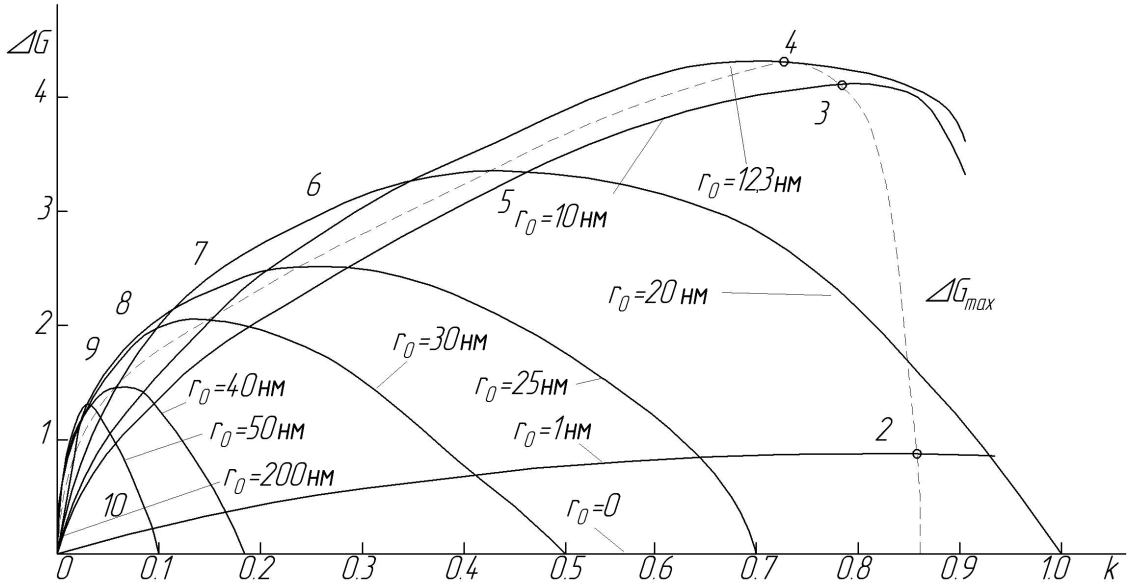


Рисунок 2.12 – Залежність ΔG від величини k для різних розмірів r_0 неметалічних включень

У реальних умовах зародкоутворення, будова підкладкових включень і твердої фази, що кристалізується, буде не настільки досконалою, як це прийнято в розрахунку, і з упевненістю можна говорити тільки про порядок значення розрахункових величин і тенденції впливу на процес зародкоутворення розмірів неметалічних включень.

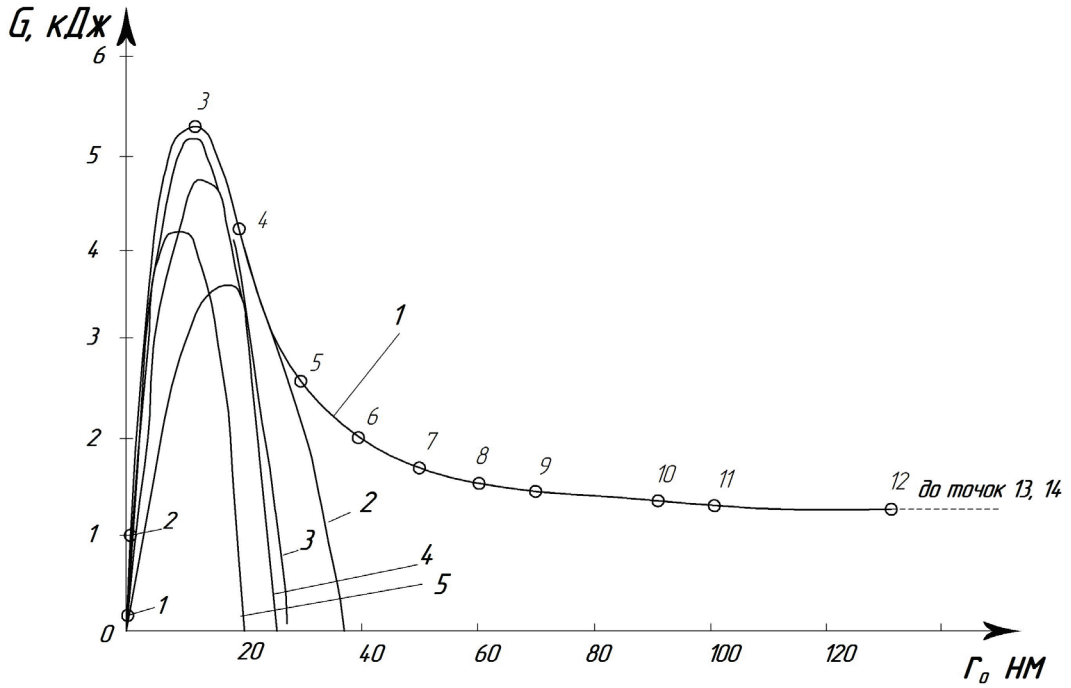


Рисунок 2.13 – Зміна вільної енергії при утворенні моношару нової фази на неметалічному включенні радіуса r_o відповідно екстремальним значенням k (крива 1) і при значеннях k, які дорівнюють 0,25; 0,5; 0,75 та 1,0 (відповідно кривій 2, 3, 4, 5)

Таблиця 2. 1 – Параметри кривої 1 до рис. 2.13

№ точки	Значення $r_{0,}$ нм	Значення k*	Значення $\Delta G \times 10^3$ Дж
1	0	0,94620	0,14734
2	10,0	0,94156	0,98425
3	12,3	0,80005	5,25134
4	20,0	0,49161	4,16599
5	30,0	0,14352	2,59413
6	40,0	0,05204	1,97708
7	50,0	0,02539	1,70114
8	60,0	0,01481	1,54965
9	70,0	0,00964	1,45775
10	90,0	0,00500	1,34292
11	100,0	0,00384	1,307297
12	130,0	0,00204	1,23846
13	200,0	0,00076	1,66603
14	1000,0	0,00002	1,07173

Таблиця 2. 2 – Параметри функцій на рис. 2.13

№ кривої	Значення k Значення ΔG_{max} 10^3 Дж		Значення r_o, нм, яке відповідає ΔG_{max}
2	0,25	3,65720	18,5
3	0,5	4,72629	14,8
4	0,75	5,23250	12,7
5	1	4,20093	9,8

Разом з тим, можна стверджувати, що при досить малій величині роботи утворення зародків на великих неметалічних включеннях, на процес зародкоутворення істотний вплив роблять спектри розмірів неметалічних включень однієї і тієї ж природи. При цьому більш дрібні неметалічні включення стають активними підкладковими включеннями тільки при більш глибокому переохолодженні розплавів, що підтверджується для чавунів збільшенням кількості евтектичних зерен з ростом швидкості охолодження виливків. Отримані дані про порівняно малі розміри ефективних підкладкових включень підтверджують експериментальні труднощі прямого вивчення процесів зародкоутворення, а для непрямих методів дослідження представляють визначені можливості для оцінки з перспективності й ефективності.

За найбільш поширеними уявленнями для зародження графіту у сірих чавунах під час затвердіння розплавів, підкладковими матеріалами є різні окисли і, у першу чергу, включення тридиміту SiO_2, нітридів та карбонітів, а також недорозчинених графітних включень [139, 140, 146–154]. Однак ні включення окислів металів і двоокису кремнію, ні залишки графітної фази, що недорозчинилася, ще не можуть пояснити сутності великого різноманіття ефектів модифікування і часово-температурної обробки чавунів різного складу в рідкому стані.

У роботах [149, 150] отримано дані, що підтверджують важливу роль утворення часток тридиміту під час кристалізації звичайних сірих чавунів. Зокрема показано, що частки тридиміту утворюються гетерогенним шляхом на включеннях тугоплавких окислів і в присутності елементів (Al, Ti, Ca та ін.), які чинять каталітичний вплив на процеси тридимітизації двоокису кремнію. З викладених позицій одержали пояснення ефекти «мертвих» плавок при великих перегрівах чавунів за рахунок розкислення розплавів вуглецем, ефект модифікування феросиліцієм, що містить невеликі кількості алюмінію, кальцію і ти-

тана, а також деякі інші явища в металургії чавуну. Разом з тим, зазначені уявлення не узгоджуються з ефектом «модифікування» чавуну шляхом переплаву у аргоні [134] та явищами кристалізації без значного переохолодження високовуглецевих Fe–C–Al, Co–C та Ni–C сплавів, у яких утворення тридиміту утруднене чи зовсім виключене.

У цьому контексті заслуговують на увагу уявлення про вплив на кристалізацію чавуну як підкладок дисперсних графітоїдних утворень, існування яких у рідкому розплаві відзначено низкою авторів [140, 147, 151–154 та ін.]. У роботах [155, 156] показано, що для забезпечення рівноваги дисперсних графітоїдних комплексів з рідким розплавом необхідно допустити, що розглянуті включення «розведені» хімічно-активними атомами заліза, які знаходяться всередині них і зовні, кисню, сірки, азоту й інших елементів. Умова рівноваги комплекс–середовище у цьому випадку можна записати у вигляді

$$a_c = a_c^{\,0} \exp(2\sigma\overline{V})/(rRT)\,, \qquad (2.25)$$

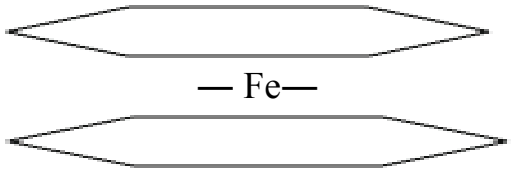
де: a_c – рівноважне значення термодинамічної активності вуглецю в розчині; $a_c^{\,0}$ – активність вуглецю в комплексі без врахування міжфазної енергії; r – радіус комплексу; σ – міжфазна енергія; $\overline{V}$ – парціальний молярний вміст вуглецю, рівний у першому наближенні молярному вмісту графіту; T – температура рідкого чавуну.

Оскільки $\exp(2\sigma\overline{V})/(rRT)$ завжди більша одиниці, (при температурах ліквідусу і при термодинамічній активності вуглецю в чистому графіті, що дорівнює 1) має місце співвідношення:

$$1 > a_C > a_C^0\,. \qquad (2.26)$$

Остання нерівність свідчить про те, що a_C^0 не може відповідати чистому графіту та графітоїдні комплекси ще не є графіт. Принциповим є питання про можливість розчинення в кристалічних ґратках графіту домішкових атомів кисню й інших елементів. У цьому зв'язку особливий інтерес представляє питання про «розведення» графіту, в сильно стиснутих лапласівським тиском його зародках, атомами металу розчинника (Fe, Ni, Co). У роботі [156] було показано, що у висо-

ковуглецевих сплавах принципово можливе утворення аренових комплексів – міцних з'єднань бензольних кілець графітних пінакоїдів з іонами Fe^{2+}, які відносяться до типу «сендвічевих» структур. В аренових комплексах 6 валентних електронів іона заліза утворять з 12 π-електронами двобензольних кілець стійку 18-ти електронну конфігурацію. При цьому показано, що атоми, які займають вакансії в бензольному ядрі, дуже слабко впливають на надтонку структуру спектрів ядерного гама-резонансу, що характерно і для інших сендвічевих структур. У зв'язку з цим важливо відзначити, що міжатомні відстані у кільці Кекуле та міжбазисна відстань практично однакові у графіті і у аренових комплексах.



Зі збільшенням розмірів графітних включень ефект лапласівського стискування послаблюється, що призводить до розпаду аренових комплексів і видаленню атомів заліза з графітних зародків.

Разом з тим відомо, що графіт і активоване вугілля є сильними адсорбентами для газів і можуть, особливо з киснем, утворювати міцні комплекси [157, 147]. Можна сперечатися про місця розташування атомів кисню та інших домішок усередині дисперсних включень графіту (у дефектах будови кристалічних ґраток або у міжбазисному просторі), але з урахуванням ефекту стискання зазначених включень силами міжфазного натягу (~ 100 МПа при $r \approx 10^{-6}$ см та $\sigma_2 \approx 1$ Дж/м^2) можна стверджувати, що стан атомів вуглецю і можливості їхньої взаємодії з домішаними атомами для дисперсних та великих кристалів графіту різні. Нарешті, у вигляді малих розмірів дисперсних графітоїдних утворень варто враховувати вплив поверхнево-адсорбованих атомів кисню на глибинні міжатомні зв'язки, що повинно призводити до зниження термодинамічної активності вуглецю. Прямі експерименти [158] вказують на реальну можливість одержання з водних розчинів часток графітного типу діаметром ~ 15 нм, що містять після сушіння 90 % C; 7 % O_2, 1,5 % N_2 та 1,5 % H_2. Методом центрифугуван-

ня рідких чавунів встановлено [147], що розміри відносно стійких графітних дисперсних включень складають $10^{-7}...10^{-6}$ см, що близько до розрахункових значень для зародків докритичних та критичних розмірів. Передбачається, що «недорозчиняються» і перетворюються у стійкі включення ті ділянки графіту, у яких з тих чи інших причин вміст заліза, кисню та інших домішкових елементів виявиться підвищеним. З наведених даних випливає висока стійкість «забруднених» дисперсних графітоїдних утворень у рідких чавунах. У практиці відомі випадки, коли витримка рідкого синтетичного чавуну евтектичного складу у індукційній печі порядку 80 годин при температурах 1473...1623 °К не призводила до істотної дезактивації включень-підкладок.

Щодо геометричної форми включень-підкладок графітоїдного типу можна висловити припущення, яке грунтується винятково на термодинамічних передумовах. Оскільки утворення зародків критичних розмірів для будь-яких ступенів перенасичення забезпечує локальну рівновагу, на цій стадії перетворення повинна дотримуватися умова мінімуму міжфазної енергії за рахунок переважного огранювання компактних графітних утворень базисними площинами графіту [159, 160]. Компактності зародків графіту сприяє ефект стискування включень силами міжфазного натягу, оскільки істотне розходження у кривизні поверхні привело б до існування локального перепаду тиску у зародках у сотні атмосфер.

У роботі [159] вперше було запропоновано розглядати кулясту форму як вихідну під час росту графітних включень у сірих, а також і у високоміцних чавунах. Як доказ було відзначено, що у простих чавунах, підданих швидкому охолодженню з температур рідкого стану, графітні включення, що не встигли вирости до великих розмірів, мають форму, яка близька до кулястої. У роботі [161] при гартуванні звичайних чавунів з рідкого стану у капілярах отримані майже ідеальні кулясті графітні включення.

Підтвердження позитивного впливу ефекту на ріст компактного графіту фактично отримано у роботі [162], у якій компактний графіт у Fe–C сплаві евтектичного складу утворився при зовнішньому тиску

всього 1…3 МПа. Варто підкреслити, що у нашій роботі мається на увазі компактна форма включень графіту, що мають критичні і трохи більші розміри, для який σ отримує стійке значення. Врахування ж впливу електроконтактних явищ при взаємодії дисперсних включень з рідким розплавом [163] важливий для дозародкових утворень. Якщо ідею [163, 164] про істотне зниження міжфазного натягу для включень з розмірами до 1…10 нм під впливом контактної різниці електричних потенціалів можна поширити на локальні зони кутів включень, то й у цьому випадку компактна початкова (з встановленним значенням σ) форма графітних утворень повинна мати мінімальну міжфазну енергію за рахунок максимально можливого скорочення поверхні поділу.

При подальшому зростанні зародків, коли флуктації складу і вільної енергії виявляються достатніми для утворення різного роду виступів та відгалужень на включеннях зростаючої фази, у дію вступають нові термодинамічні та кінетичні фактори, що і обумовлюють переростання зародків графіту або у пластинки (СЧ), або у глобули (ВЧ).

На закінчення наведемо окремі докази можливого інокулюючого впливу на чавуни дисперсних включень графіту, забруднених домішаними атомами заліза, кисню й інших елементів.

Враховуючи, що кисень різко знижує термодинамічну активність вуглецю у рідкому і твердому залізному розчинах, можна припустити, що модифікатори, які розкислюють за рахунок зв’язування кисню, будуть створювати у ізотермічних умовах концентраційне перенасичення розплаву вуглецем [29].

При цьому для дозародкових розмірів дисперсних включень графітоїдного типу створюються тимчасові умови для «доростання» до критичних та понадкритичних розмірів. У зв’язку з викладеним утворення тридиміту під час обробки рідкого чавуну ферросиліцієм можливо розглядати як результат ефективного розкислення розплаву.

Що стосується дезактивації зародків при перегрівах чавуну, це можна пояснити надмірно глибоким саморозкисленням розплаву вуглецем, при якому усі відносно великі графітоїдні утворення, втрачаючи кисень, частково розчиняються і отримують докритичні розміри при температурах кристалізації. Розглядаючи ці явища, варто врахо-

вувати, що зв’язок атомів кисню та інших активних елементів з атомами вуглецю зростає зі збільшенням дисперсності включень графітоїдного типу.

Кисневий стан чавуну визначається часово-температурними умовами плавки, футеровкою печі, шихтовими матеріалами, хімічним складом металу, особливостями позапічної обробки розплаву модифікаторами, режимами розливання та затвердіння виливків. З викладених позицій короткочасність впливу модифікаторів-розкисників для звичайного чавуну варто зв’язувати з поверненням кисню у рідкий розчин і відновленням вихідної однорідності фазового та хімічного складу.

З викладених позицій можна пояснити відзначений вище «модифікувальний» вплив на чавун переплавляння у аргоні [159], а також явище кристалізації без значного переохолодження високовуглецевих сплавів.

Цікаво відзначити, що межа аустеніт–розплав, як показано в роботі [139], практично не є підкладкою для зародження графіту. Спроба встановлення складу ядер «центрів» графітних включень рентгеноспектральним методом не дала однозначних результатів [148] і не могла дати, оскільки локальність визначення потрібно підвищити в цьому випадку мінімум на півтора порядки.

2.3 Активність, дезактивація і реактивація неметалічних включень, як центрів графітизації у високовуглецевих сплавах

В експериментальних дослідженнях та у промислових умовах дуже часто спостерігається утворення графітних оболонок, які покривають неметалічні включення у сплавах заліза, що графітизуються (сульфіди, оксиди та ін.). На рис. 2.14 показана рання стадія виникнення центрів графітизації в сталі складу: (за масою) 1,44 % C; 1,34 % Si; 0,49 % Mn; 0,04 % S; 0,3 % P; 0,08 % Cr, ще до початку першої стадії графітизації.

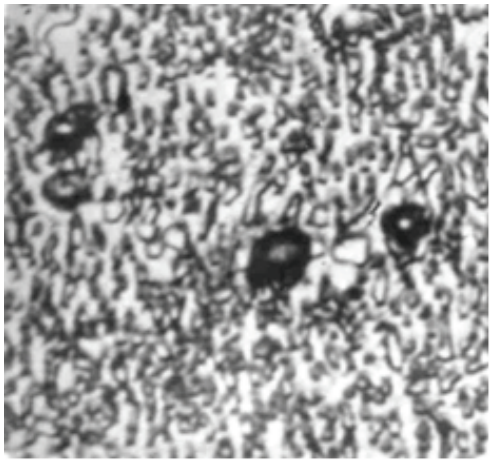


Рисунок 2.14 – Нуклеація графіту на світлих включеннях
в литій графітизованій сталі. Травлення ніталем; ×1000

На рис. 2.15 показано, що у високосірчистому білому чавуні [165] початкова стадія графітизації при відпалі призводить до утворення графітної облямівки навколо кожного включення сульфідної фази. На рис. 2.16 показані два включення, одне з яких тільки почало покриватися графітом, а інше цілком оточене графітною фазою.

Можна без перебільшення стверджувати, що при відсутності активних неметалічних включень у рідкому чавуні його затвердіння у вигляді сірого чавуну (чи високоміцного з кулястим графітом) було б практично неможливим, тому що гомогенне зародження фази з вмістом практично 100 % С, надзвичайно малоймовірне навіть у спеціально поставлених експериментах і, тим більше, у виробничих умовах.

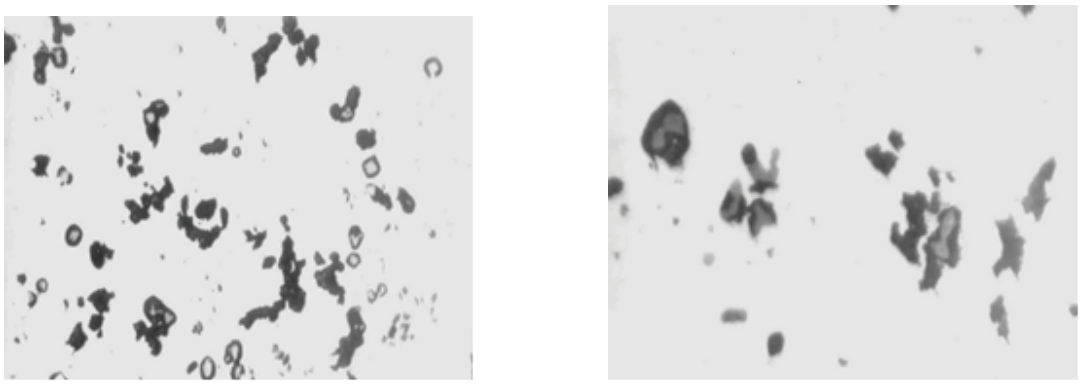


Рисунок 2.15 – Нуклеація графіту по всій зовнішній поверхні
сульфідних включень в сірчистому чавуні. Не травлено ×100; ×200

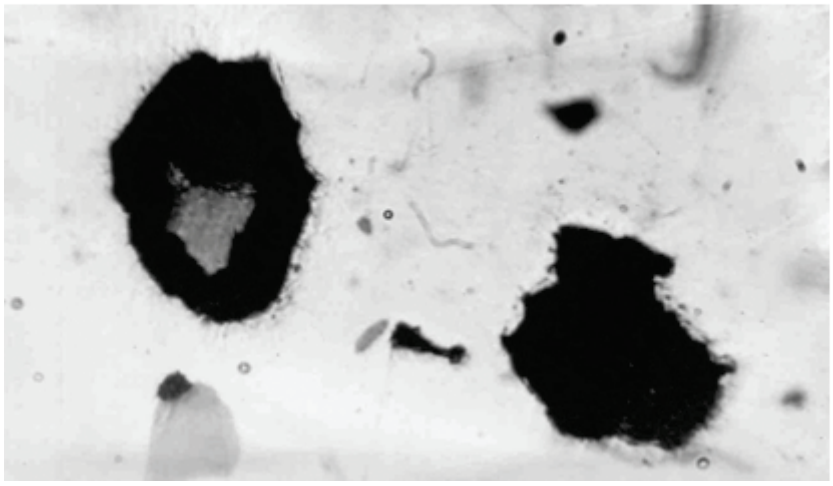


Рис. 2.16. Сульфід типу MnS в ковкому чавуні, на ділянці поверхні якого почалась нуклеація графіту та поруч знаходиться інше аналогічне включення, що вже вкрите товстим шаром графіту. Не травлено; ×1350

Разом з тим, теорія гетерогенної нуклеації графіту у чавуні дотепер явно відстає від задач, висунутих промисловістю, зокрема, з інтенсифікації процесів формування виливків із заданою структурою і властивостями при кокільному, відцентровому, напівбезупинному і безупинному литті, виробництві тонкостінних виливків.

Так, дотепер, багатьма вважається аксіомою колоїдна будова рідкого чавуну, у якому графітна фаза нібито диспергирована у вигляді осколків графіту. Відповідно до цієї теорії, висунутої Д. П. Івановим, А. А. Вертманом та А. М. Самаріним на базі ідей П. А. Ребіндера про самодиспергування графіту у деяких рідких середовищах, при затвердінні чавуну відбувається коалесценція цих осколків, тобто своєрідна гомогенна кристалізація графіту. Роль неметалічних включень у цьому випадку автоматично заперечується, чи у кращому випадку ігнорується тому, що ж може бути кращою затравкою для графіту, ніж сам графіт.

Разом з тим, за кордоном колоїдна теорія будови рідкого чавуну не знайшла помітного поширення. Навпаки, школами Б. Марінчека, К. Ортса та багатьох інших закордонних дослідників велика увага приділяється гетерогенній нуклеації графіту у чавуні на нерозчинних домішках.

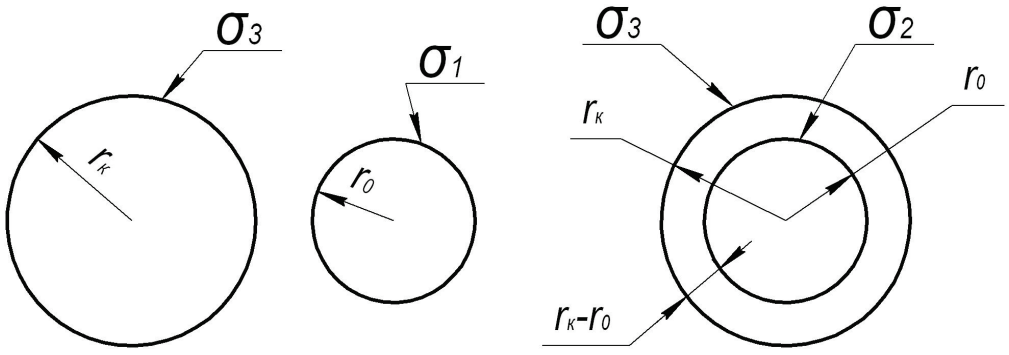
Особливої увагу заслуговують сульфіди, причому активними є сульфіди типу Mn, у той час як сульфіди типу Fe практично неактивні.

Висока розчинність останніх у металі (у порівнянні з першими) викликає стабілізацію цементиту іонами сірки, що є акцептором валентних електронів [33].

Активність нерозчинних домішок як підкладок залежить від розмірів та їх тензоактивних властивостей відносно розплаву і аж до графітної фази. Допустимо, як це вже робилося вище, що при гомогенній нуклеації графіту його зародок критичного розміру має кулясту форму (це наближення, прийняте ще з часу становлення теорій Таммана і Фольмера, не викликає великих похибок у розрахунках і в загальному відповідає експериментальним даним щодо компактної форми цього зародка не тільки у ВЧ, але й у СЧ із пластинчастим графітом).

Допустимо також, що в цьому випадку радіус $r_к = r_*^{гом}$ (рис. 2.17а). Допустимо також, що при гетерогенній нуклеації графіту неметалічне включення (н. в.) також має кулясту форму і радіус r_0 (рис. 2.17б) і, що воно покривається шаром графіту товщиною $r_*^{гом} - r_0$ [166].

Шарувате включення, яке росте на неметалічній підкладці, показане на рис. 2.17в. Для зовнішнього середовища вони рівноцінні.



а) б) в)

Рис. 2.17. Критичні радіуси графітного зародку при гомогенній нуклеації (а), при гетерогенній нуклеації на неметалічному включенні (б), та схема росту графітного включення на неметалічній підкладці (в)

Отже

$$r_*^{гет} = r_*^{гом} = r_* . \qquad (2.27)$$

Разом з тим, утворення шаруватого включення вимагає припливу незмірно меншої кількості вуглецю при дифузійному його перенесенні з обсягу розплаву до центра графітизації. Тому таке включення може дуже швидко утворитися за гранично короткий час, навіть при різко прискореному охолодженні чавуну. Цьому сприяють перераховані нижче явища. Сульфіди типу (Mn, Fe)S мають більш високий коефіцієнт лінійного розширення (к. т. р.), ніж аустеніт і ферит. Тому при охолодженні чавуну між сульфідами і металевою матрицею чавуну виникають субмікронні зазори, у яких графіт може виділяться без виникнення тиску (яке, як відомо [29], гальмує процес графітизації).

При гомогенній нуклеації за схемою, рис. 2.17а, зміна вільної енергії G чавуну дорівнює, відповідно до класичної теорії Таммана

$$\Delta G_{*гом} = \frac{4\pi}{3} r_*^3 \Delta G_v + 4\pi r_*^2 \sigma_3 = \max , \qquad (2.28)$$

причому знаходимо, прирівнюючи до нуля першу похідну цієї функції

$$r_* = -\frac{2\sigma_3}{\Delta G_v} , \qquad (2.29)$$

де ΔG_v – питома об'ємна вільна енергія перетворення (тобто в нашому випадку – виділення графіту з розплаву).

При гетерогенній нуклеації за схемою на рис. 2.17б

$$\Delta G_*^{гет} = \frac{4\pi}{3}\left(r_*^3 - r_0^3\right)\Delta G_v + 4\pi r_*^2 \sigma_3 + 4\pi r_0^2 \sigma_2 - 4\pi r_0^2 \sigma_1 . \qquad (2.30)$$

Останній доданок має від'ємний знак, оскільки поверхня розділу розплав – н.в. зникає в процесі утворення графітної оболонки.

Підставляючи у (2.28) і (2.30) значення r_*, згідно з (2.27) і (2.29), та визначаючи відношення $\Gamma = \Delta G_*^{гет} \big/ \Delta G_*^{гом}$, одержимо

$$\Gamma = 1 - \frac{r_0^2 (\Delta G_v)^2}{4\sigma_3^3}\left[r_0 \Delta G_v - 3(\sigma_2 - \sigma_1)\right]. \qquad (2.30)$$

При цьому, ввівши цілком припустиму на даному етапі апроксимацію, ми значно спростили вираз (2.30). Розглянемо два визначених випадки:

а) Г = 0. Тоді: $\sigma_1 / \sigma_3 = \sigma_2 / \sigma_3 + 1;$ (2.31)

б) Г = 1. Тоді: $\sigma_1 / \sigma_3 = \sigma_2 / \sigma_3 + 2/3.$ (2.32)

Перший випадок відповідає $\Delta G^{гет} = 0$, тобто безперешкодному зародкоутворенню (за типом графіт на графіті). Другий випадок відповідає рівності $\Delta G_*^{гет} = \Delta G_*^{гом}$

На рис. 2.18 прямі 1 та 2, що відповідають рівнянням (2.31) і (2.32), поділяють простір графіка на три зони: I – область активних гетерогенних зародків, II – проміжна зона, III – область пасивних н. в.

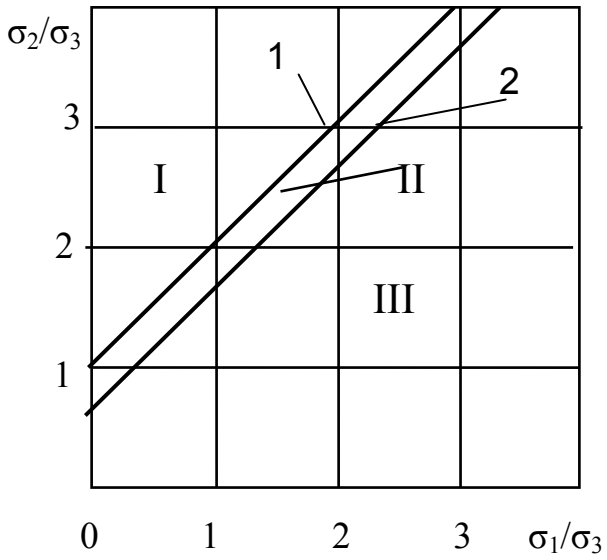


Рисунок 2.18 – Границі між зонами активних та пасивних неметалічних включень радіусом $r \cong r_*$: $1 - \sigma_1 = \sigma_2 + \sigma_3$; $2 - \sigma_1 \cong \sigma_2 + \frac{2}{3}\sigma_3$

Отже, недостатньо знати вплив елементів-модифікаторів (чи демодифікаторів, ремодифікаторів) на рівень одного тільки σ_3 тому, що в рівняннях (2.31) і (2.32) σ_3 знаходиться в знаменнику як лівої їхньої частини, так і правої. Як бачимо, включення тим активніші за центри графітизації, чим вище відношення σ_1 / σ_3 і чим нижче σ_2 / σ_3.

