

Напря́м: "Матеріалозна́вство"

Назва роботи:

"Вплив структуроутворюючих факторів на формування структури та властивостей виливків з високоміцного чавуну"

Шифр – "Матриця"

Зміст

Вступ.....	3
1 АНАЛІЗ ВПЛИВУ ФАКТОРІВ НА ФОРМУВАННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ І СТРУКТУРУ ВИЛИВКІВ З ВИСОКОМІЦНОГО ЧАВУНУ.....	. 4
1.1 Виробництво та застосування високоміцного чавуну з кулястим графітом.....	4
1.2 Аналіз впливу механізму модифікування на структуру у високоміцних чавунах з кулястим графітом.....	9
1.3 Аналіз типів модифікаторів та вплив їх хімічного складу на формування структури та властивостей високоміцних чавунів.....	13
2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ, ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ВИСОКОМІЦНИХ ЧАВУНІВ.....	18
2.1 Методика проведення металографічних досліджень високоміцного чавуну.....	18
2.2 Методика проведення механічних випробувань високоміцного чавуну.	19
2.3 Характеристика модифікуючої суміші.....	19
3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	21
3.1 Вплив хімічного складу і модифікування на структуру і механічні властивості виливків з високоміцного чавуну.....	21
3.2 Вплив модифікатора на основі ультра- і нанодисперсних порошкових матеріалів на структуру і властивості високоміцного чавуну.....	27
Висновки.....	30
Список використаних джерел.....	31

ВСТУП

Насьогодні, незважаючи на інтенсивний розвиток різноманітних композиційних матеріалів, серед конструкційних матеріалів, чавун продовжує зберігати провідне положення. Широке застосування високоміцних чавунів для деталей машин та механізмів обумовлено підвищеним комплексом властивостей, які формують за рахунок компактної форми графітних включень, легування та термічної обробки. Проте введення будь-якого легуючого елемента змінює термодинамічні умови кристалізації та створення фаз.

Складний комплекс фізико-хімічних процесів, які відбуваються при графітизації високоміцного чавуну, не дають дослідникам досягти єдиної точки зору щодо механізму формування включень кулястої та компактної форм графіту. Поєднання кількох десятків різнобічних гіпотез утворення кулястого графіту та сучасні можливості комп'ютерного моделювання не привели до загальноприйнятого теоретичного пояснення явищ, які протікають. Розкриття механізму процесів формування кулястого графіту сприятиме відкриттю широких можливостей управління структурою і властивостями високоміцного чавуну, що дозволить розробляти ефективні технологічні процеси для отримання литих виробів різного призначення.

1. АНАЛІЗ ВПЛИВУ ФАКТОРІВ НА ФОРМУВАННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ І СТРУКТУРУ ВИЛИВКІВ З ВИСОКОМІЦНОГО ЧАВУНУ

1.1 Виробництво та застосування високоміцного чавуну з кулястим графітом

Серед конструкційних матеріалів, що застосовуються в промисловості, особливе місце займає високоміцний чавун з кулястим графітом (ВЧКГ). Форма графіту в чавунах сильно впливає на характеристики міцності матеріалу. У ВЧ графітні включення мають кулясту форму, внаслідок чого ВЧ за механічними властивостями значно перевершує сірий чавун і успішно конкурує зі сталлю. Високоміцний чавун з кулястим графітом вигідно відрізняється від сталі хорошими ливарними властивостями, високою рідкотекучістю, низькою схильністю до утворення гарячих тріщин, малою усадкою, відносною простотою процесу виплавки і меншою вартістю [1]. Високоміцний чавун крім заліза містить: 3,2...3,6 % С, 1,6...2,9 % Si, 0,3...0,7 % Mn, < 0,02 % S і 0,1 % P.