До зони II відносяться н. в., які неактивні чи слабкоактивні при рівноважній температурі затвердіння, але які можуть активізуватися під час збільшення переохолодження.

Такі тензоактивні елементи як сірка, кисень, вісмут, телур, почасти сурма дезактивують підкладкові н. в., у тому числі і розглянутих типів. Добавка інокулюючих модифікаторів, що містять компоненти з високою спорідненістю до кисню і халькогенів, призводить до реактивізації н. в. Але при перемодифікуванні чавуну надлишок таких сильних розкисників та десульфураторів, як лужно-земельні і рідкоземельні метали (що є одночасно тензоактивними елементами) може перейти в розчин у розплавлений метал і почати грати уже роль дезактиваторів, заміняючи у цьому відношенні вилучені ними елементи (рис. 2.19).

У цьому плані дуже перспективні такі лужно-земельні метали як Ca й особливо Ba і Sr. Вони практично нерозчинні у залізних розплавах і тому останні фактично неможливо перемодифікувати цими елементами (рис. 2.19б).

З наведених даних видно, що зв’язана у сульфідних фазах сірка у більшості випадків (у залежності від тензоактивних властивостей сульфідів різного типу) сприяє нуклеації графіту. Сірка, що знаходиться у розчині, навпаки, «отруює» (poisoning) поверхню н. в. та графітоїдних угрупувань [29] та перешкоджає нуклеації графіту (наявність у чавуні сульфідів типу Fe, що мають підвищену розчинність, відповідає другому випадку). Однак існує незвична ситуація, коли розчинена сірка може сприяти графітизації чавуну [9]. Коротко розглянемо її.

Чавуни зі зниженим вуглецевим еквівалентом звичайно тверднуть білими. Їх інокулююче модифікування спочатку викликає утворення величезного надлишку центрів графітизації. У низькосірчистих чавунах (наприклад, синтетичний, виплавлюваний дуплекс-процесом «дугова електропіч–дугова електропіч» на КАМАЗі), ці центри швидко розчиняються і не доживають до початку затвердіння рідкого чавуну у ливарній формі [10]. Ефект інокулюючого модифікування виявляється занадто швидкоплинним і тому неефективним.

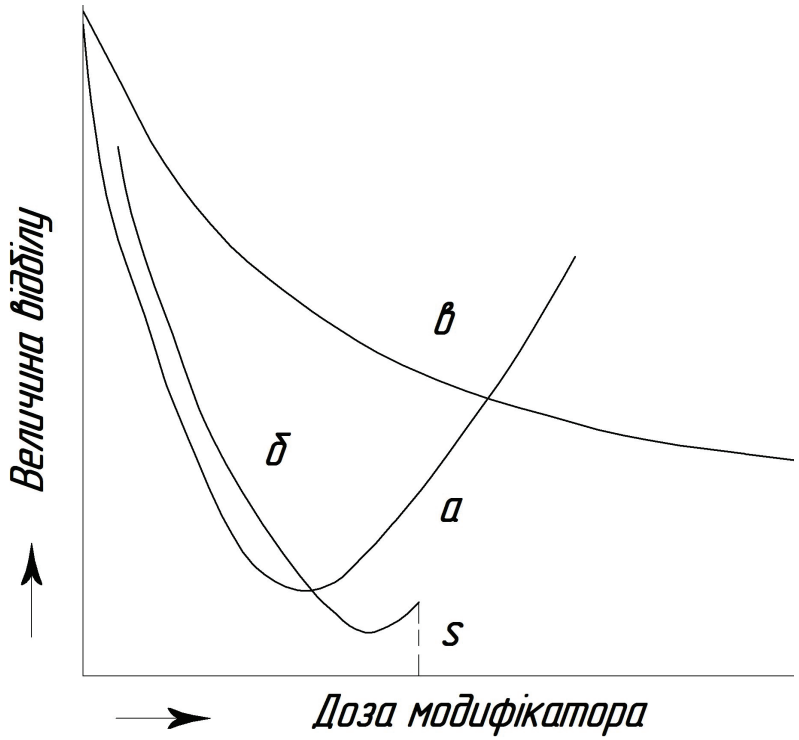


Рисунок 2.19 – Схема, що ілюструє вплив різних типів модифікаторів інокулюючої дії на сірий чавун: а) – рідкоземельні елементи; б) – лужно-земельні елементи, що мають низьку межу розчинності у розплаві; в) – наведена для порівняння крива, що відноситься до модифікаторів типу феросиліцію і графіту з відносно високою розчинністю у рідкому чавуні

У сірчистих чавунах сірка в процесі інокулюючого модифікування сорбується на поверхні центрів графітизації (що виникають у надрівноважній кількості протягом, буквально, першої хвилини обробки розплаву) і перешкоджає, тим самим, їх передчасному розчиненню.

В обох розглянутих випадках сірка служить тензоактивним інгібітором. У першому варіанті вона сповільнює ріст центрів графітизації та відбілює чавун. В другому – вона сповільнює їхнє розчинення (коли центри графітизації виникають усупереч присутності сірки, внаслідок сильного інокулюючого ефекту обробки), діючи як своєрідний «графітизатор». Така подвійність впливу сірки свідчить про його переважно кінетичний характер.

Велика роль кисню. Якщо рідкий чавун сильно перегріти, відбувається не тільки дезактивація центрів кристалізації за відомим механізмом В. І. Данилова, але і настає саморозкислення розплаву власним вуглецем. Такий «перетермообробленний» розплав (маючи на увазі

надлишкову термочасову обробку – totgebraten, за термінологією К. Ортса) втрачає здатність бути модифікованим інокулюючими добавками, бо у системі немає необхідної кількості кисню для взаємодії з елементами – розкиснювачами, що входять до складу модифікаторів, і для замутнення розплаву необхідним набором н. в. Щоб повернути рідкому металу цю здатність його необхідно остудити і дати кисню час для його повернення у розплав (з атмосферної печі, шлаку і вогнетривів).

На цих теоретичних основах ґрунтується і «зустрічне» модифікування чавуну, наприклад, ферросиліцієм та вісмутом. Сам по собі вісмут відбілює метал, але невеликі його добавки при «зустрічному» модифікуванні зменшують або цілком ліквідують відбілювання [128].

Висновки

1. На поверхню неметалічних включень нашаровуються графітоїдні оболонки з дуже тонким активним вуглецевим шаром і утворюються центри графітизації з тими ж зародковими властивостями, що і у монолітних (суцільних) графітних центрів критичного і закритичного розмірів, які утворюються при гомогенній нуклеації.

2. Аналіз співвідношень поверхневих натягів на межі трьох графітних фаз у системі *розплав–неметалічне включення–графіт*, що дозволяє розмежувати області активних і неактивних включень стосовно процесу нуклеації графітної фази в чавуні, що твердне.

3. Сірка та інші тензоактивні елементи мають значний вплив на нуклеаційну активність системи рідкий чавун–неметалічні включення.

РОЗДІЛ 3 ТЕХНОЛОГІЧНО СТАБІЛЬНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА АНТИФРИКЦІЙНИХ ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВИХ СПЛАВІВ З ДРІБНОЗЕРНИСТИМ КОМПАКТНИМ ГРАФІТОМ

3.1 Оптимальні склади антифрикційних залізовуглецевих сплавів з дрібнозернистим компактним графітом

Прикладом технологічно стабільного процесу є виробництво феритного ковкого чавуну, що має вікову давнину з часу його винаходу Бойденом.

Перше «плато» стабільності – «біла» мікроструктура вихідних виливків. Дійсно, останні не можуть бути вибілені, наприклад, 120 %. «Запас відбілюваності» гарантує стабільність технології навіть при достатньому розмаху коливань внутрішніх та зовнішніх факторів (хімічний склад металу, його спадкові властивості, вологість ваграночного дуття, день тижня тощо).

Друге «плато» стабільності – перша стадія графітизації. «Запас відбілюваності», як відомо, не псує метал, що досягнув бажаного двофазного аустеніто-графітного стану.

Третє «плато» – охолодження під час проміжної стадії графітизації, коли «із запасом» запобігається випадання вторинного цементиту.

Четверте «плато» – друга стадія графітизації, коли знову перевідпалити метал неможливо [167].

Виробництво високоміцного чавуну з кулястим графітом є технологічно недостатньо стабільним процесом, що вимагає високої технологічної дисципліни на всіх його стадіях. Ще менш «надійним» є виробництво чавуну з вермикулярним графітом, ця технологія є «на вістрі ножа», тому не приживається у країнах СНД та низці інших. Разом з тим, існують технологічно стабільні процеси виробництва сплавів з компактними формами графіту, що відрізняються властивостями, які не нижчі ніж у ЧКГ або ЧВГ [168].

Такими є лита графітизована сталь і чавун з дрібнозернистим компактним графітом (ЧДКГ) [169, 129]. У сучасних умовах підсилювання нестабільності вхідних шихтових матеріалів, дефіциту та високою

вартістю магнію і комплексних сфероїдизуючих модифікаторів зазначені два типи сплавів мають право на нішу серед інших графітомістких сплавів заліза.

ЧДКГ відрізняється від класичного ковкого чавуну підвищеним вмістом кремнію. У цьому випадку первісне відбілювання виливків досягається за рахунок підвищення вмісту сірки в металі, його мікролегування вісмутом, чи телуром або їх сполукою Bi_2Te_3 (чи лігатурою Cu_4Te_3ZnTe [170]). Дуже вигідне в цьому випадку кокільне лиття, що не тільки стабілізує процес одержання цілком вибілених литих заготовок, але і сприяє подрібненню ледебуритної структури. Цей фактор також прискорює графітизувальний відпал і зменшує хімічну мікронеоднорідність металу щодо кремнію і марганцю після відпалу [71].

Отже, використовуючи легування чавуну сіркою в якості потужного технологічного інструменту, можна в принципі досягти таких цілей:

– відбіл чавуну у виливках при його затвердінні, незважаючи на високий вміст у ньому вуглецю і кремнію (наприклад, характерне для звичайного ваграночного сірого чавуну);

– швидкість графітизації у твердому стані з утворенням компактного графіту замість пластинчастого в аналогічному чавуні, виплавленому традиційним способом [65].

Відомо, що при підвищеному вмісті кремнію в ковкому чавуні форма включень вуглецю відпалу погіршується, але при легуванні металу сіркою ця форма знову поліпшується.

Цим важелем можна успішно користуватися під час створення та розвитку нових технологічних процесів. Ці процеси легко здійсненні під час одержання тонкостінних, або литих у кокіль виливків. Для товстостінних виливків, які твердіють при менших швидкостях охолодження, цього важеля може виявитися недостатньо, у виливку випадають кулясті евтектичні колонії дрібнозернистого пластинчастого чи кораловидного графіту. Після графітизувального відпалу ці кулясті пластівчатоподібні включення набувають вигляду, що показаний на рис. 3.1. Механічні властивості чавуну виходять зниженими.

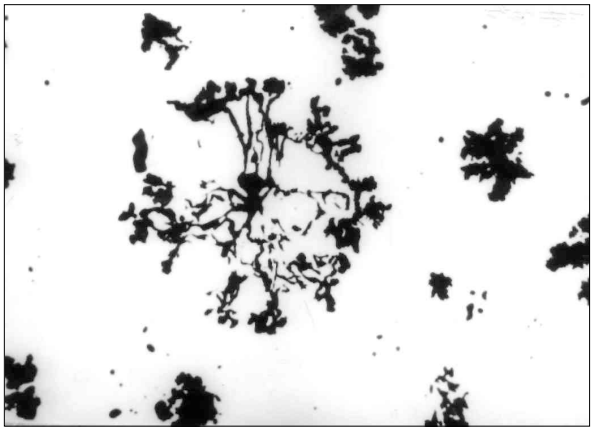


Рисунок 3.1 – Куляста колонія пластівчастого евтектичного графіту в не повністю вибіленому чавуні після його графітизувального відпалу. Товщина стінки литої проби 40 мм. Шліф не травлений; ×100

Для боротьби з цим явищем розроблений метод додаткового модифікування чавуну сильнодійними відбілювальними присадками Bi і Te. У цьому плані дуже перспективна присадка сполукою Bi_2Te_3 (що містить близько 50 % Bi і 50 % Te).

Ця сполука має порівняно високу температуру плавлення через міцність сил зв'язку метал–металоїд і відповідно низьку пружність парів Bi і Te. Тому втрати при введенні лігатури в рідкий чавун мінімальні. Цьому сприяє також те, що така лігатура має щільність трохи вищу, ніж у рідкого чавуну і вона тоне в ньому.

Після розчинення в рідкому металі сполука Bi_2Te_3 цілком дисоціює через те, що зв'язки Fe–Te набагато міцніші зв'язків Bi–Te. Модифікування високосірчистих чавунів вісмутом чи лігатурою Bi_2Te_3 практично не впливає на тривалість графітизувального відпалу.

На рис. 3.2 показана мікроструктура такого чавуну, який відрізняється підвищеним вмістом кремнію та сірки і зниженим вмістом марганцю (у % за масою: 3,05 C; 2,95 Si; 0,35 Mn; 0,238 S; 0,056 P). Для запобігання утворення ділянок з сірим чавуном його в рідкому стані обробляють 0,01 % Bi_2Te_3.

Перша стадія відпалу повністю завершилася при 1223 °K за 20 хвилин.

Другої стадії (тобто відпалу на феритну структуру) фактично немає, вона дуже швидко протікала при охолодженні через критичний інтервал внаслідок високого вмісту Si у металі.

У таблиці 3.1 наведені рекомендовані режими для графітизувального відпалу сірчистих чавунів із двома різними рівнями вмісту кремнію. Кремнисті чавуни у цьому випадку оброблені Bi_2Te_3 для стабілізації наскрізного відбілу у виливках.

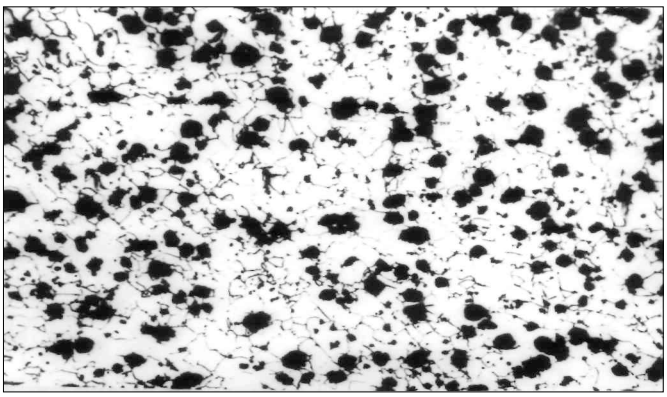


Рисунок 3.2 – Відпалений сірчистий висококремнистий білий чавун, оброблений 0,01% лігатури Bi + Te. Товщина стінки литої проби 40 мм. Шліфт травлений ніталем; ×100

Високий вміст кремнію в сплавах дозволив використовувати самовідпал виливків замість графітизувального відпалу. Він полягав у «гарячій» вибивці виливків і вміщенні їх у теплоізольований термостат при 1253 °К з поступовим охолодженням у ньому до 1223 °К протягом 2 годин, після чого подальше охолодження на перлітну структуру чи перлітно-феритну структуру відбувається на повітрі.

Таблиця 3.1 – Оптимальна тривалість графітизувального відпалу

Найменування чавунів	Оптимальна тривалість графітизувального відпалу, год.					
	На перліт		На ферит			
			1123 °К		1223 °К	
	1123 °К	1223 °К	1 стадія	2стадія (охолодж.)	1 стадія	2стадія (охолодж.)
Середньокрем–нисті (~ 1,8 % Si)	2,0	0,5	2,0	12,0	0,5	12,0
Висококремнисті (~ 3,0 % Si)	0,5	0,33	0,5	24,0	0,33	24,0

Така енергозбережна технологія дозволяє повністю завершувати першу стадію графітизації (а якщо необхідно і другу стадію) без витрат енергоносіїв. Деякий її недолік полягає в тому, що структура вуг-

лецю відпалу виходить у цьому випадку менш рівномірною, включення графіту більш віддалені, більші і менш компактні.

Механічні властивості отриманих сплавів наведені в таблиці 3.2. В неї включені також і мідно–сірчисті чавуни, отримані введенням сірки в метал у вигляді лігатури Fe–C–Cu–S [171]. Як видно з таблиці 3.2, у запропонованому класі сплавів досягнуті механічні властивості, які є проміжними між властивостями високоміцних та ковких чавунів, з одного боку, і сірих чавунів, з іншого.

Таблиця 3.2 – Механічні властивості отриманих сплавів

Хімічний склад, % *						Тривалість відпалу при 1223–1253 °К	Механічні властивості			
C	Si	Mn	Cu	S	P		$\sigma_в$, Мпа	$\sigma_{0,2}$, Мпа	δ, %	НВ
2,92	2,54	0,41	–	0,28	0,08	2	710	650	2	230
3,28	2,76	0,44	–	0,35	0,10	1	550	500	2,6	210
2,90	3,55	0,40	–	0,33	0,09	0,5	470	430	5,5	200
3,12	3,97	0,37	–	0,40	0,08	0,25	490	460	6,5	180
2,90	2,48	0,33	1,21	0,39	0,08	1	760	700	2,5	240
3,32	2,56	0,33	0,92	0,36	0,09	1	660	630	2	220
2,95	3,60	0,25	1,27	0,41	0,07	0,25	880	820	2	230
2,96	3,98	0,25	1,16	0,37	0,09	0,25	770	750	2,5	230
2,92	3,70	0,33	–	0,37	0,09	2(само-відпал)	610	–	2,2	210
3,27	3,00	0,44	–	0,47	0,12	2(само-відпал)	510	–	2,0	200

Примітка. * – вміст хрому в металі у вигляді домішок 0,09…0,11 %

Слід зазначити, що ці нові сплави відрізняються підвищеною зносостійкістю, добрими антифрикційними властивостями, припрацьовуваністю й оброблюваністю різанням [130]. Вони поступаються ковким феритним чавунум у холодостійкості через підвищений вміст кремнію.

Технологічна стабільність процесів одержання запропонованого нового класу чавунів така. На стадії одержання виливків з білого ча-

вуну ця стабільність обумовлена тим, що неможливо одержувати відбіл, що перевищує 100 %.

Високий вміст сірки у металі і застосування модифікування чавуну сильнодійними відбілювальними елементами – вісмутом та телуром, що дозволяють гарантовано утримувати вміст графіту в литому металі нижче 0,05…0,1 %, тобто лише у вигляді дисперсних центрів графітизації.

У цьому випадку навіть при істотних коливаннях внутрішніх і зовнішніх параметрів сучасних недосконалих технологічних процесів це суттєво стабілізує дану стадію технологічного процесу [172, 173].

Швидке протікання першої стадії графітизувального відпалу забезпечує стабільність і цієї стадії технологічного процесу. При досягненні термодинамічної рівноваги аустеніт + графіт деяке подовження першої стадії графітизації (наприклад до 0,5 годин замість 0,33 години) не вносить будь-яких змін у систему і забезпечує необхідний «запас стабільності» цієї стадії.

Швидке протікання проміжної стадії відпалу гарантує систему від випадання вторинного цементиту. Швидке протікання другої стадії графітизації забезпечує необхідний запас стабільності її, тому що вміст фериту в металевій матриці чавуну не може перевищити 100 % [174].

3.2 Оптимальний склад графітизованої сталі та економні режими бейнітного гартування

Виробництво високоміцного чавуну (ВЧ) супроводжується технологічними труднощами і високою собівартістю. Разом з тим давно розроблена технологія виробництва графітизованої сталі [3], що має той же чи більш високий комплекс конструкційних властивостей. Головний недолік цього матеріалу – велика тугоплавкість у порівнянні з чавуном і відповідно менша рідкотекучість і формозаповнюваність. На відміну від гостованих марок графітизованих сталей ЭИ293; ЭИ336; ЭИ366 [82] у досліджуваній сталі легувальним елементом є сірка.

У нашій роботі досліджено вплив сірки як поверхнево-активного елемента і розроблено нові склади сірчистого зностійкого антифрикційного і добре оброблюваного сплаву, що має ливарні властивості,

які мають чавуни, але їх механічні властивості відповідають характеристикам сталі і високоміцних чавунів.

Поставлена мета досягається тим, що вміст вуглецю в графітизованих сталях підвищується до 1,8...2,2 % (тобто досягає границі між сталями і чавунами), вміст кремнію до 1,8...2,2 %, а вміст сірки підвищується до 0,15...1,0 %.

При вмісті меншому 1,8 % С плавкість сплавів ще досить низька, рідкотекучість недостатньо висока. При вмісті більшому 2,2 % С сплави переходять у розряд чавунів (після графітизувального відпалу – типу ковких). При вмісті кремнію до 1,8 % графітизувальний відпал занадто тривалий, а аустеніт недостатньо легований кремнієм для необхідної його прогартовуваності на мартенсит чи бейніт. При вмісті 2,2 % Si холодостійкість і в'язкість сталі неприпустимо сильно знижується. При вмісті до 0,15 % сірка не підвищує рідкотекучість сплавів (а навіть знижує її, з'єднуючись з марганцем) та істотно не впливає на антифрикційні і зностійкі властивості металу, а також і його оброблюваність різанням тому, що недостатньо численні сульфіди оточені графітною фазою. У залізо-графітні спечені матеріали сірку додають у значно більшій кількості. Крім того, присадка сірки у кількостях до 0,12 % вже описана в літературі [96, 92].

При вмісті сірки вище 1 % розплав має тенденцію до розшарування на два розплави – високовуглецевий низькосірчистий і низьковуглецевий високосірчистий. Внаслідок цього різко підсилюється мікро- та макроліквацийна неоднорідність виливків. Крім того, зниження механічних властивостей сталі при цьому стає неприпустимо великим.

Високі зносостійкі властивості сірчистих високовуглецевих сплавів (у тому числі литих та спечених) обумовлені тим, що в зонах молекулярного схоплювання на межі між сульфідним включенням і металевою матрицею відбувається контактне плавлення (зворотна евтектична реакція) і утворена легкоплавка сірчиста евтектика починає відігравати роль рідкого мастила, що попереджає подальший локальний знос у цій зоні. Цим же пояснюються і антифрикційні властивості цих сплавів в умовах сухого та граничного тертя.

Вміст марганцю в сталі є похідним від вмісту сірки. При 0,15…0,20 % S мінімальний вміст марганцю, при якому не утворяться

сульфіди типу Fe, коливається від 0,15 × 6,5 = 1,0 % до 0,2 × 6,5 = 1,3 % [175].

Відповідно до роботи [176] марганець при його вмісті до 1,2…1,3 % практично не впливає на тривалість першої стадії графітизації графітизованої сталі. Вміст марганцю нижче 0,4 % рідко зустрічається у шихтових матеріалах та при цьому погіршується відпал.

Отже, рекомендований інтервал вмісту марганцю дорівнює 0,4...1,3 %. Чим менше відношення % Mn : % S, тим компактніші включення графіту, але тим гірший відпал сталей, що графітизуються. Тому сталі з підвищеним і високим вмістом сірки, що мають найкращі триботехнічні властивості, вимагають більш тривалого графітизувального відпалу.

Мікродомішки бору та азоту у графітизованих сталях, що приводять до утворення центрів графітизації типу BN, дуже корисні [92].

У досліджуваному новому сплаві вони збережені у межах 0,003…0,005 % B та 0,001…0,008 % N, характерних для максимально ефективного їхнього впливу. Високий вміст ЛЗМ та РЗМ у запропонованому новому сплаві неприпустимий через небезпеку утворення великих і шкідливих неметалічних включень типу сульфідів, ще у розплаві до початку кристалізації виливків. Розрахунками за методикою [177] визначено: що Σ(ЛЗМ + РЗМ) % не повинна перевищувати 0,2 % по присадці і залишковому вмісту в металі до 0,02 %.

Сталь виплавляли у печі Таммана, причому сірку вводили у вигляді порошку сульфіду заліза у суміші з чавунною стружкою, що закладаються на дно тигля. Розливання вели у металеві форми та гартували виливки у воді з метою збільшення числа центрів графітизації.

Важливим у нашій роботі є і та обставина, що сірка підвищує прогартовуваність аустеніту на мартенсит чи бейніт внаслідок адсорбції сірки на границях зерен і інших поверхнях.

Графітизувальний відпал проводили в камерній печі при 950 °C протягом 1...8 годин у залежності від відношення % Mn : % S.

Для отримання структури сорбітизованого перліту охолодження проводили на повітрі, а під час охолодження у холодній воді отримували мартенситну структуру. Проводилося також гартування на бейніт (див. нижче). Графітизувальний відпал поєднувався з аустенізацією

під гартування, що в умовах виробництва дає значний економічний ефект за рахунок економії двох операцій охолодження та нагрівання.

Тривалість приробки та знос сталі визначали на машині СМЦ–2 за схемою «диск–колодка». Диск зі сталі 45Х термічно оброблений, твердість $НКС_е$ 48…52 та його колова швидкість 1,5 м/с. Тиск на нерухомий зразок 1,2 Н/мм^2. Як мастило, що моделює напівсухе тертя, застосовувалася дистильована вода, що дозволило скоротити тривалість випробувань.

Оброблюваність різанням визначалася за методикою та на установках, розроблених у Вінницькому політехнічному інституті [178, 179].

Оброблюваність оцінювали у відносних величинах, прийнявши за одиницю оброблюваність литої сталі 35Л. Результати випробувань наведені у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Склад та механічні властивості матеріалів

Матеріал	Вміст елементів (%, мас)					Механічні властивості			
	C	Si	Mn	S	Присадки	$\sigma_в$	δ	НВ	*КС*
						Мпа	%	Од.	кДж/м^2
Сірчистий чавун після відпалу	3,3	2,2	0,4	1,0	0,004 В	345	3,3	222	32
Сталь 35Л після нормалізації	0,34	0,47	0,61	0,022	–	500	15,0	156	35
Сталь 125С2РЛ після нормалізації та відпуску	–	–	–	–	0,2 Се	385	10,0	217	315
Сталь 200С2 після нормалізації	2,02	1,96	0,61	0,51	0,004 В 0,02 (ЛЗМ + РЗМ)	830	9,2	207	282
Те ж після відпалу									
I	–	–	–	–	–	810	8,3	202	270
II	–	–	–	–	–	790	12,2	190	305
III	–	–	–	–	–	780	10,2	179	275

Нова сталь містить компоненти в таких межах, мас: % С 1,8… 2,2; Si 1,8…2,2; Mn 0,4…1,3; S 0,15…1,0; B 0,003…0,005; N 0,001…0,008; Σ(ЛЗМ + РЗМ) до 0,02 % та Fe – інше (з урахуванням домішок фосфо-

ру, кисню, водню, хрому, нікелю, міді та інших елементів), що містяться у допустимих межах для технічних сплавів [2].

Введення у сталь підвищених кількостей сірки забезпечило збільшення її зностійкості в 1,4…2,1 разів, зниження коефіцієнта тертя у 1,2…1,4 рази, підвищення оброблюваності різанням у 1,2…3,1 рази (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 – Триботехнічні властивості матеріалів та оброблюваність різанням

Матеріал	Триботехнічні властивості			Обробка різанням
	Знос, мг/см^2	Час приробл, хв.	Коеф. тертя	
Сірчистий чавун після відпалу	18,2	145	0,12	3,2
Сталь 35Л після нормалізації	42,5	190	0,22	1,0
Сталь 125С2РЛ після нормалізації та відпуску	31,2	160	0,18	1,7
Сталь 200С2 після нормалізації	14,1	140	0,12	1,4
Те ж після відпалу				
I	17,2	130	0,14	1,5
II	16,8	125	0,16	1,5
III	22,1	120	0,17	1,6

Розроблено нові режими бейнітного гартування, більш технологічні та економічні:

1. Короткочасна витримка деталі, що гартується, у ванні із сумішшю рідкого та кристалічного цинку, що має постійну температуру 419 °С, і наступне швидке перенесення в атмосферну піч з температурою 320…420 °С (у залежності від необхідної структури нижнього чи верхнього бейніту та відповідної твердості деталей). Витримка в цинку звичайно складає менше хвилини та залежить від перетину деталей, що піддаються загартуванню.

2. Короткочасне гартування у холодній воді (чи розчині NaCl) з витримкою у ній 3…4 секунди, зі швидким перенесенням у киплячу чи гарячу воду, витримкою в ній 5…15 секунд і швидким перенесенням у атмосферну піч з температурою 320…420 °С.

В обох випадках наступна витримка у атмосферній печі складає 0,5…1,5 години (у залежності від вмісту кремнію та марганцю у сталі).

Подальше охолодження на повітрі.

При другому варіанті бейнітного гартування в поверхневому шарі деталей, особливо в тонкостінних, і їх виступаючих частинах може утворитися невелика кількість мартенситних голок (звичайно до 20 %). Це не може бути на перешкоді для впровадження процесу у виробництво, тому що ці голки потім відпускаються на троостит, що має властивості аналогічні властивостям бейніту, що утворився у проміжках між голками мартенситу.

Згідно з [81] графітизована сталь, що перенесла бейнітний розпад при 350 °С, має твердість HRC 50, отримує при цьому ударну в'язкість КС = 50…70 кДж/м^2 – у кілька разів перевищуючу КС тієї ж сталі після мартенситного гартування та низького відпуску.

Бейнітне гартування графітизованої сталі має велике майбутнє принаймні з двох причин:

1. Після завершення 1 стадії графітизувального відпалу деталі готові для бейнітного гартування, спеціального нагрівання під аустенізацію металевої матриці не потрібно.

2. Високий вміст кремнію у металі сприяє підвищенню його прожарюваності (вона складає для сталі 125С2 не менше 8…11 мм за Джоміні, ГОСТ 5657–69, а критична швидкість охолодження під час мартенситного гартування дорівнює 85…100 °С/с). Прогартовуваність сталі може бути додатково збільшена на 30…80 % мікролегуванням бором.

Кремній у сталі перешкоджає бейнітному розпаду переохолодженого аустеніту на ферито-цементитну голчасту структуру та сприяє перетворенню його у дисперсну суміш пересиченого вуглецем аустеніту (стабілізованого високим вмістом вуглецю) та пересиченого вуглецем фериту, що лише потім може почати виділяти надлишкову дисперсну карбідну фазу.

Тому в кремнистих сталях з бейнітною структурою присутній в досить великій кількості аустеніт (до 30 %). Думка про те, що його міститься всього 5…7 % [81], помилкова.

Цей аустеніт метастабільний та легко наклепується, що й обумовлює високі механічні властивості і зностійкість бейнітної графітизованої сталі.

Мідь у цьому плані є аналогом кремнію і теж сприяє безкарбідній першій стадії бейнітного розпаду переохолодженого аустеніту. Разом з тим і кремній і мідь у графітизованій сталі відіграють, у першу чергу, роль елементів-графітизаторів.

Те, що вони можуть одночасно служити бейнітоутворювальними елементами, є великим подарунком нам, піднесеним тим величезним парадоксом у металознавстві, коли у бейніті елементи типу Si чи Al раптом служать аустеніто-стабілізуючими легувальними компонентами.

У зв'язку з цим необхідно ще раз підкреслити перспективність легування графітизованої сталі міддю (до 1,5 % згідно з [81]), відзначену вище. Графітизована сталь легко піддається іншим видам термообробки (наприклад, поверхневому гартуванню СВЧ [81, 180, 181] та хіміко-термічній обробці.

3.2.1 Графітизація литої сталі в процесі контрольованого охолодження виливків у ливарній формі

Вище вже була звернена увага на це досягнення матеріалознавства і ливарного виробництва [81]. У даному короткому розділі йому приділено мінімум уваги через складність організації розливання сталі 125С2, перегрітої до 1590 ± 10 °С, у керамічні форми, нагріті до 380 ± 20 °С. Тільки в цьому випадку забезпечується проходження виливками, що остигають, аустенітного інтервалу температур зі швидкістю $v_{охол} \leq 0{,}133$ °С/с, коли весь надевтектоїдний вуглець встигає виділитися у вигляді графіту. Це різко спрощує технологічний процес, усуваючи одну чи кілька операцій термообробки. Разом з тим, досягається дуже високий комплекс механічних властивостей литого металу.

На підставі великого масиву експериментальних даних у роботі [81] були визначені такі залежності механічних властивостей сталі типу 125С2 :

$\sigma_в = 921{,}3 - 36{,}4\text{C} + 12{,}0\text{Si} + 4{,}7\ v_{охол}$ (МПа);

$\sigma_{0,2} = 614{,}6 - 29{,}6\text{C} + 16{,}3\text{Si} + 1{,}4\ v_{охол}$ (МПа);

$\delta = 5{,}49 - 0{,}46\text{C} + 0{,}28\text{Si} - 0{,}31\ v_{охол}$ (%);

$KC = 465 - 54{,}2\text{C} + 26{,}4\text{Si} - 2{,}8\ v_{охол}$ (кДж/м^2);

$\text{НВ} = 225{,}3 - 15{,}6\text{C} + 3{,}8\ v_{охол}$ (МПа · 10^{-1});

$f = 0{,}46 - 0{,}073\text{C} + 0{,}016\text{Si} + 0{,}003\ v_{охол}$ (сухе тертя).

Замість цієї не дуже перспективної технології може бути запропонований і вивчений інший варіант – «гаряча вибивка» виливків з ливарної форми, швидке перенесення у термостат, де забезпечується:

– вирівнювання температури в усіх перерізах і частинах виливків;

– проходження металом інтервалу 1-ї стадії графітизації зі швидкістю $v_{охол} \leq 0{,}133$ °С/с;

– підігрів термостата при мінімальних додаткових енерговитратах у тих випадках, коли простий «самовідпал» виливків недостатній для забезпечення повної графітизації надевтектоїдного вуглецю.

Це напрямок матеріалознавства може мати особливе практичне та наукове значення. У роботах [104, 105], показано, що «первісний» аустеніт, що утворився з розплаву і ніколи ще не мав фазових перетворень нижче критичних точок, містить дуже мало «центрів розпаду» і тому набагато більш стабільний у переохолодженому стані, ніж аустеніт, що вже раніше побував перлітом і тому має такі «центри розпаду». Отже, технологія, що базується на використанні властивостей «первісного» аустеніту, дозволяє досягати низки цілей, недосяжних у звичайних умовах без застосування легування металу елементами, що підвищують його прогартовуваність.

3.2.2 Зностійкість і оброблюваність різанням

Проведені дослідження [181,182,183] дозволяють характеризувати графітизовану сталь, як антифрикційний та зностійкий матеріал, що має, разом з тим, підвищену оброблюваність різанням. Інакше кажучи, її можна розглядати як своєрідну автоматну сталь. Її оброблюваність різанням нижча, ніж у сірого чавуну, але порівняння з такою у перлітного високоміцного чавуну з кулястим графітом.

Впровадження графітизованої сталі дало відмінні результати щодо підвищення зностійкості цілої низки деталей сільгоспмашин [81]. Гарні результати отримані і на прокатних валках [184].

3.2.3 Теоретичні та експериментальні дані і передумови

Сталь (сплав) 200С2. У роботах В. М. Жураковского показано [81], що у сталі типу 125С2 спостерігається сильна «пряма» мікроліквація кремнію, значно переважаюча «пряму» мікроліквацію марганцю. Виявлено також, що це негативно впливає на механічні властивості сталі і викликає заміну в’язкого «чашкового» зламу сталі крихким під час проведення мікрофрактографічних аналізів.

У роботах [185, 186] та інших показано, що «пряма» мікроліквація кремнію у вуглецевій сталі переходить у «зворотну» при перевищенні вмістом вуглецю критичної оцінки 0,35 %. Це означає таке.

У бінарних сплавах Fe–C, багатих залізом, спостерігається «пряма» мікроліквація кремнію. Добавка невеликої кількості вуглецю в цю систему не в силах змінити радикально ситуацію із силами міжатомної взаємодії, та у сталях типу 15Л–25Л мікроліквація кремнію зберігається «прямою», хоча і істотно послабляється з підвищенням вмісту вуглецю.

У бінарних сплавах Fe–C спостерігається «пряма» мікроліквація вуглецю, причому більш сильна, ніж мікроліквація Si у бінарній системі Fe–Si (більший інтервал ліквідус–солідус). У чавунах, незважаючи на підвищений вміст у них кремнію, превалює «пряма» мікроліквація вуглецю, що змушує кремній до «зворотної» мікроліквації [187].

Очевидно у потрійній системі Fe–C–Si існує група сплавів, що знаходяться у перехідній зоні між кремнієм, що має пряму чи зворотну ліквацію. За попередніми даними фігуративні точки цих «нейтральних» сплавів (за винятком низькосірчистих) лежать на прямій з рівнянням

$$\%Si = 2(\%C) - 1. \qquad (3.1)$$

Теоретичний аналіз, виконаний у монографії [29], дає близькі результати. Так фігуративна точка 2,2 % C….3,2 % Si сплаву, що не ліквує по кремнію, показаного на рис. 63 в [29], лише на 0,1 % C вища прямої, описуваної рівнянням (3.1). Приблизно той же висновок можна зробити з роботи [83].

Тут необхідно уточнити таке. Не можна стверджувати, як це зроблено у статті [188], що розглянуті «нейтральні» сплави є неліквуючими і по вуглецю (цей помилковий висновок вимагає окремого розгляду).

Не можна також стверджувати, що у цих сплавах зовсім немає ніякої мікроліквацийної неоднорідності по кремнію. Просто в них існує «змішана», «подвійна» (за термінологією Я. Н. Маліночки) мікроліквація, коли частина мікрообсягів металу мають слабку «пряму» мікроліквацію (ці обсяги стають твердішими раніше), а інша частина – «зворотну» (ці мікрообсяги стають твердішими пізніше).

Отже, сплави «граничні» (розташовані на діаграмах стану між областями сталей і чавунів), які ми нижче будемо називати «напівстал-

лю» (semisteel), повинні мати найменшу мікронеоднорідність по кремнію. Тому, до методів боротьби з нею, описаними у роботі [81], варто додати ще один – підвищення вмісту вуглецю.

В. М. Жураковський для сталі типу 125С2 рекомендує робити заливання її в гарячі ливарні форми. У цьому випадку, крім всього іншого, досягається гарна заповнюваність навіть вузьких каналів порожнини форми.

Дане дослідження націлене на лиття в звичайні форми і на заміну високоміцного чавуну з кулястим графітом графітизованою сталлю. Однак сталь 125С2 має значно меншу рідкотекучесть, ніж високоміцніший чавун. Тому одержання тонкостінних виливків з неї утруднено чи неможливо. Крім того, більш високий ліквідус у сталі (що обумовлює більш високу температуру заливання форм) призводить до того, що виливки виходять з великим пригаром і вимагають значних витрат на очисні операції.

Підвищення вмісту вуглецю до 2 % вирішує ці проблеми, а без їхнього вирішення вся проблема заміни високоміцного чавуну графітизованою сталлю у цілому може виявитися нерозв’язною, незважаючи на всі плюси такої заміни.

Правда, механічні властивості сталі 200С2 виявляються в середньому заниженими на 8…10 % у порівнянні зі сталлю 125С2, а тривалість першої стадії графітизувального відпалу збільшена у 2 рази (через більшу кількість цементиту у литій сталі і масивність окремих його включень, які починають отримувати морфологію ледебуриту в результаті ліквацийної мікронеоднорідності металу, який кристалізується, по сильно ліквуючому елементу – вуглецю). Проте, на це доводиться йти заради досягнення основної мети.

*Сталь 175С3.*Графітизована сталь цього типу відрізняється швидкою відпалюваністю як при термообробці, так і у процесі уповільненого охолодження виливків у формі чи поза нею. Однак при вмісті в металі до 3 % кремнію різко знижується в’язкість при низких температурах. Вихід з положення в даному випадку полягає, зокрема, у використанні бейнітного гартування коли кремній сприяє, з одного боку, переохолодженню аустеніту, а з іншого боку – безкарбідній трансформації останнього в суміш пересичених вуглецем фериту та аустеніту, що відрізняються підвищеною в’язкістю і холодостійкістю.

Високосірчиста графітизована сталь. Вище показано, що глибока десульфітація графітизованої сталі небажана і сірка може служити у ній корисним компонентом. Але для сірчистих чавунів вміст сірки в яких доводився до 1 % і вище, аналогічні роботи з графітизованою сталлю не проводилися. Доцільність їхнього проведення очевидна, особливо під час спільного легування металу сіркою і міддю з метою значного підвищення його триботехнічних властивостей та оброблюваності різанням.

Висновки:

1. Розглянута технологія одержання високовуглецевих сплавів має дві області стабільності, що дозволяє одержувати сплави з визначеними механічними властивостями незважаючи на коливання внутрішніх і зовнішніх факторів (хімічного складу, спадкоємних властивостей, вологості ваграночного дуття тощо).

2. Графітизовані чавуни – це матеріали, леговані кремнієм, який є сприятливим для аустемпування. Графітна фаза є резервом і джерелом вуглецю для насичення ним аустеніту у кількості, яка може регулюватися температурою і тривалістю аустенізації.

3. Графітизувальний відпал вибілених чавунів дозволяє не тільки одержувати у сплавах компактні форми графіту, але і поєднувати цю операцію термообробки з аустенізацією перед аустемпуванням.

4. Графітизована сталь є цінним конструкційним, інструментальним і триботехнічним матеріалом, який повинен мати нішу і свій ареал серед інших машинобудівних матеріалів.

5. Доцільно використовувати підвищену стабільність переохолодженого «первісного» аустеніту для організації його перетворення у потрібні структури.

6. Отримані результати з легування графітизованої сталі міддю, сіркою та іншими елементами говорять про його доцільність.

РОЗДІЛ 4 МЕТОДИКА, МАТЕРІАЛИ ТА УСТАТКУВАННЯ

4.1 Виплавка високосірчистих чавунів

У промислових умовах при використанні ваграночної плавки найбільш доступний метод легування чавуну сіркою полягає у використанні дешевого високосірчистого коксу типу КЛЗ.

При індукційній електроплавці пропонується високоефективний метод такого легування, відпрацьований на індукційній плавильній печі ІСТ–006 з кислим тиглем ємкістю 50 кілограмів чавуну.

На дно тигля закладається контейнер, що закривається кришкою, з листового заліза із сумішшю, що містить 0,2 кг порошкової сірки та 0,8 кг чавунної стружки (яка може бути замінена дрібною сталевою стружкою). Під час розігрівання шихти і контейнера, що знаходиться у ній, сірка взаємодіє зі стружкою, утворюючи легкоплавку потрійну евтектику, у якій розчиняється у шихті під захисним шаром рідкого шлаку, отриманого добавкою у шихту невеликої кількості битого скла. Сірка майже цілком (90…95 %) розчиняється у металі.

При спробі введення комової сірки або при зануренні у розплав металу бляшанки з сіркою [189] вона сильно чадить і, крім того, забруднює атмосферу сірчистим газом. При введенні сірки у вигляді FeS чи феросірки на електрометалургійному комбінаті у ківш, засвоюваність сірки складає близько 75 %.

4.2 Проведення експериментальних робіт і добір проб

Чавун виплавляли у високочастотній індукційній тигельній печі ЛПЗ–67 з кислим футеруванням. Робочий обсяг тигля 50 кг.

Шихту складали на основі металовідходів сталі, навуглецьовувача та феросплавів (табл. 4.1). Розмір часток навуглецьовувача 5…10 мм, феросплавів 30…40 мм. Легувальні присадки (таблиця 4.1) вводили на дзеркало рідкого металу чи в ківш. На попередніх етапах досліджень Bi і Te вводили окремо, але переважно чавун обробляли їх сполукою Bi_2Te_3 у ковші. Мідь і сірку вводили в чистому вигляді, а також у вигляді сірчистої фероміді та спеченої феросірки (див. нижче) разом

із шихтою. Метал перегрівали до 1723 °К з витримкою протягом 30 хвилин. Заливання здійснювали при 1673…1693 °К. Температуру металу в ході плавки і розливання контролювали термопарою занурення Pt–PtRh, підключеної до термоелектричного перетворювача ТПР–1378 (межа значення допустимої похибки ± 5°).

Для визначення структури і властивостей чавуну на різних етапах досліджень заливали клиноподібні проби для визначення схильності чавуну до відбілу (рис. 4.1); циліндричні заготовки діаметром 20 мм, 30 мм, 40 мм, 50 мм (рис. 4.2); литі зразки для механічних випробувань діаметром 12,5 мм (рис. 4.3).

Термічна обробка білого чавуну на ковкий проводилася у електропечах опору трьох типів з автоматичним регулюванням температури відпалу (межа значення допустимої похибки ± 5°): шахтної СШОЛ – 1. 1,6/12 (до 1273 °К); камерної лабораторної СНОЛ – 1,6.2,5.1/9 – М2У4.2 (до 1173 °К) і СНОЛ – 1,6.2,5.1/11 – М1УА.2 (до 1373 °К); трубчастої лабораторної СУОЛ – 0,25.1/12 – М1 (до 1523 °К).

Механічні випробування чавунів проводили відповідно до ГОСТ 11701–84 (для $\sigma_в$, δ), ГОСТ 246448–81 (для НВ), та ГОСТ 25.503–97 (для σ_u).

Таблиця 4.1 – Компоненти шихти та використовувані матеріали

№ з/п	Компонент шихти	Позначення	ГОСТ
1	Відходи сталі	Ст. 3	380–94
2	Графітові електроди від електропечей (навуглецьовувачі)		
3	Феросиліцій	ФС75, ФС45	1415–93
4	Феромарганець	ФМн 78	4765–91
5	Ферохром	ФХ 010	4757–67
6	Нікель	Н – 3	492–2006
7	Мідь	М 4	859–2003
8	Телур технічний	Т 2	17614–80
9	Вісмут	Ви1	10928–90
10	Сурма	Су2	1089–82
11	Сірка	Сірка грудками	127.1–93

При визначенні $\sigma_в$ використовували литі зразки та зразки, виготовлені механічною обробкою з циліндричних заготовок (нижня частина зразків відносно до заливання).

Мікроструктуру чавуну вивчали на мікроскопах МІМ–8 «NEOFOT» відповідно до ГОСТ 3443–77. Для дослідження металевої матриці застосовували чотирьохпроцентний розчин HNO_3 в C_2H_5OH.

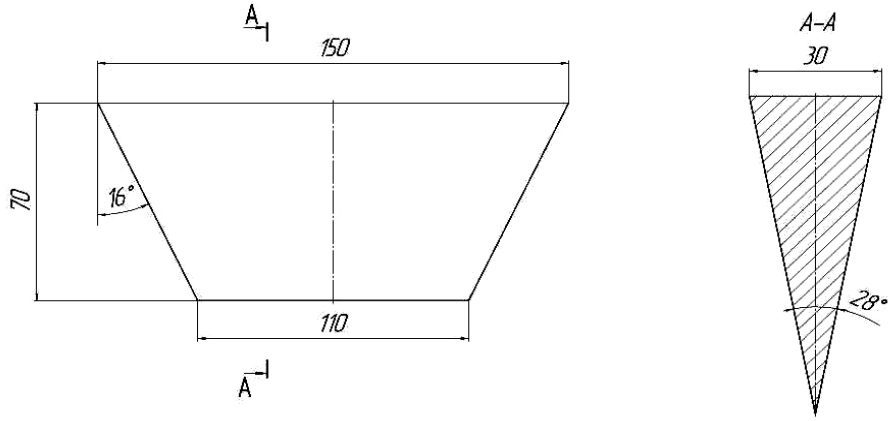


Рисунок 4.1 – Клиноподібна проба для визначення схильності чавуну до відбілювання

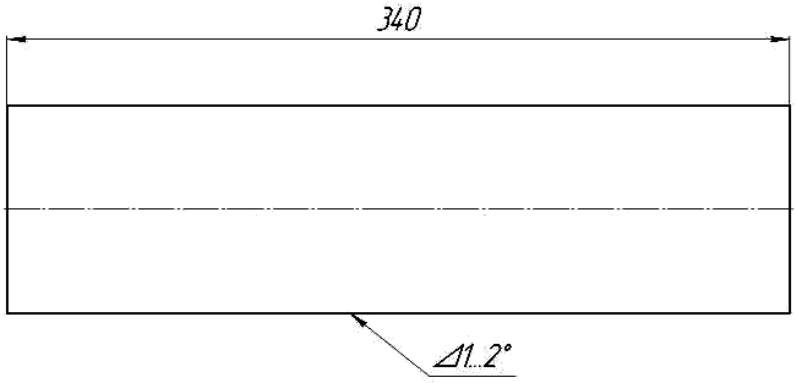


Рисунок 4.2 – Циліндрична заготовка

а б

Рисунок 4.3 – Металева модель для одержання литих зразків для механічних випробувань чавуну: а) – модель у зборі; б) – розібрана модель

4.3 Одержання феросірки та розробка методу легування чавуну сіркою і міддю при індукційному плавленні

Введення технічно чистої S у рідкий чавун для його легування небажаний, тому що, будучи легкоплавким ($T_{пл}$ = 385,8 °К) і летучим ($T_{кип}$ = 717,5 °К) елементом, S інтенсивно горить під час введення, що веде до нестабільності її вмісту у металі та є причиною виділення шкідливих сірчистих з'єднань.

Для усунення зазначених недоліків розроблено три методи введення сірки.

1. Виготовляється механічна суміш з технічно чистої сірки і сталевої (чавунної) стружки (ошурок) чи залізного порошку у пропорції 1:2. Суміш засипається у бляшану банку та встановлюється на дно тигельної печі. У процесі нагрівання шихти суміш спікається з утворенням сірчистого заліза, що розчиняється потім у металі. Ступінь засвоєння сірки 80…85 %.

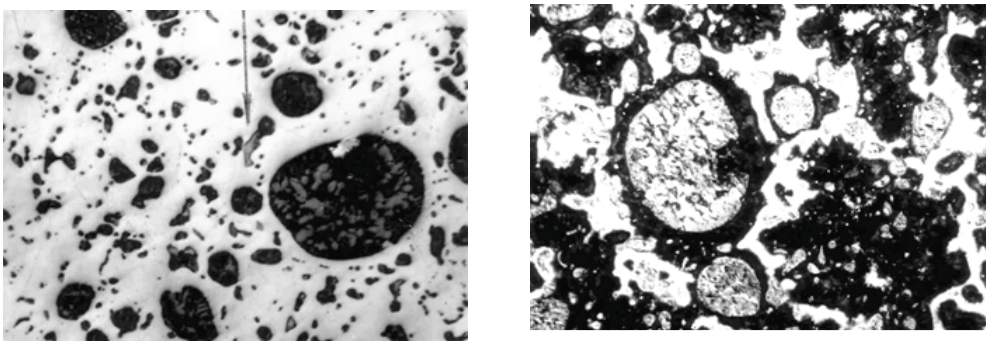
2. Виготовляється механічна суміш, що складається з 60 % залізного порошку (типу ПЖ) і 40 % сірки, засипається у графітовий тигель. Дно і кришка графітового тигля обмазуються вогнетривкою глиною. Тигель із сумішшю встановлюється у шахтну піч опору (типу СШОЛ), засипається піском. Після досягнення 773 °К дається витримка в 15 хвилин при цій температурі, потім піч вимикається й охолоджується разом з тиглем. Отримане сірчисте залізо містить до 36 % сірки, добре засвоюється рідким металом як під час введення у шихту, так і під час введення під струмінь металу. Ступінь засвоєння 90…95 %.

3. У міднонікелевому виробництві, при одержанні міді, утворюються відвальні шлаки, що містять мідь, залізо та сірку. Дані шлаки проходять вторинну обробку з метою довитягування з них міді. Запропоновано [171] не піддавати цей напівпродукт подальшим операціям екстрагування з нього міді, а направляти як «феромідь» для машинобудування в якості дешевих шихтових матеріалів.

Мікроструктура сплаву з вмістом 11,6 % Си, 2,7 % S, 0,44 % С, а інше – Fe, показана на рис 4.5.

Виділення SO_2 з тигля печі і ковша під час введенні сірчистої фероміді (так можна назвати даний продукт) не спостерігалося. Засвоєння міді склало 85…97 %, а сірки 77…81 %. Перші цифри відносяться до введення сірчистої фероміді в ківш, другі – у піч (із шихтою).

Питання про виготовлення для потреб промисловості сірчистої фероміді (а також низькосірчистої фероміді) розглянуте у статті [171].



а б

Рисунок 4.5 – Мікроструктура сірчистої фероміді: а – до травлення,× 400; б – після травлення,× 400

РОЗДІЛ 5 ВИПЛАВЛЯННЯ ТА ГРАФІТИЗУВАЛЬНИЙ ВІДПАЛ ЧАВУНІВ З ДРІБНОЗЕРНИСТИМ КОМПАКТНИМ ГРАФІТОМ

5.1 Виплавляння і термічна обробка високовуглецевих сплавів заліза з дрібнозернистим компактним графітом, відлитих у кокіль

При проведенні робіт за вихідну точку були взяті такі положення.

А. При зниженому вмісті марганцю у чавуні підвищений вміст сірки дозволяє досягати відбілу виливків без використання відбілюючих добавок.

Б. Відбілу виливків сприяє лиття чавуну у кокіль. Це дослідження було націлено на поєднання обох факторів.

Як приклад, розглянемо процес одержання литого колінвала компресора побутового холодильника. Діаметр корінної і шатунної шийок заготовки колінвалу дорівнював 18 та 20 мм відповідно. Кокіль для литва був розроблений і виготовлений з чавуну СЧ20.

Плавка проводилася у індукційній печі на 50 кілограм з кислим тиглем. Паралельно з заготовками колінвала, відливали у кокіль клиноподібні проби (див. рис. 4.1), з яких виготовляли зразки для механічних випробувань та мікрошліфи.

Сірку у ківш додавали у вигляді технічного сірчистого заліза FeS, що містить 30 % S.

У таблиці 5.1 приведений хімічний склад досліджених сплавів. Сплави містили не більш 0,05 % Cr, 0,007 % Ni, 0,0015 % Al.

Наскрізний відбіл заготовок колінвалу з чавуну зі звичайним вмістом сірки (див. сплав 5–1 у табл. 5.1) відбувається при вмісті не більш 2,0 % Si (рис. 5.1а). Після відпалу при 950 °С протягом 1 години метал повністю графітизується (рис. 5.1б).

Але внаслідок підвищеного вмісту у ньому вуглецю та кремнію (у порівнянні зі звичайними ковкими чавунами) випаданню фериту неможливо цілком запобігти навіть під час різкої нормалізації (на повітрі із застосуванням обдування). Включення графіту з тієї ж причини мають несприятливу пластинчасту форму.

Механічні властивості тому знижені ($\sigma_в \geq 360$ МПа; $\delta \leq 2{,}5$ %). Проте для колінвалів і ці властивості задовольняли технічні умови ($\sigma_в \geq 300$ МПа). З метою стабілізації перлітної структури виливків і підвищення зностійкості досліджували легування міддю (див. сплав 5–2, табл. 5.1. У сплаві 5–2 містилось 0,42 % Cu). Але цей елемент помітно знижував відбілюваність чавуну. Мідисті чавуни досліджені у роботах [190,191].

Перлітна структура матриці фіксується в чавуні вже при ~ 0,3 % S (див. сплав 5–3, таблиці 5.1). При 0,4–0,5 % S перлітна структура зберігається навіть після охолодження чавуну з піччю після графітизувального відпалу.

Таблиця 5.1 – Хімічний склад досліджених сплавів

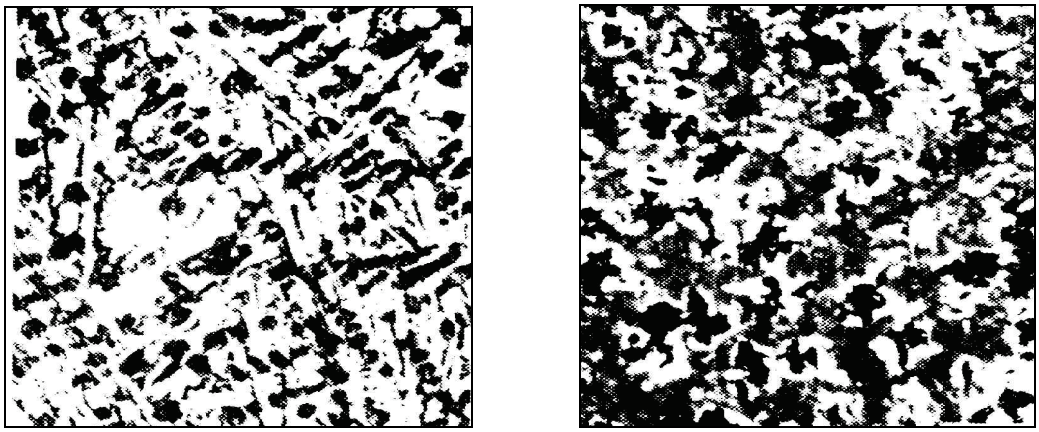
Номер сплаву	Вміст елементів, %				
	C	Si	Mn	P	S
5–1	3,6	1,9	0,36	0,27	0,12
5–2	3,6	2,1	0,36	0,28	0,07
5–3	3,4	1,9	0,21	0,12	0,29
5–4	3,5	2,3	0,12	0,08	0,39
5–5	3,7	2,5	0,10	0,10	0,40
5–6	2,7	2,5	0,25	0,17	0,10
5–7	3,0	1,6	0,26	0,10	0,29
5–8	3,0	1,7	0,18	0,12	0,22
5–9	3,6	2,6	0,16	0,06	0,28
5–10	3,7	2,1	0,55	0,14	0,55

При цьому перліт сфероїдизується (рис. 5.2) і ми одержуємо матеріал типу «Армастил» (закордонний сплав типу ковкого чавуну з матрицею з зернистого перліту) [192]. Перевага запропонованого методу полягає у тому, що зернистий перліт ми одержуємо без спеціальної додаткової термообробки. Це пояснюється поверхнево-активними властивостями сірки.

Високі механічні властивості такого матеріалу (сплав 5–4, таблиці 5.1) викликані одержанням компактних, а не пластинчастих включень вуглецю відпалу, однорідною структурою матриці, що

складається з зернистого перліту і дрібних сульфідів, які важко відрізнити від гранул евтектоїдного цементиту.

Таку сприятливу структуру сульфідних включень вдається одержати тільки під час кокільного лиття. У дисперсному ледебуриті кокільних виливків дрібні сульфіди спостерігаються як у ледебуритному аустеніті (перліті), так і у цементитній фазі. Після відпалу велика частина сульфідів виявляється всередині графітних включень.



а) б)

Рисунок 5.1 – Мікроструктура сплаву 5–1 (×100):
а) – після лиття у кокіль; б) – після 2-х годинного відпалу при 950 °С
та швидкісного охолодження на повітрі

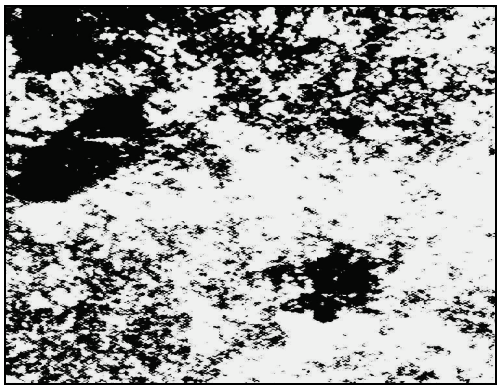


Рисунок 5.2 – Мікроструктура сплаву 5–4 після 2-х годинного відпалу
при 950 °С та охолодження з піччю (×500)

При вмісті марганцю більш 0,3 % збільшується кількість сульфідів типу MnS, що утворяться частково під час порівняно високих температур ще у розплаві, і тому не подрібнюються під час швидкої кристалізації у кокілі.

В табл. 5.2 наведено структуру та властивості сплавів з хімічним складом за табл. 5.1.

Таблиця 5.2 – Структура та властивості сплавів

Номер сплаву	$\sigma_в$, МПа	δ, %	НВ	Мікроструктура матриці
5 – 1	420	2	229	Перліт + ферит
5 – 2	420	3	241	Перліт
5 – 4	520	6	207	Зернистий перліт
5 – 5*	570	1,6	241	Перліт
5 – 7**	970–1170	–	207	Перліт
5 – 8	480–5600	1	255–269	Перліт
5 – 10	280–320	2,4–3,4	196	Перліт + ферит

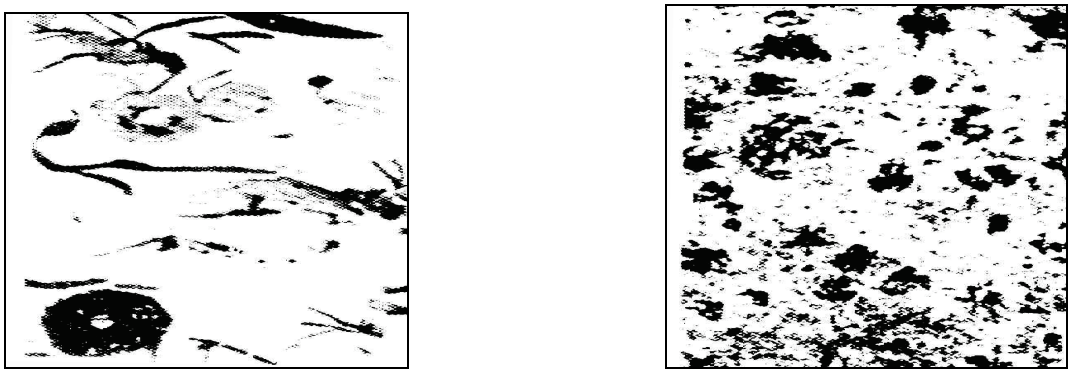
Примітки: * – межа текучості сплаву 5–5 дорівнює 100 МПа; ** – для сплаву 5–7 наведена межа міцності при згині, визначена шляхом розтискання кілець до руйнування і розрахована за ГОСТ 621-87.

При охолодженні виливків на повітрі після графітизувального відпалу замість зернистого перліту утвориться дрібнопластинчатий або сорбітовидний евтектоїд, чавун набуває більш високі міцнісні та зносостійкі властивості (сплав 5–5; таблиці 5.1).

У роботі [44] було показано, що при 0,8…1,1 % S у чавуні останній, внаслідок наявності в ньому кремнію, зберігає здатність графітизуватись при повільному охолодженні (вище в розділі 2 було показано, що в Fe–C–S сплавах без кремнію їх «термодинамічний відбіл» настає вже при 0,35 % S). На рис. 5.3а показана мікроструктура сплаву 5–6 у литому стані після дуже повільного затвердіння. Незважаючи на високий вміст сірки (1,1 % S), чавун з 2,5 % Si графітизувався, хоча пластинки графіту через тензоактивні властивості сірки утворилися дрібними й у достатній мірі закрученими. Включення сульфідної фази в значній мірі сфероїдизовані, причому всередині глобулей спостерігається ядро евтектичного аустеніту. Така форма евтектичного розпаду обумовлена тензоактивними властивостями сірки [193].

Цікаве дослідження сплаву 5–6, який швидко закристалізувався у кокілі. Графіту у ньому не було, ледебурит вийшов дрібнозернистим з великою кількістю сульфідів. Після тривалого графітизувального від-

палу (8 год. при 950 °С) структура вийшла графітно-перлітною. Сульфіди виявилися всередині графітних включень, що обволокли ці сульфіди у процесі росту графітної фази. Компактність включень вуглецю відпалу виявилася недостатньою (рис. 5.3б) через підвищений вміст кремнію в сплаві 5–6.



а) б)

Рис. 5.3. Мікроструктура сплаву 5–6 (×100): а) після повільної кристалізації; б) після наскрізного відбілу під час кристалізації у кокілі та наступного відпалу при 950 °С 3 години

Внаслідок високого вмісту сірки і кремнію у чавуні 5–6 розчинність вуглецю у розплаві зменшилась (див. таблицю 5.1). Триботехнічні властивості сплавів такого типу дуже високі. Вони досліджувалися в роботах [66, 85].

Зі сплаву 5–7 були відлиті в кокіль заготовки поршневих кілець (див. таблицю 5.1 та 5.2). Випробування на механічні властивості були проведені шляхом згинання кілець.

Оскільки у високоміцних чавунів: $\sigma_{зг} = 1{,}80\sigma_в$ [194] значення $\sigma_{зг}$ = 970…1170 МПа відповідають $\sigma_в$ = 539…650 МПа. При твердості НВ 207 це високі показники.

Заготовки мали товщину стінки 11 мм. Внутрішня поверхня формувалася сухим стержнем. Але формування зовнішньої поверхні заготовок кокілем привело до наскрізного відбілу. Графітизувальний відпал при 980 °С зажадав всього 3 години витримки для завершення графітизації цементиту. Після охолодження заготовок на повітрі структура металевої основи стала перлітною з перевагою сорбітовидного перліту. Включення вуглецю відпалу дрібні, компактні, численні і рі-

вномірно розподілені. При стандартних випробуваннях кілець на стиск та розтяг залишкова деформація виявилася практично відсутньою. Модуль пружності підвищився в 1,5…1,7 разів у порівнянні з поршневими кільцями із сірого легованого чавуну і перевищив 180 МПа. При випробувані кілець на розтяг до руйнування виявлена помітна пластичність металу.

Більш докладні дані по дослідженню заготовок та поршневих кілець наведені нижче у розділі 5.2.

Матеріал, випробуваний також під час безперервного його лиття на установці горизонтального типу (див. сплав 5–8, таблиці 5.1 і 5.2). Отримано пруток діаметром 21 мм – заготовка для напрямних втулок клапана автомобільного двигуна. Графітизувальний відпал при 950 °С тривав 7 годин, але його тривалість може бути знижена вдвічі.

Охолодження виконувалося на повітрі (нормалізація). Включення вуглецю відпалу компактні та пластинчасті, дуже дрібні та численні, рівномірно розподілені.

Сульфідні включення у вибілених виливках дрібні, рівномірно розподілені як в евтектичному і надлишковому аустеніті, так і в евтектичному цементиті. Після відпалу сульфідна фаза виявилася оточеною графітною оболонкою.

Перліт – дрібнозернистий з окремими світлими ділянками після травлення (так званий «розріджений» перліт, збагачений кремнієм та розташований переважно вздовж дендритів надлишкового аустеніту).

Мікротвердість нормального перліту HV473, а з окремими світлими ділянками після травлення – HV363.

Переваги нового процесу під час кокільного та безперервного лиття – відсутність необхідності «боротьби з відбілюванням». Крім того, при безперервному литті сірчистого чавуну іншими авторами було показано, що високий вміст сірки в ньому викликає посилену її мікроліквацію лише під час затвердіння чавуну сірим. При затвердінні чавуну білим цього нема, мікроліквація сірки відсутня [126]. Звідси і друга перевага нового процесу – рівномірність механічних властивостей по перерізу виливків. Третя перевага – висока оброблюваність різанням нового чавуну [85, 195].

Четверта перевага – гарні антифрикційні та протизадирні властивості [130, 195].

На відміну від фосфору, сірка не викликає явища відпускної крихкості, що спостерігається у пластинчастих чавунах з компактною формою графіту.

Сірка не погіршує ливарні властивості нових чавунів. Прийнято вважати, що рідкотекучість погіршується та різко зростає схильність до утворення гарячих тріщин. Однак зниження рідкотекучості звичайних чавунів відбувається в результаті утворення в розплаві підвищеної кількості сульфідів марганцю (див. вище). Підвищення ж вмісту сірки в низькомарганцевистих чавунах збільшує кількість евтектики, знижує температуру кристалізації евтектики [117]. У результаті цього рідкотекучість чавуну в цьому випадку не знижується, а підвищується [184].

Схильність до утворення гарячих тріщин у сталі і чавуні, що зростає зі збільшенням вмісту сірки, обумовлена утворенням легкоплавких прошарків, багатих сіркою ділянок, де утворяться потім гарячі тріщини. Збільшення кількості евтектики при підвищенні концентрації сірки в чавуні сприяє самозаліковуванню несуцільностей, що можуть виникнути при затвердінні виливка. Зі збільшенням частки евтектики в металі сульфідна фаза розподіляється однорідно, а не у вигляді прошарків. Гарячеламкість при цьому не зростає, а знижується. При затвердінні чавуну сірим у виливках ще спостерігається мікроліквація сірки і підвищення гарячеламкості. Під час затвердіння чавуну білим розподіл сульфідної фази у виливках стає рівномірним і горячеламкість металу не зростає [128].

Під час кристалізації сірчистих чавунів утворюються фази зі зниженою щільністю – сульфіди, що зменшують лінійну та об’ємну усадку.

Це сприятливо позначається при литті в умовах утрудненої усадки, наприклад, у кокіль [169].

З білого чавуну з 0,48 % S (див. сплав 5–9; таблиці 5.1), за умови раннього розкриття кокілю отримана кокільна виливка підвищеної складності без гарячих тріщин. Фактично сульфідні фази у білому чавуні відіграють почасти роль графіту у сірому чавуні. Внаслідок зниженої щільності сульфідів у білому чавуні та графіту у сірому чавуні і

в тому і в іншому випадку спостерігається підвищене передусадкове розширення металу.

Уже на цій стадії нашої роботи отримані позитивні результати при одержанні ЧДКГ без термічної обробки – за рахунок самовідпалу. Для цього бажано мати в металі виливка ще до моменту завершення затвердіння невелику кількість графітної фази у вигляді дрібних кулястих евтектичних колоній з «точковим» графітом, що при самовідпалі встигають перетворитись у досить компактні кулясті включення вуглецю відпалу (див. рис. 3.1) [65, 173, 129].

У звичайних чавунах ці первісні кулясті евтектичні колонії аустеніт + графіт мають сильно розгалужену форму, що викликає зниження механічних властивостей металу після самовідпалу. При кокільному литті сірчистого чавуну це несприятливе явище значно ослаблене, первісні включення графіту у вибіленому чавуні мають досить компактну форму, що стає ще більш компактною у процесі самовідпалу (рис. 5.4). Сірка у цьому випадку робить такий самий вплив, як і магній у джамалекс-процесі – стабілізація відбілу, поліпшення компактності дрібних включень графіту, здатних рости без інкубаційного періоду при наступній короткочасній термічній обробці. Спільне в обох порівнюваних процесах – підвищений вміст кремнію як у ЧДКГ, так і в магнієвому високоміцному чавуні.

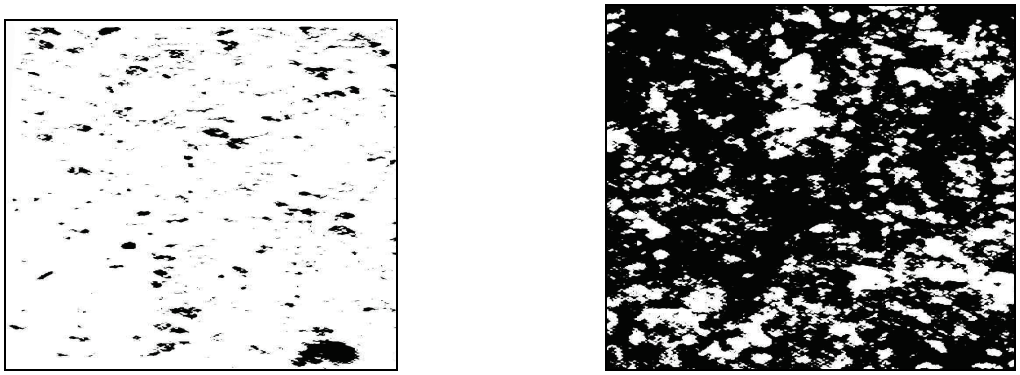
Механізація та автоматизація кокільного лиття дозволяє стабілізувати температуру вибивки виливків з металевих форм та використовувати потім явище самовідпалу для одержання матеріалу з необхідною мікроструктурою без додаткової термообробки. За наявності у литому металі, поряд з ледебуритом, описаних вище дрібних включень графіту, самовідпал у сплавах, що містять понад 2 % Si (див. сплав 5–5 у табл. 5.1), протікає при 1000…900 °С усього за 0,5…1,0 годину. За відсутності цих включень самовідпал триває до двох годин.

На рис 5.5 представлена оптимальна мікроструктура виливка зі сплаву 5–4 (див. табл. 5.1), отримана шляхом самовідпалу в інтервалі температур, що включає евтектоїдний інтервал.

Структура металевої матриці – зернистий перліт. Виливки з такого матеріалу мають підвищену в’язкість.

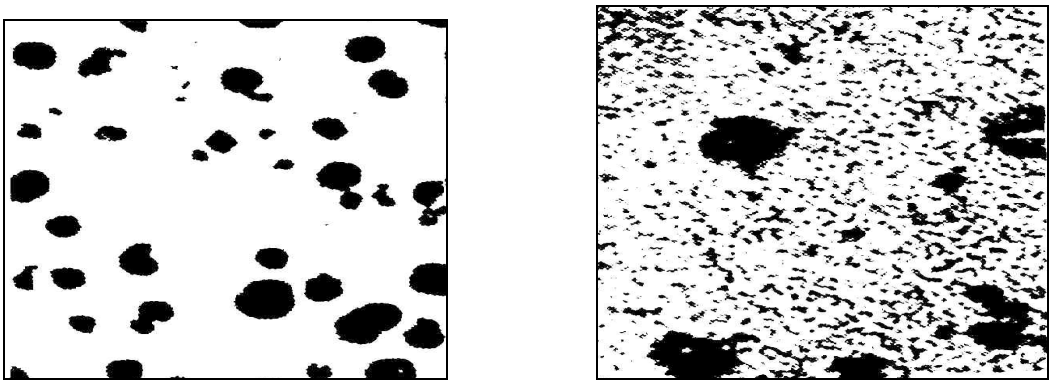
При впровадженні описаних чавунів у виробництво виникають труднощі одержання матеріалу з низьким вмістом марганцю. При використанні звичайної шихти значна частина сірки зв’язується марганцем, що погіршує ливарні (див. вище) та механічні властивості чавуну (див. табл. 5.1 і табл. 5.2, сплав 5–10). Для зниження вмісту марганцю у чавуні рекомендується використовувати чушкові чавуни.

Легування чавуну сіркою дозволяє використовувати більш дешевий і менш дефіцитний кокс КЛЗ.



а) б)

Рисунок 5.4 – Мікроструктура сплаву 5–4 (лиття у кокіль ×100):
а) – у литому стані без самовідпалу; б) – після самовідпалу



а) б)

Рисунок 5.5 – Мікроструктура сплаву 5–4 (лиття у кокіль з самовідпалом на зернистий перліт): а) до травлення (×100); б) після травлення (×200)

Проведені дослідження дозволили зробити такі висновки:

1. За певних умов сірка може служити елементом у чавуні, що підвищує його міцність і пластичні властивості за рахунок гальмування процесу первинної графітизації під час затвердіння виливків та надання включенням графіту компактної форми після графітизувального відпалу або самовідпалу.

2. Шляхом поєднання простих технологічних прийомів отриманий новий конструкційний матеріал, виливки з якого дешевші, ніж з високоміцного чавуну з кулястим графітом.

Отримані результати дозволили продовжити дослідження. Було показано, що сильна відбілювальна дія сірки пояснюється головним чином її поверхнево-активними властивостями стосовно графітної фази та графітоїдними угруповуваннями аренового типу, що знаходяться в розплаві [156, 187, 196…199]. Адсорбуючись (за механізмом хемосорбції) на поверхні цих угруповувань та центрів графітизації, сірка перешкоджає їхньому розвиткові, викликає переохолодження розплаву [201] і відбіл чавуну. Тому розглянутий ефект варто вважати переважно кінетичним та лише до деякої міри термодинамічним.

Після закінчення затвердіння сірка практично цілком випадає з розчину у вигляді сульфідних фаз. Сірки, що залишилася у твердому розчині, вистачає лише на те, щоб трохи продовжити інкубаційний період першої стадії графітизувального відпалу. Після того як центри графітизації перетворилися в досить крупні включення з добре розвинутою поверхнею, розчиненої сірки вже не вистачає на блокування цієї поверхні та подальший ріст графітної фази протікає практично з тією ж швидкістю, що і у чавунах зі звичайним вмістом сірки. Розходження полягає лише у тому, що внаслідок подовженого інкубаційного періоду та підвищеного вмісту кремнію в металі утвориться велика кількість центрів графітизації, що виростає в безліч порівняно дрібних графітних включень досить компактних через часткове збереження впливу невеликої кількості розчиненої в аустеніті сірки, що блокує ріст відгалужень графітних кристалів.

При зниженні температури графітизувального відпалу до евтектоїдного інтервалу сірка починає знову сильно гальмувати процес графітизації (так звану другу стадію відпалу), у результаті цього високосір-

чистий чавун зберігає перлітну структуру навіть під час повільного проходження через інтервал.

Проведені експерименти та аналіз робіт [85, 202–204,] дозволив продовжити ці дослідження після «окреслення» оптимального хімічного складу сірчистого чавуну типу ЧДКГ. Останній наведений у таблиці 5.3.

У серії А були виконані 4 плавки, а в серії В – 2 плавки (табл. 5.4). Швидкість охолодження металу у формі реєстрували за допомогою термопари хромель–алюмель, гарячий спай якої не захищали чохлом, а покривали тонким шаром кіптяви.

Зі сталі Ст3 був виготовлений металевий кокіль, схема якого представлена на рис. 5.6. Після заливання металу у кокіль та затвердіння вибіленого виливка типу «сокирка», кокіль розкривали та охолоджений на повітрі виливок розбивали навпіл на дві частини, звільняючи там самим термопару.

Таблиця 5.3 – Хімічний склад експериментальних плавок ЧДКГ

Варіант	Вміст елементів, % за масою				
	C	Si	Mn	S	P
А	3,3 + 0,15	2,0 + 0,05	< 0,35	0,4 + 0,05	< 0,1
Б	3,3 + 0,15	2,4 + 0,05	< 0,35	0,4 + 0,05	< 0,1

Для подальших дослідів використовувався варіант 4 (кокіль вкритий кіптявою з початковою температурою 150 °С). Схема кокілю для відливання проб типу «сокирка» показана на рис. 5.6.

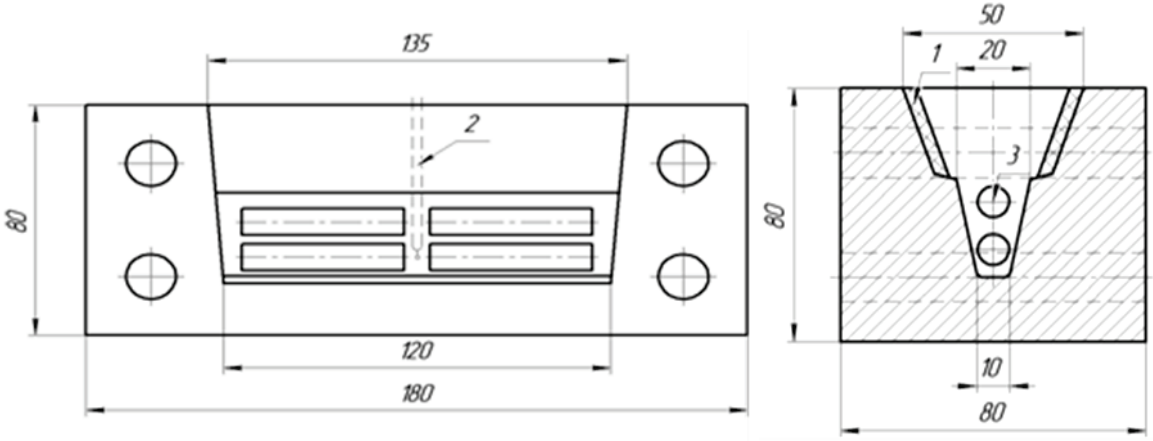


Рисунок 5.6 – Ескіз кокілю для відливання проб типу «сокирка»:
1 – шар фарби; 2 – термопара; 3 – положення у виливку зразків,
що виточуються для випробувань на розтяг

Отримані термограми представлені на рис. 5.7.

Як бачимо у всіх 5 варіантах затвердіння проби «сокирка» рекол-есценції і горизонтальної площадки евтектичного розпаду не виявлено. Швидкість кристалізації та охолодження для цього занадто великі і в усіх 5 випадках спостерігається наскрізний відбіл.

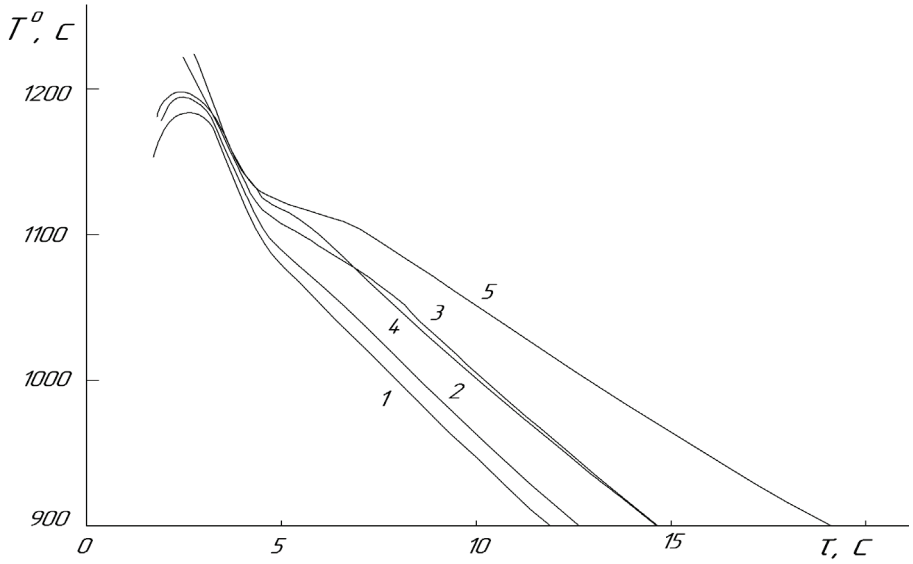


Рисунок 5.7 – Криві охолодження робочої частини проб типу «сокирка»: 1, 2, 3 – непофарбований кокіль з температурою 50 °С, 150 °С, 300 °С відповідно; 4, 5 – кокіль, вкритий шаром кіптяви та графіто-бетонітової фарби відповідно, з температурою 150 °С

Таблиця 5.4 – Хімічний склад експериментальних плавок ЧДКГ

Серія сплаву	Вміст елементів, %				
	C	Si	Mn	P	S
A	3,28	1,99	0,32	0,085	0,40
	3,30	2,05	0,32	0,085	0,39
	3,43	1,97	0,29	0,093	0,41
	3,20	2,02	0,34	0,092	0,41
B	3,25	2,38	0,30	0,090	0,38
	3,29	2,45	0,30	0,094	0,39

З двох половинок «сокирки» виточували чотири зразки для розривання, а з їх головок виготовляли мікрошліфи.

Попередньо виливки піддавали графітизуючому відпалу при 960…980 °С з наступним охолодженням на повітрі (нормалізація) або

з піччю, або самовідпалу в азбестовій крихті (швидкість охолодження у цьому випадку реєстрували тією же термопарою хромель-алюмель (ХА), що залишалася у виливку).

Після самовідпалу виливки вибивалися з кокілю при досягненні у зоні термопари температури ~ 900 °С, хоча у живильнику ще залишався рідкий метал. Тому за допомогою термопари виливки під час вибивання підтримували у вертикальному положенні. У процесі самовідпалу частину виливка, з якої вирізали зразки, розігрівали до ~ 1000 °С та потім охолоджували зі швидкістю ~ 165 град/год протягом першої години і зі швидкістю 115 град/год протягом другої години, далі виливки охолоджували на повітрі.

Механічні властивості сплавів наведені у таблиці 5.5 (середні дані трьох-чотирьох вимірювань). У таблиці позначено: ГВ – Графітизувальний відпал; СВ – самовідпал; П – пластинчатий або сорбітовидний перліт; ЗП – зернистий перліт; Ф – ферит; Ц – ледебуритний цементит (залишкові карбіди); Г – графіт відпалу; ГР – графіт розетки; ГЕ – «графітна евтектика».

Таблиця 5.5 – Механічні властивості сплавів

№ зразка	Т, °С кокілю	Серія плавок	Тип, тривалість відпалу, год.	$\sigma_в$, МПа	δ, %	НВ	Мікроструктура чувуну після графітизації
Охолодження на повітрі							
1		А	ГВ;1	510	–	285	П + Г + 10% Ц
2			ГВ;2	570	4	229	П + Г
3	50		СВ;2	410	–	269	П + Г + 5% Ц
4		Б	ГВ;1	520	4,5	217	П + Г
5			СВ;2	500	6	229	П + Г
6	150	А	ГВ;2	550	2	217	П + Г
7		Б	СВ;2	330	–	187	П + Ф + Г + ГР
8	300	А	ГВ;2	510	1,5	207	П + Г
9			СВ;2	500	1,5	229	П + Г
10		Б	ГВ;2	225	–	179	П + Ф + ГР + ГЕ
11*	150	А	ГВ;1	580	1,5	255	П + Г + 10% Ц
12*			ГВ;2	560	3	207	П + Г
13*	150	А	ГВ;1	480	–	285	П + Г + 10% Ц
14**			ГВ;2	520	4	217	П + Г
Охолодження з піччю							
15	150	А	ГО;2	480	5	187	ЗП + Г
16		Б	ГО;2	480	5,5	179	ЗП + 10% Ф + Г

Примітки. * – фарбування кокілю кіптявою; ** – фарбування кокілю графітобетонітовою фарбою.

Мікроструктури досліджених чавунів. Металографічний аналіз показав (рис. 5.8), що зразки 1–5 мають дуже дрібну і щільну ледебуритну структуру навіть з вмістом 2,4 % Si у чавуні.

Сульфідні включення також дуже дрібні і рівномірно розподілені (див. рис. 5.8а). Чим повільніше протікав процес кристалізації, тим менш рівномірно розподілялися сульфіди. Багато сульфідних включень (типу MnS) покриті з однієї або з усіх боків графітним шаром (рис. 5.8б), (див. рис. 2.15, 2.16). Отже, ці включення служать центрами графітизації, чим і пояснюється ефективність самовідпалу. У пористих зонах спостерігається виділення графіту (рис. 5.8в,×200).

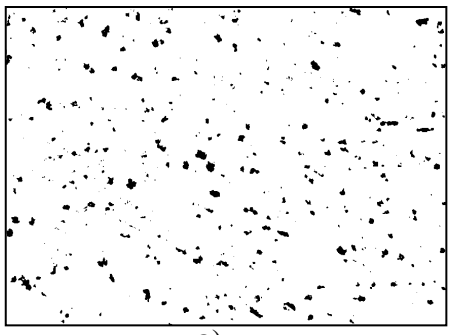
Після графітизувального відпалу зразки 1–5 мають дуже дрібнозернисту структуру з дрібними компактними включеннями графіту і чисто перлітно-феритну структуру металевої матриці (рис. 5.8г, д). Гальмування виділення фериту в цих умовах досягнуто в основному за рахунок високого вмісту сірки у металі.

У зразках 11–14 включення графіту відпалу значно крупніші і менш компактні (рис. 5.8е, є) графітні розетки у литому металі перетворюються після відпалу у крабоподібні включення вуглецю відпалу (рис. 5.8ж).

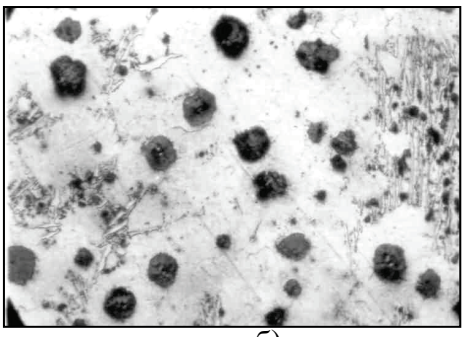
Дуже цікаві чавуни, у яких є залишкові карбіди. Коли їх кількість не перевищує 5…10 %, вони залягають головним чином у вигляді ізольованих включень, причому іноді навіть усередині графітних глобулей (рис. 5.8з, и).

Такий метал має певну пластичність і в’язкість у поєднанні з високою зностійкістю. Підвищену зностійкість мають також чавуни без залишкових карбідів, але зі структурою металевої матриці типу дрібнопластинчастого або сорбітоутворюючого перліту.

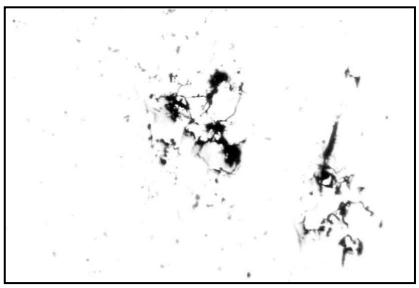
Висока пластичність була досягнута самовідпалом зразка 5 з вмістом 2,4 % Si, а також зразків 15–16 після відпалу з повільним охолодженням у печі. В останньому випадку високий вміст сірки у металі перешкоджає феритоутворенню, поверхнево-активні властивості цього елемента сприяють сфероїдизації перліту. Прискорення процесу кристалізації високосірчистого чавуну при литті у кокіль сприяє здрібнюванню первинної (литої) структури металу, а також вторинної структури після графітизувального відпалу, дозволяє підвищити вміст кремнію у чавуні до 2,4 % без появи ділянок з сірим чавуном, а отже, і поліпшити відпалюваність сплавів (як під час графітизувального відпалу, так і під час самовідпалу), підвищити пластичні властивості.



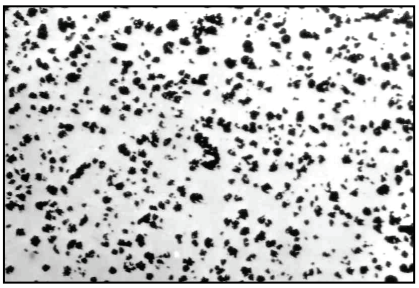
а)



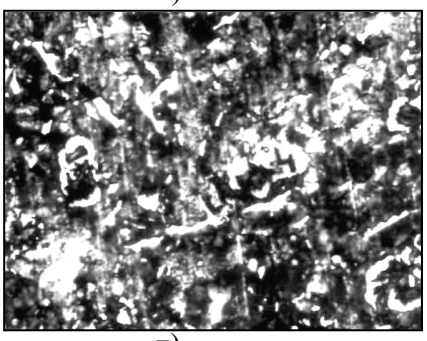
б)



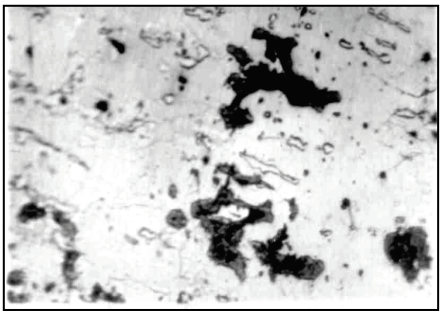
в)



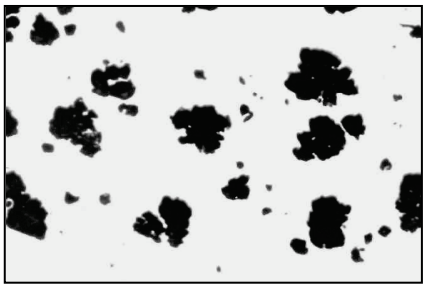
г)



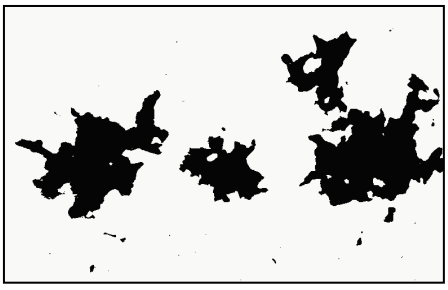
д)



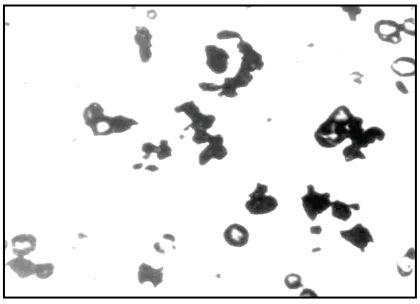
е)



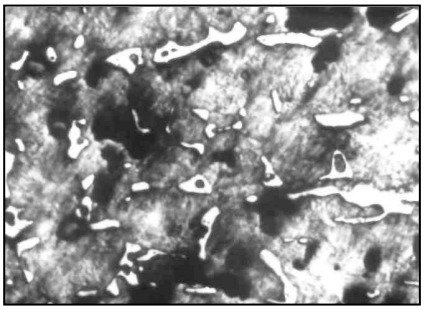
є)



ж)



з)



и)

Рисунок 5.8 – Металографічний аналіз зразків

Це дослідження показало, що під час лиття ЧДКГ у кокіль та товщині стінки виливків 10…20 мм вміст Si у металі може бути підвищено з 2,0 % до 2,4 %, що дозволяє істотно прискорити графітизувальний відпал або самовідпал виливків.

5.2 Виплавляння і термічна обробка високовуглецевих сплавів з дрібнозернистим компактним графітом, відлитих у піщано-глинисту форму

Була проведена серія дослідних плавок та відлиті зразки з чавуну з дрібнозернистим компактним графітом. Плавку металу здійснювали в індукційній плавильній печі ІСТ–0,25 з основною футеровкою, тигель місткістю 250 кг.

В якості шихти використовувався переробний чавун з низьким вмістом вуглецю – 3,0...3,8 % та кремнію з 1,5...1,9 %, при цьому сума вуглецю і кремнію змінювалася незначно (5,0…5,3 %), оскільки одночасне збільшення вмісту цих елементів тягне за собою сильне збільшення швидкості графітизації [134] та отримання половинчастої або навіть сірої структури виливків.

З металу кожного виливка відливали зразки у суху стрижневу форму. Зразки пройшли термічну обробку – графітизувальний відпал. Режим термообробки: нагрівання до 980 °С, витримка 3 години, охолодження на повітрі. У табл. 5.6 наведено хімічний склад дослідних плавок.

Таблиця 5.6 – Хімічний склад дослідних плавок

Номер плавки	Вміст елементів, %					∑C % + Si
	C	Si	Mn	P	S	
2	3,76	1,48	0,07	0,12	0,27	5,24
3	3,54	1,73	0,15	0,14	0,34	5,27
4	3,38	1,76	0,15	0,10	0,33	5,14
5	3,23	1,89	0,12	0,10	0,24	5,12
6	3,07	1,93	0,13	0,12	0,24	5,00

Під час зниження температури термічної обробки до 900...950 °С сірчистий чавун набуває ферито-перлітну матрицю. Суттєвого впливу на швидкість графітизації чавуну підвищений вміст сірки (у межах дослідженого) не робить.

Також проводилися дослідження щодо лиття у піщано- глинисті форми зразків чавуну з вмістом кремнію до 2,0 % і сірки до 0,3 %. Вміст сірки обмежувався 0,2...0,3 %, зважаючи на необхідність відпалювати заготовки на феритну структуру. Для запобігання появи ділянок з сірим чавуном чавун додатково модифікували лігатурою Bi_2Te_3 у кількості 0,01 % від маси рідкого металу. Хімічний склад плавок наведено у табл. 5.7 .

Таблиця 5.7 – Хімічний склад дослідних плавок

№ плавки	Вміст елементів, в %				
	C	Si	Mn	S	P
1	3,21	1,74	0,60	0,276	0,071
2	3,02	1,82	0,60	0,20	0,079
3	3,17	1,82	0,68	0,192	0,074
4	3,05	2,99	0,56	0,238	0,056
5	2,75	2,75	0,42	0,266	0,079
6	2,75	1,99	0,48	0,304	0,071

Плавку металу здійснювали у індукційній плавильній печі ІСТ–0,25 з основною футеровкою, тигель місткістю 250 кг. Шихта складалася з відходів сталі 45 із застосуванням навуглецьовувача (бою вугільних електродів) та феросплавів. Сірка вводилася у вигляді сірчистого заліза, отриманого методом спікання залізного порошку та хімічно чистої сірки. Після розплавлення чавун перегрівали понад 1400 °С та випускали у ківш, на дні якого поміщали лігатуру Bi_2Te_3.

Для отримання виливків застосовували піщано-глинисті форми.

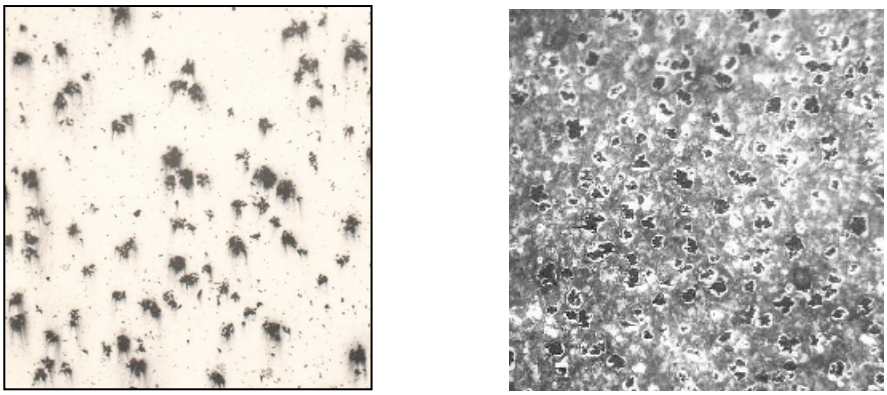
Отримані виливки зразків піддавалися графітизувальному відпалу на перлітну структуру для аналізу морфологічних змін структури графіту відпалу протягом першої стадії графітизації.

Для поставленої задачі виливки нагрівалися у шахтній печі СШОЛ–1.1,6/12 з автоматичним регулюванням температури.

Нагрівання здійснювали до температури 950...980 °С та, після відповідної витримки через 1 год., 3 год., 5 год. і 7 годин з цією температурою, у подальшому охолоджували на повітрі.

Дослідження мікроструктури плавок № 3 та № 4 (див. табл. 5.7) показали цікаві результати, які підтвердили проведені теоретичні розрахунки. Для чавуну з хімічним складом (плавка № 4, табл. 5.7) перша стадія графітизації склала одну годину.

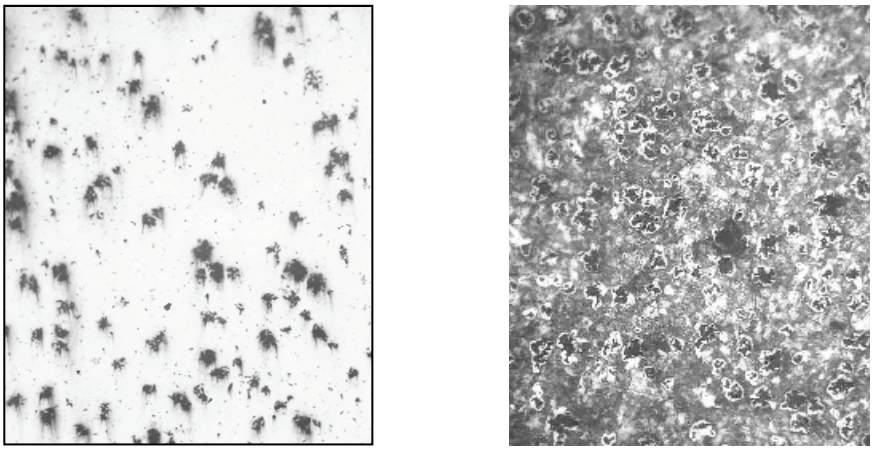
Включення графіту відпалу мали компактну форму (рис. 5.9а) і рівномірно розподілялися по всьому об’єму металевої матриці, яка складалася з перліту і феритної облямівки навколо включень графіту відпалу (рис. 5.9б).



а) б)

Рисунок 5.9 – Структура чавуну плавки № 2 з часом першої стадії графітизації одна година (×100): а) структура графіту відпалу; б) структура матриці

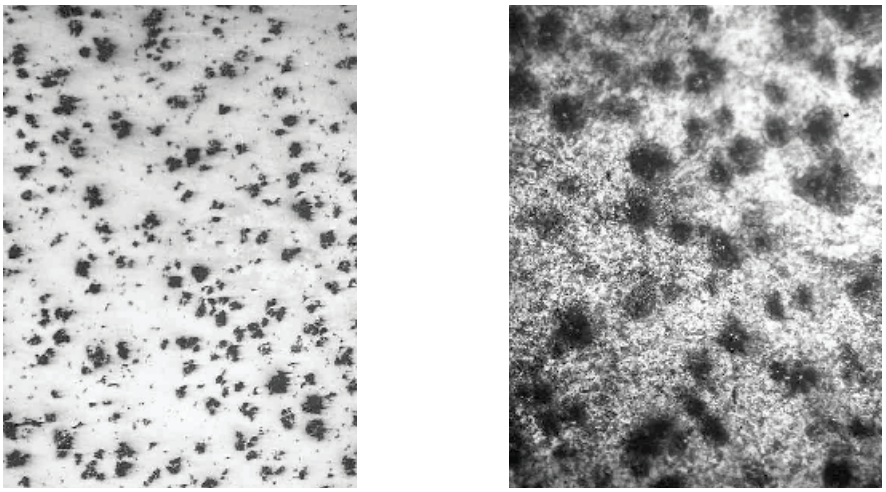
Витримка протягом 7 годин при температурі 950...980 °С не змінила характер структури чавуну (рис. 5.10). Але враховуючи, що заготовки мали невелику товщину стінки, порядку 6…8 мм, ми спостерігали вигоряння вуглецю, яке призвело до незначного зменшення розмірів включень графіту відпалу (див. рис. 5.10а) за рахунок того, що відпал у умовах звичайної повітряної атмосфери сприяє дифузії вуглецю до поверхні виливки і зв’язуванню його з киснем повітря [136].



а) б)

Рисунок 5.10 – Структура чавуну плавки № 4, час першої стадії графітизації 7 годин (×100): а) структура графіту відпалу; б) структура матриці

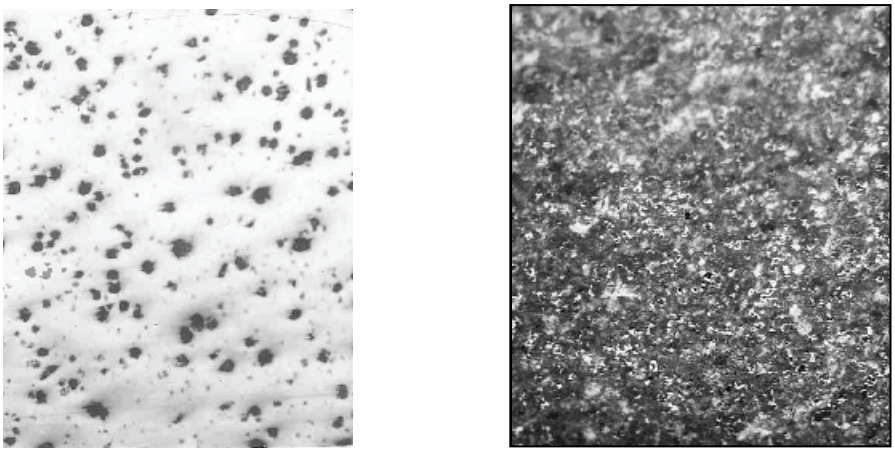
Для чавуну з хімічним складом (плавка № 3 в табл. 5.6), перша стадія графітизації склала 2 години, тому що при витримці одну годину у структурі матриці ще спостерігалися невеликі включення цементиту (рис. 5.11б), структура графіту відпалу (рис. 5.11а) була ідентичною графіту відпалу плавки № 4 (рис. 5.9а).



а) б)

Рисунок 5.11 – Структура чавуну плавки № 3, час першої стадії графітизації одна година (×100): а) структура графіту відпалу; б) структура матриці

Структура чавуну з хімічним складом (плавка № 3), після витримки 7 годин при температурі 950...980 °С ідентична структурі чавуну з хімічним складом плавки № 4 (рис. 5.12).



а) б)

Рисунок 5.12 – Структура чавуну плавки № 3, тривалість дії першої стадії графітизації сім годин (×100): а) структура графіту відпалу; б) структура матриці

Результати проведених промислових плавок повністю збіглися з результатами, отриманими у лабораторії ВНТУ на кафедрі ТПЗ, більше того, виявилося, що можна повністю відмовитися від другої стадії графітизації і повної феритизації досягти регулюванням швидкості охолодження.

Для отримання повністю феритної структури для чавуну з хімічним складом плавки № 3 необхідна швидкість охолодження

100...200 град/год, а для чавуну з хімічним складом плавки № 4 швидкість охолодження мусить бути 200...220 град /год.

При відпалі на ферит для сплавів з хімічним складом плавок № 1 та № 3 тривалість охолодження до температури 600 °С, склала 4 години, а для сплаву з хімічним складом плавки № 4 всього 2 години, з подальшим охолодженням на повітрі.

Тому легування сіркою в межах 0,2...0,25 % з одночасним підвищенням кремнію до 0,3 %, дозволяє значно скоротити активну частину відпалу чавунів до 3 годин за рахунок заміни другої стадії графітизації контрольованим охолодженням.

При отриманні перлітних чавунів з вмістом кремнію до 3,0 %, тривалість першої стадії становить всього одну годину, а при вмісті у сплаві до 1,8 % Si тривалість активної частини відпалу становить 6 годин для отримання феритної структури і 2 години для перлітної структури.

Також були проведені дослідження для вивчення можливості графітизувального відпалу розроблених складів чавунів при температурі 830...850 °С. Для вирішення поставленого завдання, а також для проведення механічних випробувань, досліджувалися сплави з хімічним складом плавок № 5 та № 6 в табл. 5.7.

Дослідження проводили в режимі нагріву зразків до 830...850 °С з їх витримкою при даній температурі протягом 1 год, 2 год, 3 год, 4 год. і 5 годин з подальшим охолодженням на повітрі.

Аналіз мікроструктури показав, що чавуни з хімічним складом плавок № 5 та № 6 повністю відпалювалися при температурі 830...850 °С протягом однієї години. Мікроструктура має характер, аналогічний мікроструктурі, показаній на рис. 5.9 та рис. 5.12.

Для проведення механічних випробувань були відлиті заготовки Ø 12,5 мм. Після графітизувального відпалу на перлітну структуру виточувалися зразки. Режим графітизувального відпалу на перлітну структуру зразків для механічних випробувань проводився у двох напрямках:

– перший режим це нагрів зразків до 950...980 °С, годинна витримка і подальше охолодження на повітрі;

– другий режим аналогічний першому, тільки зразки нагрівалися до температури 830...850 °С.

Результати механічних випробувань наведені у табл. 5.8.

Таблиця 5.8 – Результати механічних випробувань зразків

№ плавки	$\sigma_{В,}$ МПа		δ, %	
	Графітизувальний відпал			
	950 °С	850 °С	950 °С	850 °С
5	640	750	0,4	0,4
6	466	730	0	0

5.3 Виплавляння і термічна обробка чавуну з дрібнозернистим компактним графітом для заготовок поршневих кілець

Проведено серію дослідних плавок і відлито заготовки з чавуну з дрібнозернистим компактним графітом. Плавку металу здійснювали в індукційній плавильній печі ИСТ–006 з кислим тиглем ємністю 50 кг. Як шихта використовувався переробний чавун з низьким вмістом вуглецю від 3,0 % до 3,8 % і кремнію від 1,5 % до 1,9 %, при цьому сума вуглецю і кремнію змінювалася незначно (від 5,0 % до 5,3 %), тому що одночасне збільшення вмісту цих елементів спричиняє сильне збільшення швидкості графітизації [205] і одержання половинчатої або навіть сірої структури виливків. У шихту також входили марганець, феросиліцій (ФС 45) та сірка, яку вводили за технологією, розглянутою у розділі 4.3.

З металу кожної плавки відливали заготовки у металевий кокіль або у суху стрижневу форму.

Заготовки пройшли термічну обробку – графітизувальний відпал. Режим термообробки: нагрівання до 980 °С, витримка 3 години, охолодження на повітрі. Під час зниження температури термічної обробки до 900…950 °С сірчистий чавун отримує ферито-перлітну матрицю. Істотного впливу на швидкість графітизації чавуну підвищений вміст сірки (у межах дослідженого) не чинить.

Таблиця 5.9 – Хімічний склад заготовок

№ плавки	Вміст елементів, %					ΣС% + Si
	C	Si	Mn	P	S	
2	3,75	1,48	0,07	0,12	0,27	5,24
3	3,54	1,73	0,15	0,14	0,34	5,27
4	3,38	1,76	0,15	0,10	0,33	5,14
5	3,23	1,89	0,12	0,10	0,24	5,12
6	3,07	1,93	0,13	0,12	0,24	5,00

З заготовок, що пройшли термічну обробку, у механічному цеху за серійною технологією виготовлено партії поршневих кілець. У таблиці 5.10 наведені результати випробувань кілець «на клині».

Таблиця 5.10 – Результати випробувань кілець

№ плавки	Відливка у металічний кокіль(к)			Відливка у стрижневу форму (с)		
	Кількість кілець шт.		% браку	Кількість кілець шт.		% браку
	До випробувань	Після випробувань		До випробувань	Після випробувань	
2	29	22	24,3	31	24	22,6
3	32	32	0	32	32	0
4	31	31	0	22	22	0
5	30	30	0	32	31	3,1
6	7	7	0	28	21	25,0

Проведено фізико-механічні випробування поршневих кілець дослідних партій. Результати випробувань наведені в таблиці 5.11 і на рис. 5.13. З кілець кожної партії були виготовлені шліфи і досліджено мікроструктуру (рис. 5.14–5.16).

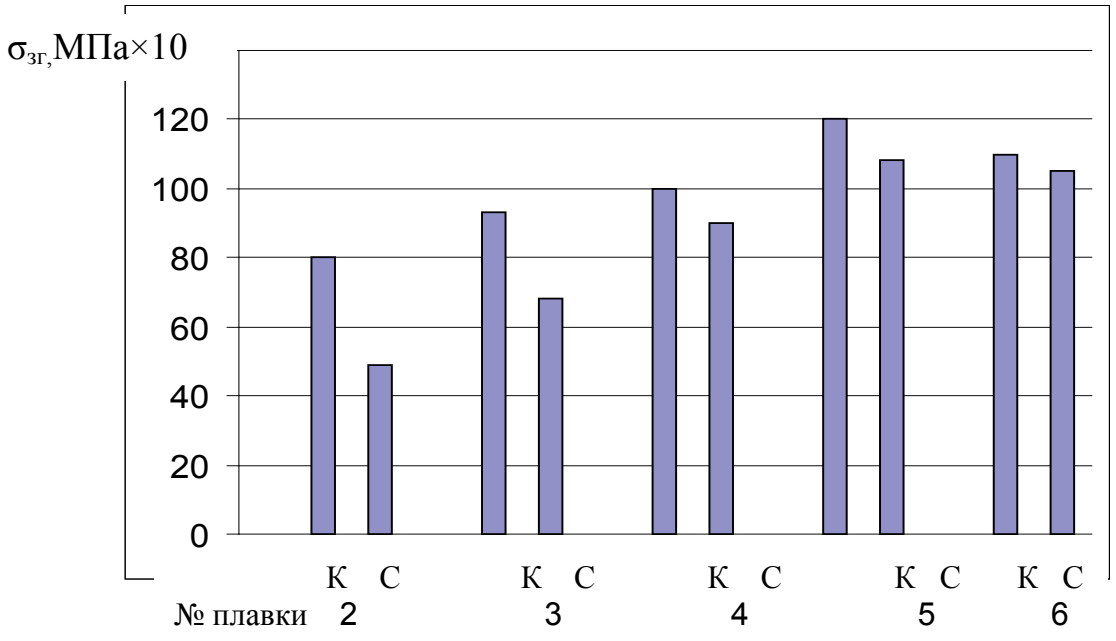


Рисунок 5.13 – Результати фізико-механічних випробувань дослідних партій (2, 3, 4, 5, 6 – номери плавок): К – виливки у металічний кокіль; С – виливки у суху стрижневу форму

Аналіз мікроструктур показав, що при литті у суху стиржневу форму вміст 3,76 % С та 1,48 % Si не дозволяє одержати чисто перлітну металеву основу, у структурі присутня велика кількість фериту (рис. 5.14), однак, кільця тієї ж плавки, отримані з заготовки, відлитої в кокіль, мали у своїй структурі лише незначну кількість фериту (рис. 5.15). Аналогічну мікроструктуру мали і кільця плавки 3 з заготовки, відлитої у суху стрижневу форму. Кільця всіх інших партій мали чисто перлітну структуру (рис. 5.16).

Таблиця 5.11 – Результати механічних випробувань зразків

№ зразка	№ плавки	Твердість, HRB	Пружність, кг	С, %	$\sigma_{зг}$ 10^3, МПа
1	2с	96, 95, 87	2,3	5,2	48,2
2		95, 93, 97	4,2	7,3	66,5
3		98, 96, 99	4,2	5,6	58,5
4		89, 84, 95	2,5	0,7	29,6
5		93, 86, 89	2,7	0,7	38,4
1	2к	95, 97, 94	4,5	4,3	85,3
2		97,100, 97	5,0	3,6	64,5
3		96, 97, 96	5,0	4,6	68,7
4		97, 97, 96	5,0	3,7	78,0
5		103,101,99	5,0	5,2	99,1
1	3с	91, 90, 98	4,8	1,0	65,8
2		91, 87, 82	4,5	3,2	66,7
3		89, 89, 89	4,8	3,2	66,7
4		90, 88, 91	5,0	2,8	61,8
5		90, 94, 90	5,0	3,7	76,0
1	3к	100,94,100	4,4	3,0	110,0
2		92, 100, 97	4,7	5,5	88,5
3		100, 99, 99	5,0	4,8	112,0
4		92, 10, 94	5,0	4,5	87,6
5		99, 100,100	4,6	5,1	75,0
1	4с	99, 97, 98	4,5	6,0	80,0
2		98, 99, 99	4,4	1,2	106,5
3		99, 99, 98	4,8	4,2	80,0
4		97, 97, 99	4,7	3,7	82,0
5		99, 97, 99	5,0	1,1	100,0
1	4к	99, 99, 97	5,0	2,3	115,2
2		98, 97, 96	5,1	5,6	98,1
3		94, 98, 94	5,1	4,2	83,0
4		93, 96, 98	5,2	3,2	92,0
5		96, 99, 94	5,3	2,4	115,2

Продовження табл. 5.11

№ зразка	№ плавки	Твердість, HRB	Пружність, кг	С, %	$\sigma_{зг}$ 10^3,МПа
1	5с	100,96, 98	5,0	4,2	106,0
2		96, 99, 92	5,0	2,8	108,7
3		102,98, 99	5,0	1,2	112,7
1	5к	100,101,101	5,3	5,4	115,5
2		101,103,101	5,3	5,4	123,0
3		101,102,101	7,2	5,0	103,0
4		100,102,101	5,3	5,9	122,0
5		99, 102,101	5,0	7,8	122,0
1	6с	97, 96, 97	5,0	6,0	35,0
2		101,101,100	5,0	2,0	122,0
3		98, 99, 99	5,0	3,8	100,2
4		99, 97, 99	5,0	3,5	116,0
1	6к	97,100,100	5,7	5,7	90,0
2		101,102,102	6,0	3,3	123,0
3		100,102,101	5,7	3,0	127,0

Відповідно і механічні властивості кілець партії 2с виявилися значно нижчими, ніж у кілець інших партій (рис. 5.16). Навіть невелика кількість фериту (партії 2к і 3с) істотно знижує фізико-механічні властивості, збільшуючи в’язкість металу та поліпшуючи оброблюваність.

Мікроструктура кілець дослідних плавок

Рисунок 5.14 – Ферито-перлітна мікроструктура кілець дослідної плавки 2с; × 400, травл.

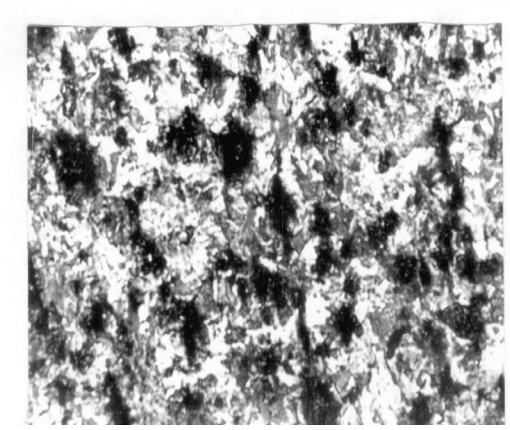


Рисунок 5.15 – Перліто-феритна мікроструктура кілець дослідних плавок 2к і 3с; × 400, травл.

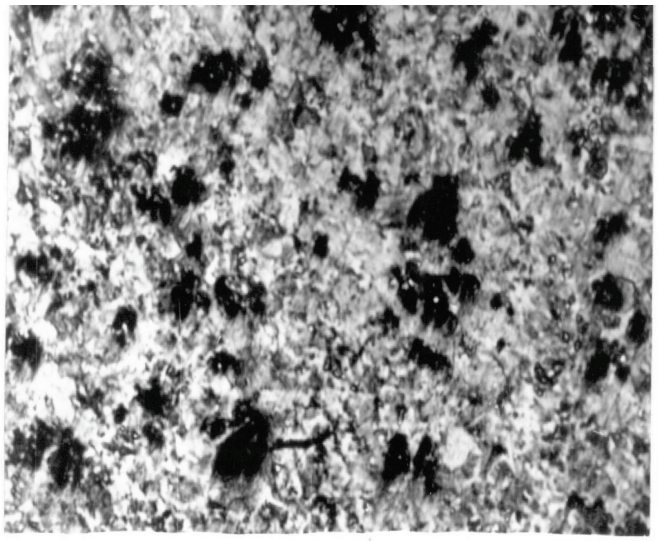


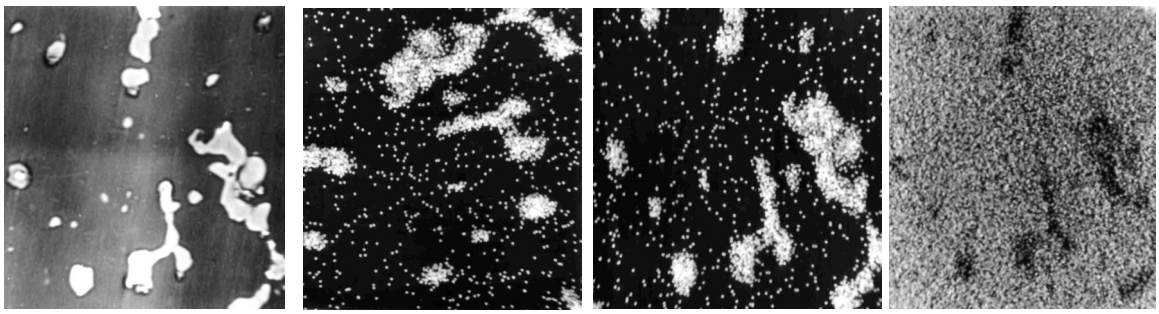
Рисунок 5.16 – Перлітна матриця чавунів плавок
3к, 4к, 4с, 5к та 5с; × 400, травл.

Проведено мікрорентгеноспектральний аналіз чавуну поршневих кілець складу 3,0 % C, 1,5 % Si, 0,4 % Mn, 0,1 % P, 0,3 % S, відлитого у суху стрижневу форму та у металевий кокіль.

Якісний аналіз проводився за методом сканування по площі 100×100 мкм з одержанням зображення у поглинених електронах та у характеристичних рентгенівських променях відповідного елемента.

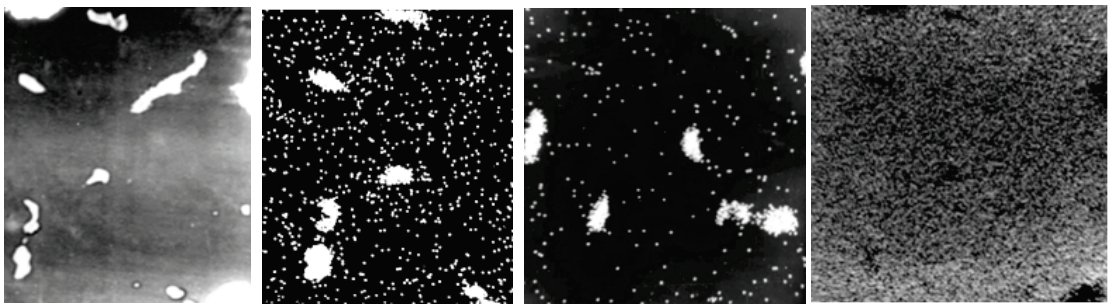
Однак, зробити висновок з цих фотографій про існування комплексних сульфідів не є можливим рис. 5.17 та 5.18.

Додатково з декількох сульфідів були отримані концентраційні криві розподілу марганцю і заліза. Результати кількісного аналізу представлені в таблиці 5.12. За цими даними можна припустити, що і в тому, і у іншому зразку переважають сульфіди типу (Mn, Fe) S.



а) б) в) г)

Рисунок 5.17 – Виливки у суху стержневу форму ×1000:
а) знімання у поглинених електронах;
б) знімання у характерних промінях $Mn_{\kappa\alpha}$; в) також $S_{\kappa\alpha}$; г)також $Fe_{\kappa\alpha}$



а) б) в) г)

Рисунок 5.18 – Виливок у кокіль ×1000, (ділянка 2):
а) знімання у поглинених електронах;
б) знімання у характеристичних променях $Mn_{кα}$; в) те ж в $S_{кα;}$ г) те ж в $Fe_{кα}$

Таблиця 5.12 – Концентрація складових в сірчистому чавуні

	Відливка в суху стрижневу форму			Відливка в металічний кокіль		
	S	Mn	Fe	S	Mn	Fe
Т.1	26,81	21,57	46,90	30,55	19,48	52,16
Т.2	0,21	0,53	70,20	30,06	37,33	16,88
Т.3	34,47	26,39	20,77	35,54	40,37	14,45
Т.4	33,08	32,08	25,69	35,90	41,35	11,70
Т.5	36,31	29,45	26,72	31,62	40,60	15,06
Т.6	36,38	35,49	21,04	37,36	37,40	21,10
Т.7	31,57	34,07	22,28	33,93	71,32	12,74
Т.8	34,44	33,16	22,61	33,50	39,59	13,49
Т.9	36,97	33,87	23,91	33,49	41,26	10,69
Т.10	36,11	32,52	22,99	36,14	40,70	12,44

Був проведений металографічний підрахунок площі та об’ємного відсотка сульфідної фази. З аналізу отриманих результатів випливає, що об’ємний відсоток сульфідної фази при високій швидкості охолодження (виливок у кокіль) виявився значно меншим, ніж при повільному охолодженні (виливок у суху стрижневу форму), і склав відпові-

дно 0,3288 та 0,5365. Очевидно при високій швидкості охолодження частина сірки або залишається у твердому розчині, або утворить сульфіди високого ступеня дисперсності.

Розподіл сульфідних включень по площі шліфа більш рівномірний при повільному охолодженні. Зі збільшенням швидкості охолодження нерівномірність розподілу сульфідів у площині шліфа зростає.

Дослідження кількості та розмірів сульфідів в залежності від швидкості охолодження, показали такі результати.

Площа, яку займають сульфіди, і відповідно об'ємний відсоток включень під час повільного охолодження відрізняються незначно (площа коливається від 517 до 593 од. квадратної шкали та об'ємний відсоток – від 0,5066 до 0,5811). Для швидкісного охолодження ці коливання більш значні (від 261 до 502 і від 0,2557 до 0,4920 відповідно).

З розгляду кількості включень по розмірних групах випливає, що незалежно від швидкості охолодження характер розподілу включень залишається постійним. При цьому спостерігається, що у кожній розмірній групі кількість включень даного розміру під час швидкого охолодження менша, ніж під час повільного охолодження.

Переважний розмір включень незалежно від швидкості охолодження знаходиться у інтервалі від 0,4 мкм до 2,4 мкм. Включення більші, ніж 3,4 мкм не виявлені.

5.4 Аналіз технологічного процесу виробництва литої арматури на Харцизському заводі «Армлит»

Ливарний цех ковкого чавуну ХЛЗ «Армлит» робить різноманітний асортимент виливків високовольтної арматури з ПКЧ перлітоферитного класу марки КЧ45– 5 (ТУ 34–27–266–85).

Номенклатура арматурного литва відрізняється великою строкатістю як за вагою, так і за габаритами. Вага виливків змінюється від 0,260 кг до 18 кг, товщина стінок від 4 мм до 30 мм. Основна маса виливків призначена для шапок ізоляторів, що мають надзвичайно складну конфігурацію та товщину стінок від 4 мм до 25 мм.

Білий чавун виплавляється дуплекс-процесом: вагранка–дугова електропіч. Продуктивність вагранки – 8 т/год, номінальна ємність електропечі – 6 т. Футеровка плавильних агрегатів – кисла.

Температурний режим: ваграночний чавун на жолобі – 1400–1440 ºС, видача чавуну з електропечі – 1500–1550 ºС.

Модифікування рідкого чавуну здійснюється у роздавальному ковші ємністю 700 кг комплексним модифікатором складу:

алюміній – 0,015 %;

вісмут – 0,003 %;

бор – 0,0013 %.

Вибивка виливків виконується при досить високій температурі 750–800 °С.

Відпал виливків виконується в 2-х прохідних печах із загальним циклом 17 годин. При цьому основний обсяг литва проходить термообробку на ПКЧ у печі, що працює з захисною атмосферою. Резервна піч працює без захисної атмосфери з використанням суцільнолитих коробів із кришками з введенням у них коксового дріб'язку і наступним ущільненням листами азбесту та глиняним розчином.

Контроль якості виливків із ПКЧ здійснюється за результатами механічних випробувань литих контрольних зразків діаметром 12 мм (ГОСТ 1215–79) і натурних випробувань виливків до та після нанесення на них цинкового покриття.

Мета дослідження – підвищення якості та експлуатаційної надійності вищезазначених деталей із ПКЧ із використанням регульованого охолодження виливків у критичному інтервалі температур з використанням тепла першої стадії графітизації.

До задачі дослідження входило проведення аналізу технічного процесу виробництва виливків ПКЧ в умовах ХЛЗ, а так само дослідження залежностей впливу хімічного складу на рівень фізико- механічних властивостей.

Підвищення вмісту сірки на ХЛЗ «Армліт» пройшло через два етапи. На першому етапі за рахунок переходу на сірчистий кокс КЛЗ був досягнутий вміст сірки до 0,20…0,23 % (тобто на 0,02…0,05 % вищих від попередньо рекомендованої верхньої межі). При цьому чавун з перлітно-феритного класу перейшов у перлітний клас з дуже невеликим відсотком фериту у структурі металу, це у середньому близько 5 %. Чавун став практично цілком укладатися у відомчу марку КЧ 45–5 і на 95 % у марку КЧ 50–5 (ГОСТ 1215–79). Режим відпалу істо-

тно скоротився порівняно з класичним. Після першої стадії здійснюється регульоване охолодження з подальшим охолодженням на повітрі.

При цьому досягаються майже ті ж механічні властивості, що на Уральському автозаводі, де застосовується більш складний і дорогий режим термообробки із гартуванням в оливі або повітряному струмені та високий відпуск на зернистий перліт.

Наявність невеликої феритної облямівки навколо компактних включень графіту в перлітному чавуні ХЛЗ зі структурою П95 металевої матриці (ГОСТ 3443–87) відіграє позитивну роль у підвищенні його механічних властивостей. Дослідження показало, що при руйнуванні чавуну мікротріщини та магістральна тріщина проходить головним чином не по включеннях пластинчастого графіту, а по зовнішній границі кулястої феритної облямівки, що служить у цьому випадку своєрідним демпфером. Цього не спостерігається у ЧДКГ де аналогічні феритні облямівки (на відміну від ВЧ) збагачені кремнієм у результаті зворотної евтектичної мікроліквації цього елемента, і тому руйнуються крихко, «розкриваючи» графітні глобулі у зламі (і відповідно на мікрофрактограмах).

При зміні технологічного процесу і переході від перлітно-феритного ковкого чавуну до перлітного газовміст у металі не змінився. Усереднені дані наведені у таблиці 5.9.

Результати статистичного аналізу хімічного складу за різні роки та механічних властивостей показали, що спостерігається ріст вмісту хрому у металі через наростаюче забруднення шихти легованим металом і відповідний прогресивний ріст твердості (відповідає за збільшення вмісту перліту у структурі чавуну).

У подальшому статистично оброблялися залежності механічних властивостей чавуну від хімічного складу.

Як бачимо, навіть при 0,24 % S ми продовжуємо спостерігати ріст пластичності чавуну при незначному зниженні твердості і міцності (але в межах ГОСТ 1215–79). Разом з тим, згідно з [205], вплив сірки мусив бути протилежним. У зв’язку з одержанням таких даних, що суперечать літературним, на ХЛЗ були продовжені дослідження чавунів із ще більш високим вмістом сірки.

Таблиця 5.9 – Вміст газів у металі

Місце відбирання проб	Кількість аналізів	Середній склад газів*		
		Кисень, %	Азот, %	Водень, $см^3/100$
з печі	10	0,0030	0,0082	3,9
з ковша	8	0,0031	0,0084	3,9
з форми	5	0,0042	0,0039	5,6
з остиглого виливка	12	0,0029	0,0084	3,8
після термообробки	10	0,0030	0,0085	2,3

Примітка. * – газовий аналіз виконували на установці АК 7516 із хроматографічним газоаналізатором, що дозволило визначати вміст кисню та азоту. Концентрацію водню визначали методом вакуумного нагрівання.

На другому етапі роботи використовувався ще більш високосірчистий кокс. При цьому у металі відбувалося нагромадження сірки внаслідок поступового зростання її вмісту у поверненнях (ливники, брак і т. п.). Внаслідок цього концентрація сірки у чавуні різко зросла. Результати аналізу механічних властивостей поки неоднозначні. У цілому підвищення механічних властивостей спостерігається до 0,28…0,33 % S, після чого помітне їхнє зниження. При цьому погіршилася відпалюваність чавуну, підвищився брак по холодних тріщинах (однак його не можна цілком віднести за рахунок підвищення вмісту сірки).

У наступні роки завод ХЛЗ змушений продовжувати працювати з використанням високосірчистого коксу. Разом з тим, одержуваний чавун продовжує відповідати вимогам ГОСТ 1215–79 на 98 % (марці КЧ50–5).

За попередніми даними оптимальний вміст сірки у такому чавуні складає 0,28…0,33 % для виливків, не схильних до утворення холодних тріщин, і 0,22…0,26 % для виливків, схильних до утворення цих тріщин. Ці рекомендації відносяться винятково до ПКЧ. Для ФКЧ вони непридатні, тому що такий високий вміст сірки сильно гальмує другу стадію графітизації. У ПКЧ він сприяє боротьбі з відсіром чавуну, а також сорбітизації перліту та збільшенню прогартовуваності чавуну під час мартенситного або бейнітного гартування.

Проблема сірки у ковкому чавуні та у спорідниних видах ВЧ вимагає пильної уваги. Уже сьогодні у практичному плані вона дозволяє вирішувати деякі питання випуску виливків з чавуну високої міцності та гарними триботехнічними властивостями [207].

Висновки

1. Для стабілізації відбілу у вихідних виливках із ЧДКГ можна застосовувати лиття у кокіль, підвищення вмісту сірки у металі, мікродобавки Bi або Te та їх сполук Bi_2Te_3.

2. Вивчено режими відпалу і самовідпалу (після гарячої вибивки виливків з так званого «ливарного нагрівання»).

3. Показано, що у сплавах з підвищеним вмістом кремнію утвориться дрібнозернистий компактний графіт замість великих крабоподібних включень вуглецю відпалу у стандартному ковкому чавуні. З підвищенням вмісту сірки компактність збільшується, механічні властивості поліпшуються (до визначеної межі по концентрації сірки).

РОЗДІЛ 6 БЕЙНІТНЕ ГАРТУВАННЯ ЧАВУНІВ ІЗ ДРІБНОЗЕРНИСТИМ КОМПАКТНИМ ГРАФІТОМ ТА ГРАФІТИЗОВАНИХ СТАЛЕЙ

Бейнітне гартування чавунів забезпечує істотний приріст міцності. У низці випадків підвищується і в'язкість сплавів внаслідок присутності в бейніті до 45 % залишкового аустеніту. Висока здатність аустеніту наклепуватися забезпечує і їх високу зносостійкість за умов ударних навантажень та деформацій.

Відомо, що сірий перлітний чавун із пластинчастим графітом є цінним трибоматеріалом, але пластинчастий перліт (або сорбіт підгартовування) виявляється часто недостатньо в'язким для забезпечення удароміцності деталей. Гартування СЧ на бейніт з високим вмістом аустеніту дозволяє підвищувати цей показник, одночасно збільшуючи і зностійкість. При цьому залишковий аустеніт досить «морозотривкий», низькі температури майже не зменшують його вміст.

Незважаючи на ці переваги ізотермічне гартування чавунів в усьому світі охоплює усього лише близько 50 тис. тон виливків, а у країнах СНД майже не впроваджений. Головною причиною такого відставання практики від теорії є недостатня технологічність ізотермічного гартування. Необхідно:

– виключити застосування сольових розплавів як гартівного середовища, що викликає корозію устаткування й екологічні втрати;

– виключити тривалі витримки деталей, що гартуються, у гартівних середовищах.

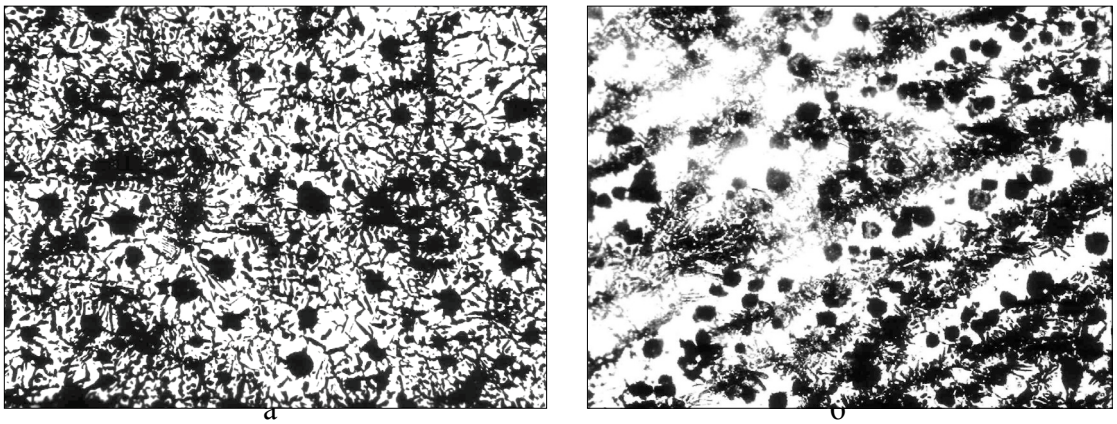
Сольові ванни були нами замінені на цинкові. Цинк має температуру плавлення 419 ºС, сплав ЦАМ 9–1,5 нижчу 400 ºС. При швидкому переносі деталей з цинкової ванни в атмосферну піч для ізотермічного розпаду аустеніту оцинковування поверхні чавуну або сталі практично не відбувається. Сталість температури ванни забезпечувалася частою заміною частини металу присадками того ж металу (Zn або ЦАМ) у твердому, холодному стані. У такий спосіб реалізовувався метод гартування в двофазному «рідко-твердому» ізотермічному середовищі. Важливо відзначити, що після такого бейнітного гартуван-

ня СЧ зберігає досить гарну оброблюваність різанням внаслідок присутності у ньому пластинчастого графіту.

Чавун дуже перспективний як матеріал для бейнітного гартування через те, що навіть нелегований сірий або високоміцний чавун фактично «легований» великою кількістю кремнію (до 3 %) – елемента, що зсуває вправо С-подібні криві ТТТ-діаграм і гальмує карбідоутворення під час бейнітного розпаду. Фактично бейніт у чавуні складається з пересиченого вуглецем α′-розчину і збагаченого вуглецем і стабілізованого ним аустеніту.

У цьому плані додаткове легування цього Fe–C–Si сплаву міддю дуже перспективне. Мідь також інгибує карбідоутворення і підвищує прогартовуваність переохолодженого аустеніту. Вона підвищує теплопровідність чавуну, значно поліпшує його оброблюваність різанням, дуже істотно підвищує зностійкість, у тому числі за рахунок ефекту беззносності (вибіркового переносу) [167, 168].

Якщо штучно відбілювати СЧ (за рахунок S, Bi, Ti, лиття у кокіль), то після короткого графітизувального відпалу виходить неоднорідний (смугастий) бейніт з підвищеними триботехнічними властивостями (рис. 6.1). Смугастість викликана тим, що у вихідному ледебуриті білого чавуну весь кремній був сконцентрований у аустенітній фазі, а марганець переважно у цементитній. Такий неоднорідний сплав з компактними включеннями вуглецю відпалу можна розглядати як своєрідний композит.



а б

Рис. 6.1. Мікроструктура чавунів з компактним графітом, загартованих на бейніт (травлення ніталем; ×100): а) з однорідною структурою (чавун попереднього не відбілено та не відпалено);
б) з смугастою структурою (чавун попередньо відбілений та відпалений)

Великою технологічною стабільністю відрізняються сплави, що містять 2,0 % Si, стосовно проміжного або мартенситного перетворення переохолодженого аустеніту. На цьому грунтується виробництво великих пружин та ресор зі сталей 55С2 і 60С2. Високоміцні чавуни, більшість сірих і ЧДКГ відповідають цій умові.

Велике майбутнє за гартуванням на бейнітну структуру [71]. Особливо перспективне гартування з витримкою у рідкому цинку або більш легкоплавких сплавах типу ЦА (Zn–Al), або ЦАМ (Zn–Al–Cu), або швидкий перенос деталей з холодної води в киплячу, а потім у піч ізотермічного розпаду аустеніту [207, 208].

У той час як велика увага в усьому світі приділяється бейнітному загартуванню чавунів з компактним графітом [75], воно недостатньо використовується для підвищення міцності сірих чавунів. Разом з тим, і у цьому випадку це технологічно стабільний процес, де відпадає небезпека надлишкового феритоутворення. Гартування з підвищених температур аустенізації (~ 950 °С) цілком виключає формування фериту, а гартування з проміжного інтервалу дозволяє досить точно регулювати вміст фериту в мікроструктурі.

Для сірих чавунів, що містять більше 2,0 % Si, відпрацьований такий технологічний і економічний режим бейнітного гартування: нагрівання до 850…900 °С, витримка 0,5…1 години відповідно, витримка в холодній воді або розчині NaCl протягом 4 секунд, перенос у киплячу воду з витримкою в ній 8…15 секунд (у залежності від перерізу деталей), перенос у повітряну піч із заданою температурою ізотермічного розпаду аустеніту, подальше охолодження на повітрі. Твердість отриманих бейнітних чавунів наведена в таблиці 6.1.

Межа міцності при цьому підвищується не менше, ніж до двох ступеней ГОСТ 1412–85. При твердості < НВ250 оброблюваність різанням не дуже сильно знижується після бейнітного гартування (внаслідок наявності пластинчастого графіту у структурі металу). Технологічна стабільність процесу забезпечується можливістю точно регулювати температуру і тривалість ізотермічного перетворення аустеніту. Під час цього можна використовувати і нові політермічні режими, наприклад, перетворення частини аустеніту у верхній бейніт, а частини у нижній [75].

Таблиця 6.1 – Твердість сірого чавуну СЧ15 після бейнітного гартування*

Твердість НВ	Температура ізотермічної витримки, °С	Тривалість витримки, год.
311	375	1,0
302	400	0,75
255	450	0,5

Примітка. * – температура і тривалість аустенізації – 850°С та 1 год; замочування у холодній воді 4 секунди та у киплячій воді 15 секунд, потім ізотермічна витримка у печі з повітряною атмосферою. Діаметр циліндричних зразків 30 мм. Межа міцності чавуну після всіх трьох режимів вище 250 Н/мм^2.

Технологічна стабільність процесів під час використання витримки у двох водах обумовлена також тим, що, навіть при утворенні у цей час невеликої кількості голок мартенситу в тонкостінних частинах деталей (до 20 %), це майже не позначається на остаточних результатах термообробки внаслідок трооститного відпускання цих голок у печі бейнітного перетворення. Дійсно, властивості трооститу відпуску мало чим відрізняються від властивостей відповідного бейніту.

При виробництві виливків із сірого або високоміцного чавуну графітизувальний відпал часто інтегрально передбачений у ланцюжку технологічних процесів як постійний захід боротьби з можливим відбілом виливків. При впровадженні поліпшення (на зернистий перліт), підгартовування на сорбіт, гартування на бейніт або мартенсит цей відпал інтегрується з режимом аустенізації, завдяки тому, що температурні режими збігаються (~ 950 °С). Це важливий економічний стимул впровадження нових процесів.

За одним з варіантів нами використовувався рідкий цинк ($Т_{пл}$ = 419 °С), що містить ~ 20 % кристалічного цинку. У лабораторних умовах ізотермічність системи підтримувалася заливанням частини розплаву в виливниці, охолодженні одержуваних зливків та поверненням їх у розплав. Витримка циліндричних зразків чавунів діаметром 30 мм у ванні з двофазним «рідко-твердим» сплавом варіювалася від 20 секунд до 40 секунд, після чого метал переносився у піч з постійною температурою бейнітного перетворення тривалістю від 0,5 годин до 1,5 години. Дослідження показали, що для нелегованого чаву-

ну типу СЧ20 досить витримки у двофазній ванні 25 секунд та у повітряному середовищі з Т = 375 °С одну годину [209].

Для деталей з порівняно різною товщиною стінок виливків розроблена ще більш дешева та доступна технологія, що полягає у аустенізації при 850...900 °С, короткочасній витримці у холодній воді, швидкому переносі у киплячу воду, короткочасній витримці у ній з наступним переносом у піч з повітряною атмосферою. Досліди проводили на чавуні СЧ15 (Ø 30 мм), що містить 3,41 % С, 2,38 % Si, 0,55 % Mn, 0,13 % S і 0,13 % Р. Аустенізація при 850 °С тривала 1 год., витримки у холодній воді – 4 секунди, а у гарячій воді 15 секунд. Результати випробувань на твердість та зносостійкість виливків наведені в табл. 6.2. Для випробувань на зносостійкість використовувалась машина тертя МТ – ІМ, граничне тертя, крапельне мащення веретенною оливою, контактний тиск – 0,9 МПа, швидкість ковзання – 2 м/с.

Таблиця 6.2 – Твердість та зносостійкість чавунів після ізотермічної витримки

Температура ізотермічної витримки, °С	Тривалість витримки, год.	Твердість НВ	Відносна зностійкість
375	1,0	311	2,34
400	0,75	302	1,90
450	0,5	255	1,51

Подальші дослідження спрямовані на відпрацьовування технології бейнітного гартування з використанням води як гартівного середовища. Запропоновано ступінчасті режими під час яких деталі після аустенізації витримуються в холодному розчині солі аж до стабільного зникнення світіння металу, потім переносяться у киплячу воду, після чого переносяться у атмосферну піч з температурою, необхідною для проведення ізотермічного розпаду аустеніту.

6.1 Витримка деталей у рідкому цинку

Цей метал має температуру плавлення 419 °С, тобто досить підходящу для швидкого вилучення тепла з деталей після їхньої аустенізації. При 400…420 °С шкідливість ванн із рідким цинком або сплавами типу ЦА і ЦАМ ще невелика (з досвіду цехів оцинковування металовиробів), особливо при захисті флюсами поверхні цього металу від

окислювання. Витримка деталей дрібної та середньої ваги у ванні протягом всього процесу близько 1 хвилини не викликає збагачення поверхні чавуну цинком.

Після такої витримки деталі охолоджуються на повітрі до необхідної температури і закладаються в звичайну піч з повітряною атмосферою з цією ж температурою (нами досліджено два її рівні: 320 та 380 °С). Чавун з компактним графітом був «нелегований» і містив 2,8 % Si. Результати дослідження наведені у таблиці 6.3.

Таблиця 6.3. – Механічні властивості чавуну з компактним графітом після витримки у рідкому цинку та аустенізації

Режим термообробки (температури аустенізації, °С)	Тривалість ізотермічної витримки, хв	Механічні властивості			
		$\sigma_в$,* МПа	δ, %	KCU Дж/см^2	НВ
900 → 320	3,0	1200–1350	5–6	40–60	300–320
900 → 380	2,5	1100–1200	6–9	60–90	280–300
900 → 450 **→ 320	1,2	1150–1350	4–7	40-60	300–320
900 → 450 → 380	1,0	1100–1150	6–8	70-90	290–300

*Примітки:**– після ізотермічної витримки – охолодження на повітрі; ** – приблизна температура металу після витримки у ізотермічній суміші рідкого та твердого цинку з температурою 419 °С. Тривалість витримки 1 хвилина.

Як бачимо, витримка і наступне охолодження на повітрі під час переносу металу у піч аустенізацію істотно прискорює ізотермічне перетворення за рахунок скорочення інкубаційного «передрозпаду».

Механічні властивості чавуну високі. Ванна вже не стримує продуктивність процесу, що тепер залежить тільки від пропускної здатності прохідної печі (печей), що є фактично простим термостатом (тому що тепло привноситься деталями) безперервної дії.

6.2 Витримка у воді

Спочатку досліди проводилися з короткочасною витримкою у гарячій воді [71]. Потім був розроблений для деталей діаметром 30 мм (або з товщиною стінки 15 мм) такий режим: витримка у холодній воді або розчині NaCl – 4 секунди , потім у киплячій воді – 15 секунд, потім перенос у піч аустенізації з температурою 375 °С, або 400 °С, або 450 °С. Результати наведені в таблиці 6.4.

Структура вийшла бейнітною. Голки мартенситу (якщо вони і могли з'явитись в невеликій кількості – до 10…15 % у поверхневому шарі) практично не видні, до того ж вони перетворюються у троостит відпуску, що має майже ті ж властивості, що і відповідний бейніт [207]. Температура і тривалість аустенізації – 850°С, 1 годину; замочування у холодній воді протягом 4 секунд, а потім у киплячій воді протягом 15 секунд, після чого у металі відбувалися ізотермічні перетворення під час витримки в печі опору з повітряною атмосферою. Властивості міцності на двох ступенях ГОСТ 1412 (тобто $\sigma_в$) на 10 МПа і вищі.

Таблиця 6.4 – Твердість сірого чавуну типу СЧ15 після аустенізації

Температура аустенізації, °С	Тривалість аустенізації, год.	Твердість НВ
375	1,0	311
400	0,75	302
450	0,5	255

Процес відрізняється дешевизною і легко реалізується при мінімальних капітальних вкладеннях. Гартівних тріщин у металі немає, короблення деталей незначне, хоча і трохи більше, ніж під час витримки у цинку (або у сплавах цинк–алюміній типу ЦА, Zn–Al–Cu типу ЦАМ з температурою плавлення нижче 400 °С). Однак у випадку з дуже різностінними деталями цей процес нездійсненний через масоване утворення мартенситу у тонкостінних частинах, а також троосто-сорбіту у товстостінних.

У цьому випадку витримка в цинку або сплавах типу ЦА або ЦАМ незамінна.

6.3 Експериментальні дослідження графітизації чавунів та сталей і їх бейнітного гартування

6.3.1 Відбіл чавунів та графітизувальний відпал на дрібнозернистий компактний графіт

На рис. 6.2 представлена мікроструктура стандартного ковкого чавуну індійського виробництва [4]. Така форма графіту викликає зниження механічних властивостей чавуну, що знаходиться на рівні марки КЧ–30–6 (ГОСТ 1215–79).

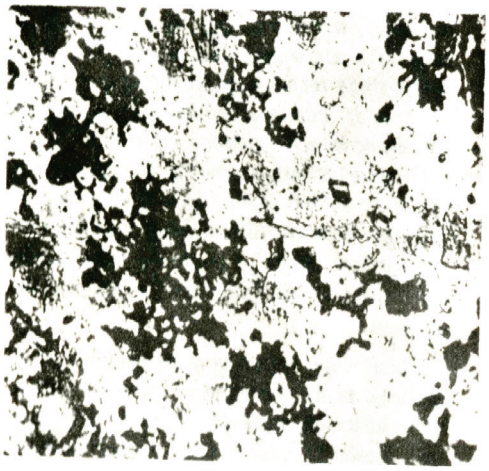


Рисунок 6.2. – Мікроструктура феритного ковкого чавуну
з некомпактними включеннями графіту, травлено ніталем; × 400

Для повного відбілювання чавуну використано відбілювальний модифікатор Bi_2Te_3, що має переваги:

– знижена витрата модифікатора, у порівнянні з добавками окремо Bi та Te;

– рівномірний розподіл модифікатора у рідкому чавуні;

– відсутність забруднення зовнішнього середовища шкідливими елементами внаслідок високого засвоєння модифікатора розплавом.

Відбіл високосірчистого ЧДКГ досягається за рахунок легування його сіркою, що вводилася у вигляді сірчистого заліза FeS, при коефіцієнті засвоєння 70…80 %.

Склад ЧДКГ, отриманого в Індії: 2,6…3,0 % C, 1,9…2,1 % Si з добавкою 0,05 % Bi_2Te_3. Структура ЧДКГ у литому стані – дендрити надлишкового аустеніту і ледебуритна евтектика. Графітної фази в металі не було. Графітизувальний відпал при 950 °C тривав одну годину, при вмісті сірки 0,5 % і дві година при вмісті сірки понад 0,5 %. Після відпалу структура металу не містила евтектичного цементиту за винятком поодиноких включень залишкових карбідів (до 0,03 % за обсягом). Після охолодження металу на повітрі структура металевої основи була перлітною.

Механічні випробування ЧДКГ проводилися на стандартних литих зразках діаметром 14 мм, при діаметрі головок 20 мм, розрахунковій довжині 70 мм, та загальній довжині 230 мм. Результати механічних випробувань показані на рис. 6.3.

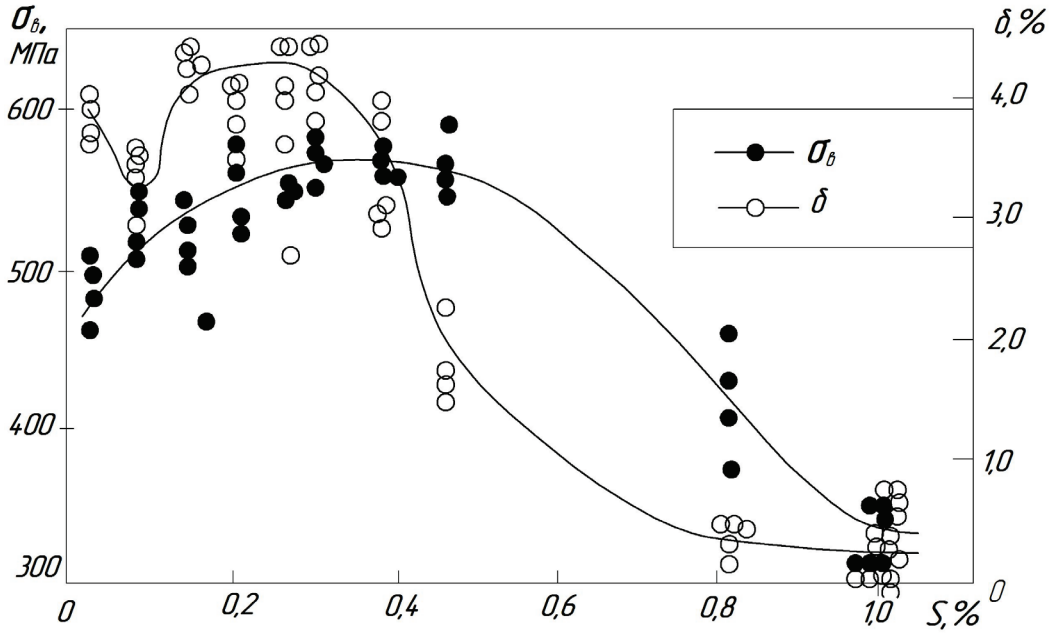


Рисунок 6.3 – Вплив вмісту сірки на механічні властивості ЧДКГ

Як видно з рис. 6.3 міцність ЧДКГ зростає з підвищенням вмісту сірки до 0,45 %, після чого різко знижується [4]. Пластичність ЧДКГ так само спочатку зростає, але при вмісті сірки 0,35 % і більше катастрофічно знижується. Це цілком відповідає результатам робіт проведених в Україні (на Харцизському заводі «Армлит») [206].

6.3.2 Дослідження графітизованої сталі

Графітизована сталь має низку переваг перед графітизованими чавунами в тому числі ковкими і високоміцними, вона має більш високі міцністі властивості і не вимагає обробки складними модифікаторами, вона виходить автоматично вибіленою у литому стані, через низьку суми вмісту вуглецю та кремнію.

Перша стадія графітизувального відпалу має, як правило, меншу тривалість внаслідок меншого вмісту цементиту у литому стані [4, 71]. Підвищувати вміст вуглецю і кремнію вважалося небезпечним через можливість випадання евтектичного графіту у литому металі, особливо у товстостінних перерізах виливків. Ця проблема вирішувалася двома різними шляхами.

1. Модифікування висококремнистої сталі силікокальцієм.

Досліди проводилися на сталі 174S2 (0,75 % C, 2,0 % Si). Силікокальцій з 31 % Ca додавався у кількості 1,0 % у рідкий метал перед за-

ливанням форм, потім виконувалась гаряча вибивка виливків з металевих виливниць і гартування з «ливарного нагрівання» розпечених виливків у киплячій воді. Після цього робився графітизувальний відпал при 950 °С протягом однієї години, у результаті чого в нормалізованому металі цілком був відсутній надлишковий цементит.

Під впливом кальцію включення графіту отримували кулясту форму з характерною білою точкою у центрі глобули та ефектом «мальтійського хреста» під час вивчення мікроструктур у металомікроскопі у поляризованому світлі (при схрещених ніколях). На рис. 6.4 представлена отримана мікроструктура, у якій більші великі глобулі зародилися у модифікованому силікокальцієм металі ще у литому стані (отримали кулясту форму завдяки кальцію) і підросли у процесі відпалу. Дрібні глобулі зародилися під час відпалу, їх малий розмір та велика кількість є результатом високого вмісту кремнію у розробленій графітизованій сталі марки 175S2 [2]. На рис. 6.4 видно, що частина глобулей графіту оточена тонкою облямівкою фериту.

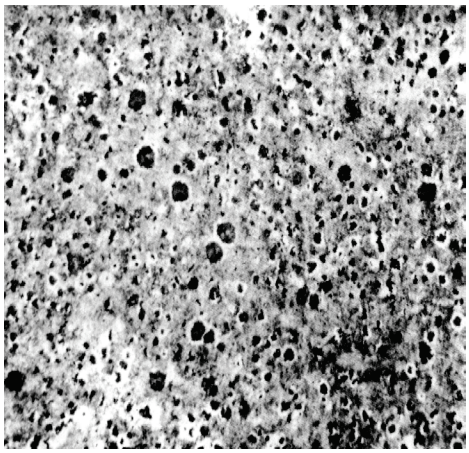


Рисунок 6.4 – Сорбітоферитна графітизована сталь марки 175S, модифікована кальцієм, що має дрібні компактні включення графіту, травлення ніталем; × 100

6.4 Легування висококремнистої сталі сіркою і міддю

Сірка в графітизованій сталі не гальмує першу стадію графітизації. Якщо немає необхідності на другій стадії графітизації в одержанні феритних структур, то вміст сірки у металі може бути збільшений без великого збитку для механічних властивостей, тому що:

– сірка сфероїдизує включення вуглецю відпалу;

– компактні сульфідні включення типу Mn, виявляються оточеними графітною фазою і тим самим перестають бути концентраторами напружень, щодо металевої матриці графітизованої сталі, рис. 6.5.

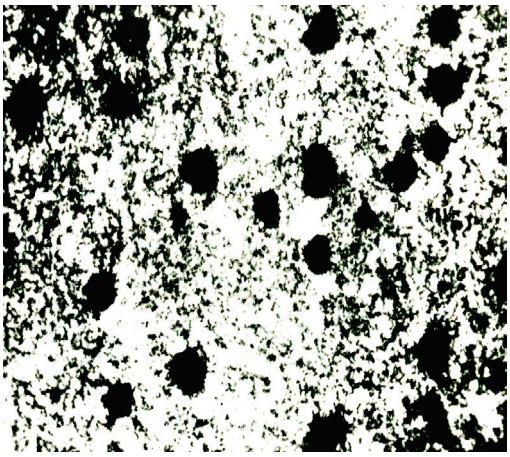


Рисунок 6.5 – графітизована сталь марки 200S2, легована міддю, після двох годин відпалу при 950 °С, нормалізація в потоці повітря, травлення ніталем; × 400

Дослідження були проведені на сталі марки 200S2 (2,0 % C, 2,0 % Si), легованої 0,8 % Cu та 0,3 % S. Така сталь, що містить графіт і сульфіди, є антифрикційним матеріалом з гарними протизадирними та зносостійкими властивостями [3].

6.5 Гаряча вибивка чавунних і сталевих виливків та самовідпал

Застосування хімічно твердіючих сумішей у ливарному виробництві дозволяють здійснювати гарячу вибивку та очищення виливків, а також використовувати ливарне нагрівання для самовідпалу білих чавунів і графітизованих сталей. Відомо, що у звичайному білому чавуні з вмістом 0,5…1,5 % Si спостерігається дефіцит центрів графітизації. У зв’язку з цим така технологія у виробництві звичайного ковкого чавуну не перспективна. У ЧДКГ і графітизованій сталі ця проблема відпадає внаслідок високого вмісту кремнію у них і високої концентрації центрів графітизації у металі.

Досліди були проведені на графітизованій сталі марки 175S3 (з 3,0 % Si). Графітизована сталь має перевагу над чавунами тим, що вона має більш високі температури ліквідусу та солідусу і, тим самим, більший запас тепла для самовідпалу. Самовідпал виконувався у сталевих коробах, футерованих цеглинами з пористого вогнетриву, що

забезпечує теплоізоляцію вибитих виливків протягом 2…3 годин, що виявилося достатнім для самовідпалу.

Аналогічні роботи були проведені з ЧДКГ і дали аналогічні результати (див. таблицю 3.2).

Висновки

1. Операцію ізотермічної витримки необхідно виносити з гартівних ванн та переносити у звичайні печі з повітряною атмосферою (наприклад, у прохідні печі), зберігши ванни лише для короткочасної витримки аустенізованого металу.

2. Селітрові й інші сольові гартівні середовища бажано при цьому замінити на рідкометалічні, воду або розчин NaCl. Технологічним і безпечним рідкометалічним середовищем можуть служити цинк або його сплави з алюмінієм.

3. Сірий чавун із пластинчастим графітом також доцільно у багатьох випадках піддавати аустемпуванню, зокрема, для підвищення його марки.

4. Розроблено методи одержання виробів з графітизованої сталі без застосування термообробки, за рахунок самовідпалу виливків під час охолодження, а також методи скорочення режимів графітизувального відпалу.

5. У зв’язку з різким подорожчанням модифікування високоміцного чавуну сфероїдизуючими добавками графітизована сталь стає конкурентноздатною щодо цього чавуну.

6. Графітизовану сталь також можна піддавати модифікуванню. Ефективним і недорогим є комплекс для модифікування Ca + B. Дещо дорожче модифікування РЗМ.

7. Можуть бути рекомендовані дві групи сплавів, що відрізняються за вмістом і низкою властивостей: типу 125S2 та типу 200S2 (або 175S3 після додаткової обробки).

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

1. Високий вміст кремнію у звичайному ковкому чавуні та графітизованій сталі вважався небажаним внаслідок крихкості α-фази і небезпеки випадання пластинчастого або точкового графіту у виливках у литому стані.

Боротися з цим явищем можна, у тому числі, за рахунок підвищення вмісту сірки і мікродобавок таких елементів як Bi і Te або їхньої сполуки Bi_2Te_3.

2. Кремній завжди вважався α-стабілізатором у сплавах заліза, однак при бейнітному перетворенні на аусферит кремній виявився сильним γ – стабілізатором і вміст аустеніту в аусферитних чавунах може досягати 45–50 %.

3. Кремній, крім того, стабілізує переохолоджений аустеніт, зрушуючи вправо *С*–подібні криві ізотермічного розпаду аустеніту і відповідні криві термокінетичних діаграм. Це сприяє сорбітизації перліту і підвищенню прожарюваності під час бейнітного та мартенситного гартувань.

4. На підставі цих висновків рекомендуються до промислового впровадження нові підкласи високовуглецевих сплавів:

– чавуни з дрібнозернистим компактним графітом;

– графітизовані сталі з підвищеним вмістом кремнію.

5. Збіг оптимальних температур графітизувального відпалу (1 стадія графітизації) та нагрівання під аустенізацію при бейнітному гартуванні (~ 950 °С) дозволяє поєднати ці дві операції в одну та домогтися відповідного економічного ефекту.

6. Сірка протягом багатьох десятиліть розглядалась майже винятково як шкідлива домішка. Показано, що за рахунок надання включенням вуглецю відпалу компактної форми сірка у запропонованих межах підвищує як міцність, так і пластичність металу. Крім того, підтверджено, що у досліджуваних сплавах сульфідні включення розташовані у основному всередині компактних включень вуглецю відпалу і тим самим майже не чинять як концентратори напружень руйнівного впливу на металеву матрицю сплавів.

7. У роботі показано, що це явище є результатом зародкового впливу сульфідної фази при генезисі графіту.

8. В даний час аустемпування сплавів виконується в основному в сольових ваннах, продуктивність яких дуже низька тому, що виливки необхідно витримати у розплавлених солях не менше однієї години (або декількох годин для легованих чавунів). Запропоновано робити передгартування в інших середовищах, а потім переносити виливки в звичайну повітряну піч, нагріту до температури, необхідної для проведення ізотермічного розпаду переохолодженого аустеніту.

9. Запропоновано два варіанти такого гартування:

– у суміші рідкого і твердого цинку або його сплавів;

– у «двох водах» спочатку в холодній воді, до припинення світіння виливка, що гартується під водою, а потім у киплячій воді до охолодження металу до температур вище *Mn*.

10. Показано, що таке аустемпування доцільно використовувати і для інших марок чавуну, наприклад, сірого чавуну із пластинчастим графітом.

11. Доцільно ділити технологічний процес на етапи з метою стабілізації на кожному етапі результатів, що досягаються. Тоді, незважаючи на нестабільність вихідних факторів (хімічний склад, температура й ін.), можна домагатися стабілізації вихідних параметрів (мікроструктура, властивості й ін.). Такі багатостадійні технологічні процеси можуть бути трохи дорожчими від одностадійних. Однак у сучасних умовах, у яких змушена працювати промисловість України, вони можуть виявлятися найбільш вигідними.

12. У зв’язку з цим запропоновано паралельно з розвитком в Україні одностадійного процесу виробництва магнієвого високоміцного чавуну з кулястим або вермикулярним графітом, організувати виробництво ЧДКГ і графітизованої сталі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Жуков А. А. Литая графитизированная сталь. / А. А. Жуков, В. М. Жураковский // Литейное производство.− 1993. − № 1 − С. 10.

2. Zhukov A. A. East − West technology transfer. / A. A. Zhukov, A. B. Yanchenko // Cast Metals. – 1992. − Vol. 5. − № 1. − P. 57.

3. Жуков А. А. Графитизированная сталь, как заменитель высокопрочного чугуна с шаровидным графитом. / А. А. Жуков, А. Б. Янченко // Антифрикционные и износостойкие чугуны : Материалы Международной научной конференции. − К. : Изд. АЛУ Украины. – 1992. − С. 71.

4. Influence of silicon, copper and sulphur on the response to heat treatment of cast iron − carbon alloys with Compact − Graphite. / A. A. Zhukov, A. K. Chakrabarti, S. C. Panigrahi [та ін.] // Trans of Indian Institute of Foundrymen. − 1994. − Vol. 4. − P. 109−116.

5. Неижко И. Г. Графитизация и свойства чугуна / И. Г. Неижко – К. : − Наукова думка. 1989. – 208 с.

6. Cojocaru-Filipiuc V. Hypotheses on the production of metallic materials based on the chemical equilibrium tendency – Applications for Cast Iron Inoculation. / V. Cojocaru-Filipiuc // Jasi. : – Editura Politehnicum. – 2011. – 432 p.

7. Riposan I. Recomandari pentru realizarea fontei cu grafit nodular de inalta plasticitate si tenacitate /I. Riposan// Metalurgia – 2002. – № 1. – P. 14–15.

8. Eutectic cell wall morphology and tensile embritelement in ferrites spheroidal graphite cast iron / F. T. Shiao, T. S. Lui, L. H. Chen, S. F. Chen// Metallurgical and Materials Transaction A.– 1999. V. 30, № 7 – P. 1775–1784.

9. Жуков А. А. Новое в теории графитизации. Инокулирующее модифицирования чугуна / И. В. Дыбенко, Э. В. Абдуллаев, А. В. Афонаскин // Металловедение и термическая обработка металлов. − 1989. − № 2 − С. 11–18.

10. О влиянии серы в модифицировании чугуна с пластинчатым графитом /И. В. Дыбенко, Г. И. Клецкин, Э. Х. Тухин, А. А. Жуков // Литейное производство. – 1979. − № 7.− С. 4−6.

11. Stefanescu D. M. Modeling of Cast Iron Solidification / D. M. Stefanescu//The Defining Moments Metallurgical and Materials Transactions. A. Volume 38 A. – July 2007. – P. 1433–1447.

12. Давыдов С. В. Технология наномодифицирования чугуна на основе поверхностно-активных элементов. Ч.1 / С. В. Давыдов // Вестник БГТУ. – 2004. – № 3. – С 98–106.

13. Давыдов С. В. Технология наномодифицирования чугуна на основе поверхностно-активных элементов. Ч. 2 / С. В. Давыдов // Вестник БГТУ. – 2004. – № 4. – С 34–49.

14. О взаимодействии тензоактивных элементов на графитизацию чугунов/ А. А. Жуков, С. В. Давыдов, Р. А. Снежной, С. М. Иваненко // Новое в теории и практике производства и применения высокопрочного чугуна : сб. науч. раб.: – К. : ИПЛ АН УССР. – 1985. − С.89.

15. Влияние марганца и серы на эффект модифицирования чугуна с пластинчатым графитом / И. В. Дыбенко, Г. И. Клецкин, А. А. Жуков, Э. В. Тухин // Плавление и кристаллизация сплавов: труды МИСиС. − М. : Металлургия. − 1980. − Вып. 123. − С. 68−75.

16. Жуков А. А. Модифицирования серого чугуна с повышенным углеродным эквивалентом / А. А. Жуков, С. В. Давыдов, Г. Н. Бейзер // Изв. вузов. Черная металлургия. − 1982. − № 7. − С. 157−158.

17. О комплексном модифицировании серого чугуна / А. А. Жуков, С. В. Давыдов, Р. А. Снежной, С. М. Иваненко // Литейное производство. − 1985. − № 3. − С. 9.

18. Палаткина Л. В. Совершенствование дендритной структуры серого чугуна с целью повышения его прочности ; автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Палаткина Любовь Владимировна; НТУ им. Р. Е. Алексеева. – Нижний Новгород. – 2011. – 20 с.

19. Сернистые чугуны с компактным графитом / А. А. Жуков, С. В. Давыдов, В. В. Фролов, Н. В. Карпов // Литейное производство. − 1983. − № 3. – С. 5−6.

20. Высокопрочные сернистые чугуны с компактным графитом / А. А. Жуков, А. М. Поплавский, В. А. Карасева и др. // Вестник машиностроения. − 1982. − № 4. − С. 57.

21. А. с. № 115158 СССР, Б.И. Чугун антифрикционный / А. А. Жуков, С. В. Давыдов. Опубл. – 1985. − № 15. − С.76.

22. Малиночка Я. Н. Сульфиды в сталях и чугунах / Я. Н. Малиночка, Г. З. Ковальчук. – М. : Металлургия, 1988. – 248 с.

23. Лунев В. В. Сера и фосфор в стали / В. В. Лунев, В. В. Аверин. – М. : Металлургия, 1988. – 257 с.

24. Молотилов Б. В. Сера в электротехнических сталях. − М. : Металлургия, 1973. – 176 с.

25. Пивоварский Эуген. Высококачественный чугун. − (пер. с нем.). − М. : Металлургия. 1965. – Т. 1. – 650 с., Т. 2. – 523 с.

26. Жуков А. А. О графитизирующем воздействии сульфидных включений в стабильно-половинном чугуне / А. А. Жуков, Г. И. Сильман, С. В. Давыдов // Металловедение и термическая обработка металлов. − 1983. − № 4. − С. 36−37.

27. Жуков А. А. Электронное строение металлов и сплавов и термодинамика структурообразования /А. А. Жуков // Металловедение и термическая обработка металлов. − 1978. − № 8. − С. 31−36.

28. Савуляк В. І. Побудова та аналіз моделей металевих сплавів: монографія / В. І. Савуляк, А. О. Жуков, Г. О. Чорна. – Вінниця : УНІВЕРСУМ-Вінниця, – 1999. – 200 с.

29. Жуков А. А. Геометрическая термодинамика сплавов железа / А. А. Жуков. − М. : Металлургия, 1971. – 272с.

30. Островский О. И. Свойства металлических расплавов / О. И. Островский, В. А. Григорян, А. Ф. Вишкарев. – М. : Металлургия, – 1988. – 304 с.

31. Сезонов О. А. Синергетическая модель компактной графитизации / О. А. Сезонов // Проблемы литейного металловедения чугуна : межвузовский сборник. − Набережные Челны : Кампи. −1991. – С. 29−37.

32. Hughes I.C.H. The importance and practice of inoculation in iron castings production // Soliditication Technology in the Foundry and Casthouse / I.C.H. Hughes // London. Metals society − 1983. − p. 223−231.

33. Жуков А. А. Новое в теории графитизации. Часть 2. − Электронное строение компонентов графитизующихся систем / А. А. Жуков // Металловедение и термическая обработка металлов. − 1987 – № 7. − С. 7−14.

34. Давыдов С. В. Как получить высокопрочный чугун из сернистого ваграночного чугуна / С. В. Давыдов // Литейное производство. – 2002. – № 11. – С. 27–28.

35. Тодоров Р. П.. Графитизированые железоуглеродистые сплавы / Р. П. Тодоров. – М. : Металлургия, 1981. – 320 с.

36. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках / Н. Г. Гиршович // М. : Машиностроение, 1996. – 562с.

37. Худокормов Л. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугунов. – Минск : Наука и техника. − 1968. – 154 с.

38. Неижко И. Г. Некоторые проблемные вопросы графитизированных чугунов / И. Г. Неижко // Процессы литья. – 2000. – № 4. – С. 30–31.

39. Явойский В. И. Теория процессов производства стали. / В. И. Явойский. – М. : Металлургиздат. – 1963. – 820 с.

40. Гарбер М. Е. Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация / М. Е. Гарбер – М. : Машиностроение, 2010. – 280 с.

41. Кульбовский И. К. Получение чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом без применения магнийсодержащих модификаторов / И. К. Кульбовский, А. Н. Поддубный, Р. А. Богданов // Литейное производство. – 2007. № 2. – С. 7–9.

42. Кульбовский И. К. Роль микропримесей в формировании структуры графита в чугуне / И. К. Кульбовский, Р. А. Богданов // Литейщик России. – 2006. – № 12. – С. 31–34.

43. Жуков А. А. Синтез высокосернистых конструкционных чугунов / А. А. Жуков, В. А. Карасева, В. Л. Абаскалов // Увеличение прочности отливок в автомобилестроении. – М. : Наука, 1981, – С. 79−87.

44. Жуков А. А. Сульфидная фаза в высокосернистых чугунах / А. А. Жуков, А. Н. Борисова, В. А. Карасева // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1977. – № 5. – С. 32−35.

45. Волощенко М. В. Высокосернистый чугун – конструкционный материал, имеющий перспективу / М. В. Волощенко, А. К. Шурин // Повышение физико-механических и служебных свойств чугуна в отливках путем их легирования, модифицирования, термической и высокоэнергетической обработки : К.: ИПЛ НАН Украины, – 1995. – С. 17.

46. Каверин В. В. Особенности выделения неметаллических включений при охлаждении стали / В. В. Каверин, С. М. Полянская, В. П. Песчаная // Металлы. – 1981. – № 5. – С. 11−14.

47. Жуков А. А. О влиянии элементов V и VI групп на активность углерода при ледебуритном превращении / А. А. Жуков, А. П. Яременко // Известия вузов. Черная металлургия. − 1973. − № 5. − С. 145−149.

48. Высокосернистый чугун повышенной прочности / А. А. Жуков, В. А. Шалашов, А. Г. Османцев, В. А. Карасева // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1975. – № 5. – С. 39−43.

49. Марукович Е. И. Механизм формообразования графита при кристаллизации чугуна / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литейное производство. – 2000. – № 11.– С. 18–19.

50. Гиршович Н. Г. Роль серы в графитизации ковкого чугуна / Н. Г. Гиршович, П. Т. Шевчук // Литейное производство. – 1967. – № 7. – С. 29–30.

51. Широков В. В., Фосфористые чугуны – дешево и износостойко / В. В. Широков, Л. А. Арендар, А. В. Широков // Оборудование и инструмент. – 2010. – № 1. – С. 60–63.

52. Todorov R. P. Factorii care determina cristalizarea structurilor obisnuite si Widmannstaten. / R. P. Todorov, H. G. Hristov // Revista de Turnatoie. – № 11, 12. – 2003. – P. l3–16.

53. Жуков А. А. Свойства сплавов в отливках / А. А. Жуков, В. А. Шалашов, В. А. Карасева // Труды 17 совещания по теории литейных процессов. – М. : Наука. – 1975. – С. 45−49.

54. Оптимизация химического состава чугуна поршневых колец с повышенным содержанием серы / В. А. Карасева, А. А Жуков, Б. Л. Ханин и др. // Литейное производство.– 1978. – № 11. – С. 28–29.

55. Пат. №2156809, Россия, C21C1/10,C22C37/04. Способ получения высокопрочного чугуна. Кавицкий И. М.; Рушаник Б. А.; Крамской В. Н.; Поляков В. В.; Зенкин Н. Н.; Рубин З. Е.; Лужнов Ю. И.; Бродский М. Л. – Опубл. 27. 09. 2000.

56. Патент России, №2172782, C21C1/10. Модификатор чугуна и способ получения модификатора чугуна**.** / Скаланн Торбьерн (NO). – Опубл. 07.08.2001.

57. Amende W. Bceinflussen des Getüges von Tempergub mit Schweferl und Mangan / W. Amende // Maschinenmarkt. – 1978. – V. 84, – № 82. – P. 1601−1604.

58. Graphite nucleants (microinclusions) characterization in Ca/Sr inoculated grey irons / I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, T. Skaland // SPCI 7 (Science and Processing of Cast Iron International Conference), Barcelona, Spain.– 2002.– P. 345–357.

59. Меднев А. Е. Относно графитизацията и механичните свойства на высокосернисти чугуни, модифицирани с алюминий/ А. Е. Меднев // Русе : – 1979. – Сер. 4, № 21. – С. 277−281.

60. Tabor A. Zeliwo ciagliwe z kulkowym gratitem zarzenia / A. Tabor // Przegled Odlewnictwa. – 1980. – № 7. – S. 210–213.

61. Nobutoro K. Effect of the control of carburizing time and sultur content on chill decrease in induction furnace melting of cast iron / K. Nobutoro, S. Katasumi, K. Kazuo // Rept. Cast. Res. Lab. – 1979. – № 30. – P. 69−77.

62. Mampaey I. E. The manganese − sulphur ratio in grey iron / I. E. Mampaey // Fonderie Belge. – 1981. – № 1. – P. 11−15.

63. Nobutaro K. Influence of sulfur on dissolving behaviour of graphite in molten cast iron / K. Nobutaro, S. Katsumi // Rept. Cast. Res. Lab. – 1979. – № 30. – P. 61−67.

64. Кузнецов Б. Л. Экономическая и технологическая целесообразность плавки чугуна в дуговых печах / Б. Л. Кузнецов, Ю. П. Поручиков // Литейное производство. − 1976. − № 10. − С. 4−5.

65. Савуляк В. І. Енерго- та ресурсозбережні технології забезпечення якості корпусів вакуумних насосів доїльного устаткування / В. І. Савуляк, О. Б. Янченко // Збірник наукових праць ВНАУ. – Вінниця. – 2012. – Вип. 11, т. 1(65).– С. 195–200.

66. Жуков А. А. Влияние сульфидных включений в чугунах на их антифрикционные свойства и обрабатываемость резанием / А. А. Жуков, А. Б. Янченко, И. О. Пахнющий // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах : тезисы докладов VI республиканской научно-техн. конф. − Запорожье : ЗМИ. − 1991. − С. 128.

67. Шульте Г. Ю. Неметаллические включения в ковком чугуне / Г. Ю. Шульте // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах : тезисы докладов V1 республиканской научно-техн. конф. − Запорожье : – ЗМИ. − 1976. − С.17−18.

68. Лунев В. В. Неметаллические включения в сталях, чугунах и ферросплавах / В. В. Лунев, В. П. Пирожкова, С. Г. Грищенко. – Запорожье : Днепропетровский металлург, 2006. – 384 с.

69. Бобро Ю. Г. Изотермическая закалка чугуна / Ю. Г. Бобро, Б. Н. Пивоваров. – Харьков : Прапор, − 1976. – 112 с.

70. Жуков А. А. Производство чугуна с шаровидным графитом на Рижском дизелестроительном заводе / А. А. Жуков, В. А. Альбинский,

Н. И. Клочнев // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1978.– № 1. – С. 61−62.

71. Zhukov A. A. Some peculiarities and new thends in ADI technology / A. A. Zhukov, O. B. Yanchenko // Indian Foundry Journal. – 1992. – № 8. – P. 17−22.

72. Zhukov A. A. Certain topics of the present stote of the theory of graphitization of cast iron / A. A. Zhukov // Giessereiforshung. – 1992. – № 3. – P. 106−112.

73. Неижко И. Г. Термическая обработка чугуна / И. Г. Неижко // К. : Наукова думка. – 1992. – 208 с.

74. Kovacs B. V. The effect of alloying elements on their segregation in ADI / B.V. Kovacs // World Conference on ADI. − Indian Lakes, 1991.

75. Nili Ahmadabadi M. Effects of successive − stage austemperitg on the structure and impact strength of high − Mn ductile iron / Nili Ahmadabadi M., T. Ohide, E. Niyama // Cast Metals. −1992. − V. 5, № 2. − P. 62−72.

76. Клочнев Н. И. Литейные свойства чугуна / Н. И. Клочнев. − М. : Машиностроение, 1968. − 132 с.

77. Савуляк В. И. Стабильные технологии получения высокоуглеродистых износостойких сплавов с компактным графитом / В. И. Савуляк, А. Б. Янченко // Інноваційні ресурсозбережні матеріали та зміцнювані технології : матеріали Міжнародної наук.-пр. конф.: – Маріуполь : ПДТУ. – 2012. – С. 48–49.

78. Крагельский И. В. Трение и износ / И. В. Крагельский – М. : Машиностроение, 1968. – 480 с.

79. Скворлов А. И. Демпфирующие свойства графитизированных сталей с ферритокарбидной матрицей / А. И. Скворлов, В. М. Кондратов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1980. – № 8. – С. 45–48.

80. Гарост А. И. Железоуглеродистые сплавы: структура и свойства / А. И. Гарост – Минск : Беларуснавука. – 2010. – 252 с.

81. Жураковский В. М. Организация трансформирующей структуры и обеспечение заданных свойств графитосодержащей стали : дис. ... док. техн. наук : 05.02.01. / Жураковский В. М. – Минск, 1985. – 551 с.

82. Жуков А. А. Графитизированная сталь / А. А. Жуков, В. К. Григорович // Материалы в машиностроении : Справочник / под ред. И. В. Кудрявцева, − М. : Машиностроение, − 1968. − Т. 3.− С. 78−383.

83. Жуков А. А. Основы расчета состава, структуры и прочности серого чугуна / А. А. Жуков // Вопросы теории литейных процессов : сб. науч. тр. – М. : Машгиз, – 1960. − С.163−252.

84. Улучшение отжигаемости высокопрочного чугуна легированного серой / А. А. Жуков, В. А. Карасева, В. И. Иванов, В. А. Шалашов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1979. − № 9. − С. 56−59.

85. Новый высокосернистый чугун повышенной обрабатываемости резанием / А. А. Жуков, А. М. Заречный, И. О. Пахнющий и др. // Трение и износ. − 1989. − № 6. − С. 1104−1107.

86. Тодоров Р. П. Графитизированные железоуглеродистые сплавы / Р. П. Тодоров, Я. Б. Арсов // М. : Металлургия. − 1981. − 320с.

87. Шалашов В. А. К вопросу об остаточных карбидах в хромистом ковком чугуне / В. А. Шалашов, А. А. Жуков // Изв. вузов. Черная металлургия. − 1964. − № 2. − С. 483−485.

88. Анализ процесса графитизации при отжиге чугуна отбеленных кокильных отливок методом высокотемпературной металлографии / А. В. Афонаскин, О. Д. Опалихина, А. А. Жуков и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. − 1991. − № 9. − С. 89−91.

89. Яковлев А. Ю. Влияние меди на структуру и свойства графитизированной стали / А. Ю. Яковлев, И. П. Волчок // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – № 1. – С. 44–46.

90. Повышение конструктивной прочности графитизированных сталей / И. В. Акимов, И. П. Волчок // Вестник двигателестроения: Научно-технический журнал. – 2008. – № 2. – С. 194–197.

91. Волчок И. П. Термостойкость графитизированных сталей / И. П. Волчок, И. В. Акимов // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 1. – С. 56–59.

92. Жураковский В. М. Влияние бора и кальция на графитизацию заэвтектоидной кремнистой стали / В. М. Жураковский, Э. Н. Погребной, Б. В. Самелик //Изв. вузов. Черная металлургия. − 1981. − № 4. − С. 119−121.

93. Некоторые закономерности геометрической термодинамики графитизации. В. А. Ильинский, А. А. Жуков, Л. В. Костылева и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1986. − С. 26−29.

94. Янченко О. Б. Графітизація литої сталі / О. Б. Янченко, В. І. Солоненко // Матеріали міжнародної науково-практичної конф.

Структурна релаксація у твердих тілах : Вінниця : ВДПУ ім. М. Коцюбинського, 2009. – С. 30–31.

95. Жураковский В. М. Влияние модифицирования на графитизацию заэвтектоидной кремнистой стали / В. М. Жураковский, В. Я. Садчиков, А. Г. Мелах и др. // Прогрессивная технология литейного производства в тракторном и сельскохозяйственном машиностроении : межвузовский сб. – Ростов н/д. : РИСХМ, − 1979. − С. 30−41.

96. Жураковский В. М. Влияние РЗМ на структурообразование литой графитизированной стали / В. М. Жураковский, В. Я. Садчиков // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1979. – № 3. – С. 114−116.

97. Акімов І. В. Підвищення фізико-механічних властивостей графітизованих сталей : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / І. В. Акімов ; Запоріз. нац. техн. ун-т. – Запоріжжя, 2004. – 26 с.

98. Волчок И. П. Разрушение графитизированных сталей при циклических нагрузках / И. П. Волчок, И. В. Акимов, И. М. Андрейко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобуд. – 2007. – № 2. – С. 9–13.

99. Akimov I. V., Volchok I. P. Pidvyshchennia vysoko-temperaturnoi vytryvalosti hrafityzovanykh stalei [Increase of high-temperature endurance of graphitized steels]./ I. V. Akimov, I. P. Volchok // FIDES. International Forum for the Development of Education and Science Proceedings. – Norway, 2010. – P. 61.

100. Горев К. В. Влияние модификации алюминия на графитизацию кремнистой стали / К. В. Горев, Л. А. Шевчук, В. И. Гуринович // Изв. АН БССР. Серия физико-технических наук. – 1972. − № 2. − С. 24−27.

101. Формирование оптимальной структуры графитизированной стали / В. М. Жураковский, Б. В. Самелик, В. Я. Садчиков и др. // Технология и орг. пр-ва. – 1986. – № 4. – С. 35–36.

102. Жураковский В. М. Исследование структурного состояния графитизированной стали с помощью динамических эффектов доменной структуры / В. М. Жураковский, А. В. Попов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2007. – № 1. – С. 40–43.

103. Кузін О. А. Роль структури в процесах зношування феритоперлітних сталей / О. А. Кузін, Т. М. Мещерякова, М. О. Кузін // Вісн. Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. – Д., 2011. – Вип. 37. – С. 224–229.

104. Савуляк В. І. Синтез зносостійких композиційних матеріалів та поверхневих шарів з екзотермічних компонентів, монографія / В. І. Савуляк. – Вінниця : УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2002. – 161 с.

105. Zhukov A. A. Litaya grafitizirovannaya stal [Cast graphitized steel]. Liteynoye proizvodstvo/ A. A. Zhukov, V. M. Zhurakovskiy // Foundry Production. – 1993. – № 10. – P. 13–15.

106. Жуков А. А. Геометрическая термодинамика железоуглеродистых сплавов, легированных графитизирующими элементами / А. А. Жуков // − Изд. АН СССР. Металлы. – 1978. – № 5. – С. 210−218.

107. Жуков А. А. Электронное строение металлов и сплавов и термодинамика структурообразования / А. А. Жуков // Металловедение и термическая обработка металлов. − 1978. − № 4. − С. 86−90.

108. Жуков А. А. К вопросу о полной нерастворимости компонентов бинарных и тройных систем/ А. А. Жуков // Известия вузов. Машиностроение. – 1966. − № 1. − С. 146−149.

109. Изменение состава, структуры и твердости цементита при закалке / А. А. Жуков, В. А. Шалашов, В. К. Томас, Б. А. Ульянова // Металловедение и термическая обработка металлов. − 1970. − № 1. − С. 18−21.

110. Жуков А. А. О диаграмме состояния сплавов системы Fe–C / А. А. Жуков // Металловедение и термическая обработка металлов. − 1988. − № 4. − С. 2−9.

111. Жуков А. А. Изменение активности компонентов двухфазных систем под влиянием дополнительного легирования / А. А. Жуков, Э. В. Абдуллаев, Т. Ф. Архипова // Изд. АН СССР. Металлы. − 1990. − С. 200−201.

112. Жуков А. А. Диаграмма состояния железо–цементит–алмаз с линиями изоактивности углерода / А. А. Жуков // Изд. АН СССР. Металлы. − 1976. − № 4. − С. 172−175.

113. Жуков А. А. О факторе плотности линий изоактивности компонентов на диаграммах состояния / А. А. Жуков, Р. Л. Снежной // Журнал физической химии. − 1969. − № 8. − С. 2122−2124.

114. Hillert M. Recent Research of Cast Iron/ M. Hillert // Detroit : Gordon and Breach. − 1968. − P. 101–114.

115. Hillert M. Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: A Thermodynamic Basis / M. Hillert. Cambridge : Cambridge Univ. Press – 1998. – 596 p.

116. Жуков А. А. Новое в теории графитизации. Часть 1. / А. А. Жуков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1984. – № 11. – С. 52–58.

117. Жуков А. А. О влиянии серы на температуру эвтектических превращений в системе железо–углерод–сера / А. А. Жуков, А. П. Яременко // Журнал физической химии. – 1974. – № 9. – С. 2351–2352.

118. Жуков А. А. Некоторые вопросы геометрии диаграмм состояния сплавов железо–углерод–сера / А. А. Жуков, В. В. Зволинская // Журнал физической химии. – 1964. – № 2. – С. 483–485.

119. Жуков А. А. О диаграмме состояния эвтектических сплавов / А. А. Жуков // Журнал физической химии. – 1961. – № 9. – С. 2137–2141.

120. Savulyak V. I. Cellular precipitation of excessive phase during the start of bainitic transformation / V. I. Savulyak, A. A. Zhukov, T. F. Arkhipova // The Bulletin of Polytechnic Institute of Jassy. – 2000. – Vol. 46, № 3–4. – P. 113–119.

121. Жуков А. А. Некоторые вопросы геометрии диаграммы состояния сплавов железо–углерод и железо–углерод–кремний / А. А. Жуков // Журнал физической химии. – 1962.– № 6. – С. 1371–1375.

122. Жуков А. А. Дальнейшее развитие метода Хиллерта в расчетах активностей компонентов тройных систем в двухфазных областях / А. А. Жуков, Э. В. Абдуллаев, Т. Ф. Архипова // Журнал физической химии. – 1989. – № 5. – С. 1375–1376.

123. Жуков А. А. Диаграммы состояния Fe–C сплавов / А. А. Жуков, Г. И. Сильман // Справочник по чугунному литью / под ред. Н. Г. Гиршовича. – 3-е изд. – Л. : Машиностроение. – 1978. – С. 7–18.

124. Zhukov A. A. Newcomputation methods in the analysis of the Fe – C – Ca and Fe – C – Mn systems in the eutectic range / A. A. Zhukov, E. P. Shilina, T. F. Arkhipola // CALPHAD. – 1989. – № 1. – P. 23–32.

125. Воробьев А. П. Влияние серы на графитизацию чугуна / А. П. Воробьев, Н. В. Игнатенко, Л. Я. Козлов // Проблемы литейного металловедения чугуна : межвузовский сборник – Набережные Челны. : Изд. КамПИ. – 1992. – С. 12–16.

126. Влияние серы на графитизацию чугуна /А. А. Жуков, С. М. Иваненко, А. М. Заречный, С. Ф. Гуртовая // Изд. АН СССР. Металлы. – 1988. – № 6. – С. 103–105.

127. О сокристализации графита и сульфидов в сером чугуне / А. А. Жуков, С. М. Иваненко, В. А. Кузьменко, А. Б. Янченко // Известия вузов. Черная металлургия. – 1990. –№ 11. – С. 77–78.

128. Активность, дезактивация и реактивация неметаллических включений как центров графитизации в чугуне/ Г. Ю. Шульте, Р. Л. Снежной, А. А. Жуков, А. Б. Янченко //Литейное производство. – 1992. – № 11. – С.3–6.

129. Жуков А. А. Технологически стабильные процессы получения чугунных отливок увеличенной прочности и пластичности / А. А. Жуков, А. Б. Янченко, С. В. Давыдов // Литейное производство. – 1992. – № 1. – С.12–14.

130. Новый высокосернистый чугун повышенной обрабатываемостью резанием / А. А. Жуков, И. О. Пахнющий, В. А. Кузьменко, С. В Давыдов // Трение и износ. – 1989. – № 6. – С. 1104–1107.

131. Жуков А. А. О влиянии нерастворимых в цементите элементов на активность углерода в нем и на склонность чугуна к графитизации/ А. А. Жуков, Г. Ю. Шульте, А. Б. Янченко // Изв. АН РФ Металлы. – 1994. – № 1. – С.106–112.

132. Жуков А. А. О влиянии кремния и серы на активность углерода в цементите Fe_3C / А. А. Жуков, Г. Ю. Шульте, А. Б. Янченко // Журнал физической химии. – 1993. Т. 67. – № 12. – С. 2480–2482.

133. Вайгард У. Введение в физику кристаллизации металлов / У. Вайгард. – М. : Мир. 1967. – 170 с.

134. Чалмерс Б. Теория затвердевания/ Б.Чалмерс // М : Металлургия. – 1968. – 213с.

135. Скаланд Т. Механизмы зародышеобразования в высокопрочном чугуне / Т. Скаланд.// Foundry Products.– 2006. – С. 5–24.

136. Особености эвтектических процессов в комплекснолегированных белых чугунах / Г. Е. Белай, Н. В. Дворникова, М. О. Матвеева. // Эвтектика V. Тр. международной конф. − Днепропетровск : Изд ДНМАУ, 2000.− С.230−234.

137. Гольдштейн Я. Е. Инокулирование железоуглеродистых расплавов / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. – М. : Металлургия, 1993. – 416 с.

138. Андреев В. В. Роль активных элементов в повышении эффективности графитизирующих железокремниевых лигатур / В. В. Андреев, Л. С. Капустина // Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей : сб. докладов Литейного

консилиума № 1. – Челябинск : – Челябинский Дом печати, 2006. – С. 34.

139. Solberg J. K. Nuclei for heterogeneous formation of graphite spheroids in ductile cast iron / J. K. Solberg, M. Onsoien // Material Science and Technology. – 2001. – V. 17. – P. 1238.

140. Гиршович Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках / Н. Г. Гиршович. – М. : Машиностроение, 1966. – 562 с.

141. Тиллер У. Затвердевание / У. Тиллер // Физическое металловедение. – сб. – М. : Мир, 1968. – Вып.2. – С. 155–168.

142. Салли И. В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения / И. В. Салли. – К. – Наукова думка. – 1972. – 15 с.

143. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение / Ван Флек Л. – М. : Атомиздат, 1975. – 472 с.

144. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкостей / В. И. Данилов // – К. : Изд-во АН СССР. – 1956. – 202 с.

145. Давыдов С. В. Влияние термокинетических факторов на структурообразование в графитизированных чугунах: автореф. дис. … докт. техн. наук : 05.02.01; 05.16.01 / Давыдов С. В. ; Московский государственный индустриальный университет. – М., 2003. – 50 с.

146. Patterson W. Beitrag zur Kristallisation des lamellaren Eisen–Graphit–Entektikume in Gusseisen / W. Patterson, D. Amman // Giesserei Techn. – Wiss. Beih. – 1959. − № 23. − S. 1245−1247.

147. Вертман А. А. Свойства расплавов железа / А. А. Вертман, А. М. Самарин // М. : Наука, 1969. – 182 с.

148. Сильман Г. И. Термодинамика и термокинетика структурообразования в чугунах и сталях / Г. И. Сильман. – Брянск : БГИТА – 2004. – 328 с.

149. Severin D. Steigerung der Lebensdauer von Bremsscheiben / D. Severin, U. Franke, M. Lampic // ATZ. – 2002. – № 11. – S. 1016–1023.

150. Савуляк В. І. Технологія стабільного забезпечення структури і експлуатаційних властивостей антифрикційних високовуглецевих сплавів зустрічним модифікуванням / В. І. Савуляк, О. Б. Янченко // Металургія та матеріалознавство : міжвузівський збірник. – Луцьк : ЛНТУ, Вип. 31. 2011. – С.318–322.

151. Бунин К. П. Отбеленный чугун / К. П. Бунин // М. : Металургиздат, 1947. – 92 с.

152. Zhukov A. A. New viewpoints and technologies in field of austempering of Fe-C alloys / A. A. Zhukov, A. Basak, A. B. Yanchehko // Materials science and Technology. – 1997. – № 5. – P. 401–407.

153. Ващенко К. И. Магниевый чугун / К. И. Ващенко, Л. Софрони. – К. : Машгиз, 1960. – 487 с.

154. Богачев И. Н. Металлография чугуна / И. Н. Богачев. – М. : Машгиз, 1952. – 368 с.

155. Снежной Р. Л. Теории образования шаровидного графита в чугуне / Р. Л. Снежной // Литейное производство. – 1974. − № 5. − С. 12−17.

156. Жуков А. А. О образовании Fe – C – комплексов аренового типа в железоуглеродистых сплавах / А. А. Жуков, Р. Л. Снежной // Термодинамика и физическая кинетика структурообразования в стали и чугуне : Изд. ОНТИ ВНИИЛТЕКМАШ, 1967. – Вып 3. – С.175–178.

157. Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами: сб. АН СССР под ред. И. В. Агеева – М. : Наука. – 1974. – 207 с.

158. Surface properties are extremely thin graphite lamellae/ H. P. Boehm, A. Claus, G. Fischer, U. Hoffman // Proceedings 5th Conference on carbon. – 1961. – P. 233.

159. Снежной Р. Л. Некоторые вопросы термодинамики и кинетики процесса графитизации / Р. Л. Снежной // Высокопрочный чугун : сб.: – К. : Госиздат Тех. лит. УССР, 1964. – С. 27–37.

160. Физико-химическая модель графитизирующего эффекта от кремниевых лигатур и ее реализация на Клинцовском заводе поршневых колец / Н. И. Бестужев, А. Н. Бестужев, В. Л. Трибушевский и др. // Литейное производство. – 2007. – № 6. – С. 7–12.

161. Cojocaru–Filipiuc, V. Remanent graphite and its implication in modification process of iron / V. Cojocaru–Filipiuc // Metalurgia International. – 2010. – V. XV, No. 5. – P. 57–62.

162. Рипоза И. Центры кристаллизации графита в серых чугунах / И. Рипоза, М. Чизамера, Т. Скаланд, М. И. Онсойен // Elkem ASA, Foundry Products. – 2006. – С. 24–37.

163. Коровин В. А. Комплексная обработка расплава стали и чугуна : монография / В. А. Коровин, Р. Н. Палавин.– Нижний Новгород. : Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р. Е. Алексеева. – 2009. – 101 с.

164. Кульбовский И. К. Получение чугуна с шаровидным и вермикулярным графитом без применения магнийсодержащих модификато-

ров / И. К. Кульбовский, А. Н. Поддубный, Р. А. Богданов // Литейное производство.– 2007. – № 2. – С. 7–9.

165. Высокосернистый антифрикционный чугун /А. А. Жуков, С. В. Давыдов, С. М. Иваненко, А. А. Вдовиченко // Литейное производство.– 1986. – № 6.– С. 27−29.

166. Shezhoy R. L. Factors affecting shape of graphite in cast iron / R. L. Shezhoy, A. A. Zhukov // The Metallurgies of Cast Iron (Proceedings of the Geneva international symposium). – Geneva : Georgipubl Go. St Saphorin Switzerland, 1975. – P. 13−29.

167. Влияние серы на фазовые превращения в чугунах, получаемых по новым ресурсосберегающим технологиям / А. А. Жуков, А. Б. Янченко, Г. Ю. Шульте и др. // Процессы литья. – 1994.– № 2. – С. 112–117.

168. Жуков А. А. Ступенчатые режимы закалки чугунов на бейнитную структуру / А. А. Жуков, А. Б. Янченко, П. М. Котляров // Антифрикционные и износостойкие чугуны : материалы научно-практической конференции. – Винница. : Изд. ассоциации литейщиков Украины, 1992. – С. 69–71.

169. Кульбовский И. К. Роль микропримесей в формировании структуры графита в чугуне / И. К. Кульбовский, Р. А. Богданов // Литейщик России. – 2006. – № 12. – С. 31–34.

170. Жуков А. А. Износостойкие отливки из комплексно-легированных белых чугунов / А. А. Жуков, Г. И. Сильман, М. С. Фрольцов. – М. : Машиностроение, 1984. – 104 с.

171. Перспективы использования отходов медноникелевого производства для легирования чугуна / А. А. Жуков, В. А. Шалашов, А. Н. Квятковский, С. В. Давыдов // Технология, организация и экономика машиностроительного производства. – 1982. – № 4. – С. 1–3.

172. Новые методы получения чугуна с шаровидным и компактным графитом / А. А. Жуков, В. С. Чуркин, А. Н. Крикун и др. Полифосфатные холоднотвердеющие смеси и отливки из высокопрочного чугуна : тезисы докладов Советско–Чехословацкой научно-практической конф. – Липецк, 1989. – Ч. 2. – С. 202–203.

173. Жуков А. А. Интенсификация кристаллизации чугунных отливок с целью их отбела и получения в них термически обработанного дисперсного компактного графита при перлитной или ферритной матрице / А. А. Жуков, А. Б. Янченко, А. Н. Семенов // Научно-

практическая конференция посвященная 40-летию НПО НИИСЛ : тезисы докладов. – Одесса, 1991. – С. 42.

174. Жуков А. А. Антифрикционные теплостойкие чугуны с композиционной структурой / А. А Жуков, В. П. Половинчук, А. Б. Янченко // Проблемы литейного металловедения чугуна: Межвузовский сборник. – Набережные челны. – Изд. Камский политехнический институт, 1992. – С. 21–28.

175. Жуков, А. А. Износостойкие антифрикционные хромомедистые чугуны / А. А. Жуков, В. П. Половинчук, В. С. Чуркин // Изв. высш. учебных заведений. Черная металлургия. – 1993. – № 4. – С. 30–31.

176. А. с. 1793001 СССР, МКИ С 22 С 38/34. Графитизированная сталь / И. П. Волчок, О. Б. Колотилкин, С. А. Уваров (СССР). – № 4910094; заявл. 11.02.91 ; опубл. 07.02.93, Бюл. № 5. – 2 с.

177. Савуляк В. И. Высокосернистые и серно-медистые антифрикционные чугуны улучшенной обрабатываемости резанием / В. И. Савуляк, А. А. Жуков, И. О. Пахнющий // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1998. – № 3. – С. 3.

178. Жуков А. А. Экспресс-метод определения обработки чугуна резанием / А. А. Жуков, И. О. Пахнющий // Современные методы и приборы для определение качественных параметров чугуна во время плавки. – Волгоград. – Изд. НПО «ВНИИТИАМ». – 1985. – С. 17–20.

179. Пахнющий И. О. Ускоренный метод определения обработки металлов резанием / И. О. Пахнющий, В. А. Кузьменко // Повышение эффективности и надежности машин и процессов : Сб. науч. трудов – К. : УМПВО, 1989. – С. 121–125.

180. Жураковский В. М. Закаливание графитизированной стали при индукционном нагреве / В. М. Жураковский, В. М. Жданов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1979. – № 9. – С. 15.

181. Вакуленко, И. А. Морфология структуры и деформационное упрочнение стали / И. А. Вакуленко, В. И. Большаков. – Д. : Маковецкий, 2008. – 196 с.

182. Pat. US5830285, C21D1/26; C21D1/84, C21D8/06, C22C38/12, C22C38/60. Fine Graphite uniform dispersion steel excellent in gold Machinability, Cuttability and Hardenbility, and production method for the same / Sakae Katayama, Toshimi Tarui, Masahiro Toda, Ken-Ichiro Naito (Japan). – № US19960700355 ; filed. 23.08.96, publ. 03.11.98.

183. Pat. 5,139,583, C22C38/00. Graphite Precipitated hot-rolled Steel plate having workability and hardenability and method therefore / Yoshikazu Kawabata, Masahiko Morita, Fusao Togashi (USA). – № US19920822649 ; filed. 21.01.92 ; publ. 18.08.92.

184. Изготовление литых валков из графитизированной стали / Е. Н. Вишнякова, В. В. Коробейник, В. П. Приходько, В. Т. Козлов // Литейное производство. – 1992. – № 2. – С. 12–13.

185. Ильинский В. А. Закономерности микроликвации в железоуглеродистых сплавах и новые возможности литейной технологии / В. А. Ильинский, А. А. Жуков, Л. В. Костылева // Обменный доклад 55-го Международного конгресса литейщиков. – М. : ВНИИТЭМР, 1988. – С. 125–137.

186. Il'inskii V. A. Mechanism of microsegregation in iron − carbon alloys and new possibilities in foundry technology/ V.A. Il'inskii, A. A. Zhukov, L. V. Kostyleva // Cast Metals. – 1990. – V. 3, № 1. – P. 42−48.

187. Взаимодействие и массоперенос в жидком чугуне / А. А. Жуков, В. А. Ильинский, Ю. Ю. Жигуц, Л. В. Костылева // Литейное производство. – 1986.– № 2. – С. 7−9.

188. Ильинский В. А. О существовании в системе Fe−C−Si группы неликвирующих сплавов с постоянными температурами затвердевания / В. А. Ильинский, Л. В. Костылева, М. Н. Литвиненко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1992. – № 2. – С. 3−8.

189. Оптимизация материалов пары трения «тормозной диск–колодка» / Д. А. Болдырев, М. М. Криштал, В. И. Полунин, Н. Б. Цалина // Материалы в автомобилестроении. Ч. 1. Металлические материалы. – Сборник докладов II международной научно-практической конференции 10–11 июля 2003 г. – Тольятти : ОАО «АВТОВАЗ». – 2003. – С. 158–164.

190. Влияние меди и фосфора на обрабатываемость чугуна резанием и износостойкость / А. А. Жуков, И. О. Пахнющий, О. Д. Опалихина, А. Б. Янченко // Антифрикционные и износостойкие чугуны : материалы международной конференции. – Винница : АЛУ. – 1992. – С. 53–54.

191. Жуков А. А. Формирование высокоуглеродистых поверхностных слоев на стали и чугуне / А. А Жуков, Е. П. Шилина // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1997. – № 12. – С. 21.

192. Спиртус Г. А. Использование ковкого чугуна с зернистым перлитом для ударонагружаемых деталей / Г. А Спиртус, А. А Жуков, Л. В. Перегудов. – М. : ЦНИИЕЭИ тракторосельхозмаш. – 1981. – 40 с.

193. Флемингс Ч. Процессы затвердевания (Solidification Processing) – М. : Мир. – 1977. – 423 с.

194. Чугун: справочник / под. ред. А. Д. Шермана, А. А. Жукова. – М. : Металлургия. – 1991. – 576 с.

195. Polovinchuk V. P. Wear–resistant stable–molted cast iron used in conditions involving thermal cycling / V. P. Polovinchuk // Cast Metals. – 1991. – V. 4, – № 1. – P. 20 – 24.

196. Жуков А. А. Термодинамика субмикрогетерогенного строения жидкого чугуна / А. А. Жуков, Р. Л. Снежной // Свойства расплавленных металлов. – М. : Наука. – 1974. – С. 15–21.

197. Zhukov A. A. Soviet research work on the lignid state of cast iron / A. A. Zhukov, R. L. Snezhnoy, N. G. Girshovitoh // Interuational cast Metals Journal. – 1976. – V. 1, № 1. – P. 11–16.

198. О субмикрогетерогенном строении жидкого чугуна / А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, Н. Г. Гиршович, С. В. Давыдов // Литейное производство. – 1980. – № 6.– С. 3–4.

199. Жуков А. А. О роли сэндвичевых комплексов «металл – углерод» в массопереносе при графитизации чугуна и синтезе алмаза / А. А. Жуков, Р. Л. Снежной, С. В. Давыдов // Литейное производство. – 1983.– № 1. – С. 5–6.

200. Жуков А. А. Новые рубежи в науке о литых металлах / А. А. Жуков // Литейное производство. – 1992. – № 11. – С. 10−13.

201. Zhukov A. A. Particnlarifes de la conlee centrifuge de la fonte sulfureuse / A. A. Zhukov, S. V. Davydov, N. V. Karpov // Fouderie – Fondeur d'Anjourd'hui. – 1981. – № 4. – P. 47–50.

202. Zhukov A. A. High silicon and sculpture mallealle cast iron / A. A. Zhukov, S. V. Davydov // The Bulletin of the Bismuth Institute. – 1984. – № 43, P. 1−3.

203. Закирничная М. М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях: автореф. дис. … докт. техн. наук / Закирничная М. М. ; УГНТУ. – Уфа, 2001. – 48 с.

204. Васильев Е. А. Отливки из ковкого чугуна / Е. А. Васильев. – М. : Машиностроение, – 1976. – 239 с.

205. О увеличении содержания серы в ковком чугуне/ Г. Ю. Шульте, Н. А. Гендревич, А. Б. Янченко, А. А. Жуков // Литейное производство. – 1993. – № 11. – С. 11–12.

206. Жуков А. А. Ступенчатые режимы закалки чугунов на бейнитную структуру /А. А. Жуков, А. Б. Янченко, П. М. Котляров // Антифрикционные и износостойкие чугуны: тезисы докладов научно–практической конф. :– Винница : Ассоциация литейщиков Украины. – 1992. – С. 69–71.

207. Zhukov A. A. Step–by–step schedvles of bainitic qvenching of cast irons / A. A. Zhukov, A. B. Yanchenko and P. M. Kotliarov // Indian Foundry Journal. – 1994. – № 3. – P. 25–26.

208. Жуков А. А. Новые методы бейнитной закалки износостойких чавунів / А. А. Жуков, А. Б. Янченко // Износостойкость машин : тезисы международной конференции. Брянск : Международная инженерная академия, – 1994. – Т. 2. С. 52–53.

209. AWARDEE: A. A. Zhukov and A. B. Yanchenko. − Indian Foundry Journal. – 1994.– № 2.

210. Неижко И. Г. Некоторые проблемные вопросы графитизированных чугунов / И. Г. Неижко // Процессы литья. – 2000. – № 4. – С. 30–31.

211. Radhakrishnan R. Low cast alternatives to austempereted ductile iron / R. Radhakrishnan, S. S. Mahamed Naziruden, S. S. Radhakrishnan // INDIAN Foundry Journal. – 1992. – № 8.– P. 30−33.

ДОДАТОК А

Метод оцінки компактності графітних включень у чавуні

Відома велика роль компактності графітних включень у формуванні властивостей чавунних виливків. Розуміючи під компактністю графітного включення ступінь наближення форми частки до кулі, пропонується її оцінювати за ступенем наближення форми перерізу частинки, що потрапила в площину шліфа, до правильного кола з діаметром, що відповідає максимальному лінійному розміру цього перерізу частинки.

Можливість застосування цього методу обумовлена, по-перше, тим, що переріз кулі будь-якою площиною є коло і, по-друге, тим, що на випадковій площині, що перерізає систему кулястих частинок, якою є площина шліфа, виходять перерізи частинок, їх діаметри змінюються від нуля до деякого максимуму.

Компактність окремого графітного включення оцінюється шляхом порівняння площ реального перерізу частинки і кола, у який цей переріз вписується. Площа круга, у який вписується переріз графітного включення, легко розрахувати, визначивши максимальний лінійний розмір перерізу. Складність полягає у встановленні фактичної площі перерізу.

Розглянемо окреме графітне включення (рис. А.1.).

З'єднуючи в його перерізі дві найбільш віддалені точки прямою лінією, введемо прямокутну систему координат ХОУ, вісь координат якої збігається з отриманим відрізком, а початок відліку – з його серединою.

Якщо розділити відрізок, що з'єднує периферійні точки перерізу графітного включення, на деяке число частин, то площа фігури, обмеженої прямими, що з'єднують точки перерізу контуру із січними, визначиться як

$$S = \frac{2b}{itn} \sum_{i=1} xi \, ;$$

Чим більша кількість січних, тим точніше можна оцінити фактичну площу перерізу включення (у границі кількість січних наближається до нескінченності), що мало придатне для практичних розрахунків. Значне зниження трудомісткості оцінки можна одержати, якщо фактичну площу перерізу частинки визначати за площею рівновеликого йому еліпса. У цьому випадку кількість січних обмежується трьома-чотирма при різниці площ перерізу частинки і розрахункового еліпса не більш 2–3 % (рис. А.2).

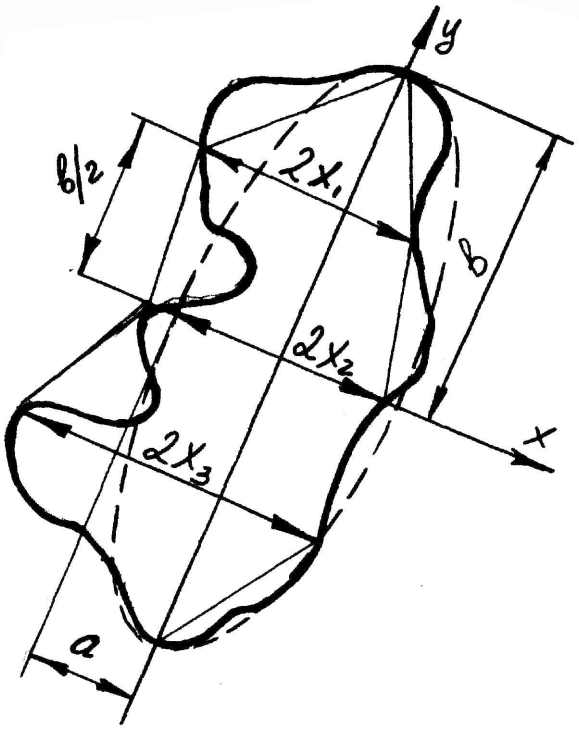


Рисунок А.1

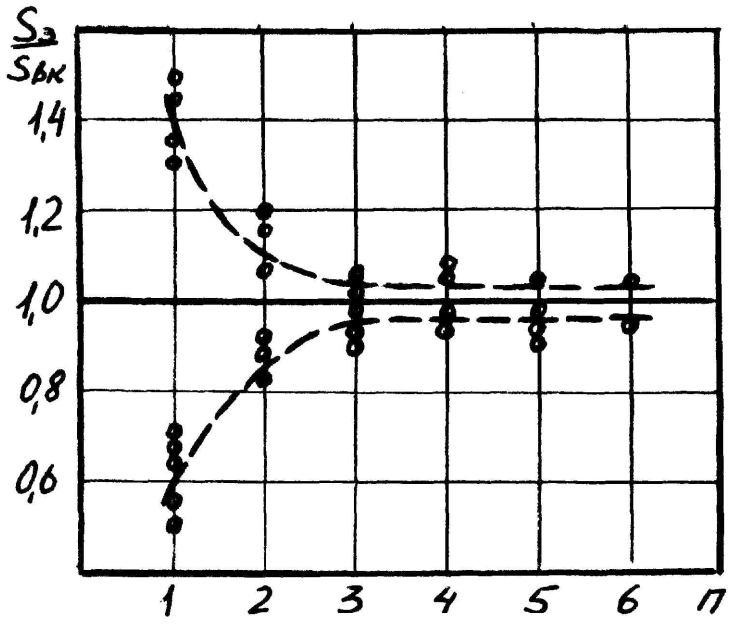


Рисунок А.2

Виходячи з умови, що площа еліпса у випадку, коли переріз частинки має форму правильного кола, повинна дорівнює площі цього кола, довжини січних треба відповідним чином скорегувати.

Так, для трьох січних розрахункове значення малої піввісі еліпса

$$a = \frac{2(x_1 + x_3) + x_2\sqrt{3}}{3\sqrt{3}}.$$

Порівнюючи площу отриманого еліпса S_e з площею кругу $S_{кр}$ радіуса, рівного великій піввісі еліпса, одержимо вираз для оцінки компактності окремого графітного включення

$$к = \frac{S_э}{S_{кр}} = \frac{\pi ав}{\pi в^2} = \frac{a}{в}.$$

Таким чином, методика оцінки компактності графітного включення зводиться до графоаналітичного визначення величини малої піввісі еліпса, площа якого рівновелика фактичній площі розглянутого перерізу включень, а компактність може бути охарактеризована величиною відношення малої вісі еліпса до великої, що відомо як коефіцієнт стиснення кола в напрямку малої піввісі.

Компактність графіту в цілому по перерізу шліфа оцінюється за середньозваженою компактністю низки окремих включень, що є на шліфі

$$K = \sum_i^N Kj / N,$$

де N – кількість включень, прийнятих для оцінки компактності графіту в цілому по шліфі.

Величина N для забезпечення досить точної оцінки компактності графіту, як показують розрахунки, повинна бути не меншою 20.

Чисельний аналіз отриманих залежностей показав, що збіжність величин площ еліпса і перерізу графітного включення, а отже, і оцінка компактності знаходиться в межах першого класу точності за шкалою Протодьяконова. Розроблена методика відрізняється простотою і менш трудомістка в порівнянні з планіметричним методом.

Наукове видання

Савуляк Валерій Іванович
Янченко Олександр Борисович

ЕКОНОМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИСОКОМІЦНИХ ГРАФІТИЗОВАНИХ СПЛАВІВ ЗАЛІЗА

Монографія

Редактор С. Малішевська

Оригінал-макет підготовлено В. Савуляком

Підписано до друку 17.11.2014 р.
Формат 29,7×42¼. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman.
Друк різографічний. Ум. др. арк. 9,24
Наклад 300 (1-й запуск 1–75) прим. Зам № В2014-57

Вінницький національний технічний університет,
КІВЦ ВНТУ,
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,
ВНТУ, ГНК, к. 114.
Тел. (0432) 59-85-32.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано ФОП Барановська Т. П.
21021, м. Вінниця, вул. Порика, 7.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
серія ДК № 4377 від 31.07.2012 р.