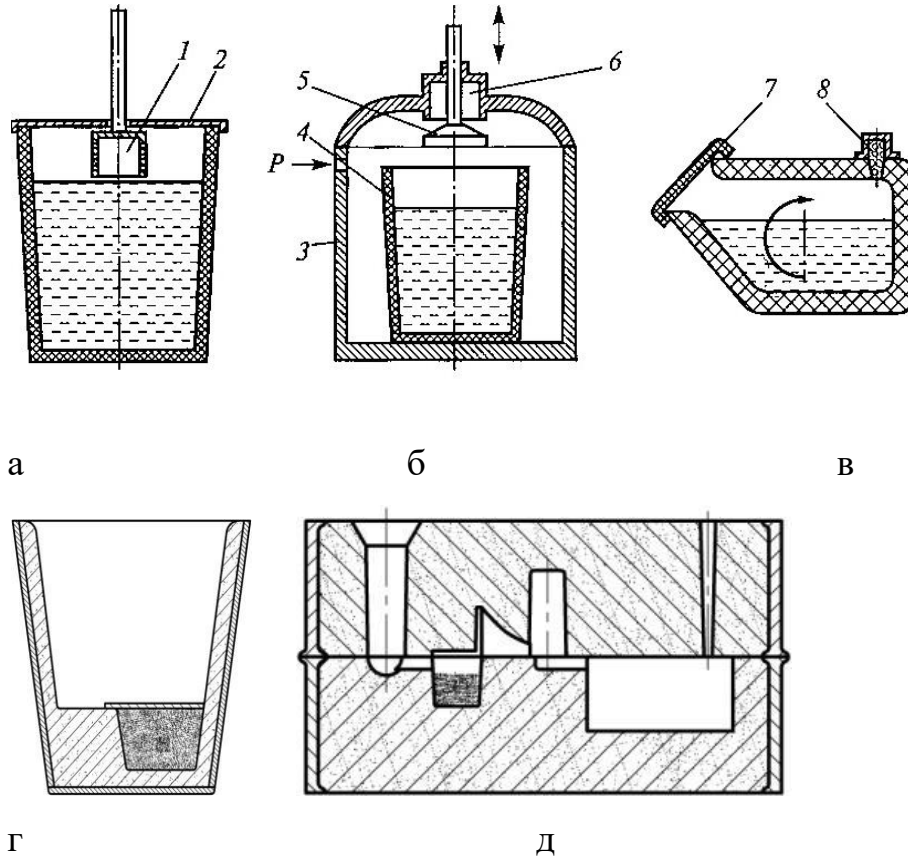
Обсяги виробництва і використання виливків з високоміцного чавуну з кулястою формою графіту безперервно збільшується, що обумовлене сприятливими поєднаннями фізико-механічних, експлуатаційних та механічних властивостей цього матеріалу, а також економічними міркуваннями.

Отримання в структурі чавуну кулястої форми графіту засноване на роздільній або спільній обробці рідкого чавуну магнієм, кальцієм та іншими присадками, що містять в тій чи іншій кількості зазначені речовини.

Найбільш поширеним у світовій практиці способом отримання високоміцного чавуну є магнієвий процес, заснований на введенні в розплав металевого магнію, магнієвих лігатур і комплексних модифікаторів, що містять магній.

Сучасне виробництво високоміцного чавуну з кулястим графітом здійснюється різними способами: шляхом сфероїдизуючої обробки розплаву

магнієм або магнієвмісними комплексними добавками в герметизованих автоклавах і ковшах, відкритих ковшах, в потоці заливаємого розплаву, в ливарній формі і ін. (рис. 1). [4-7]. Існуючі способи модифікування мають свої особливості, переваги і недоліки, а також раціональну область застосування.



1 - дзвіночок; 2 - кришка; 3 - корпус автоклаву; 4 - ківш з металом; 5 – мішалка; 6 – порожнина для модифікатору; 7- кришка ковша; 8 - модифікатор

Рисунок 1 – Способи введення в розплав сфероїдизуючих модифікаторів:

а - під дзвіночком; б - в автоклаві; в - в герметичному ковші-конвертері; г – у відкритому ковші («Сендвіч-процес»); д – внутрішньоформове обробка

Спосіб введення модифікатора вибирають з урахуванням масштабів виробництва і вартості обладнання, що застосовується.

При невеликих обсягах виробництва кращий спосіб введення модифікатора під дзвіночком в ковші з металевої кришкою (рис. 1, а). У шамотографітовий або сталевий дзвоник 1 з отворами в бічних стінках закладають паперовий пакет з навішуванням модифікатора. Пакет закріплюють у дзвонику в'язальним дротом. Кришку 2 надівають на штангу дзвіночка і

встановлюють на ківш. Дзвіночок опускають в глибок металу. Надмірний тиск близько 0,5 МПа виключає бурхливе кипіння магнію і викид металу з ковша.

Для обробки розплав чистим магнієм застосовують автоклави або герметичні ковші. При використанні герметичного поворотного ковшу, магній 9 укладають в спеціальній камері, що закривається щільною кришкою 8, після чого в ківш 11 заливають розплав чавуну і горловину закривають кришкою 10, обладнаної надійним кріпленням до корпусу ковша. Після повороту ковша в вертикальне положення починається прогрів, випаровування магнію і його засвоєння розплавом. Перед заливкою чавуну кришку з горловини видаляють.

При використанні в якості модифікатора металевого магнію найкращі результати дає застосування автоклава (рис. 1, б). В сталевий корпус автоклава 3 при знятої кришці встановлюють ківш з металом 4. У порожнину 6 кришки закладають навішення магнію і закривають її мішалкою 5. Кришку встановлюють на корпус автоклава, стик між ними герметичний. Між кришкою і штоком мішалки також є ущільнююча манжета. Після подачі повітря в автоклав під тиском Р пневматичний циліндр опускає мішалку вниз, при цьому модифікатор падає в метал, який переміщується в процесі зворотно-поступального руху мішалки.

Широке поширення отримали також герметичні ковші, принцип дії яких показаний на рис. 1, в. У бокову порожнину ковша закладають навішення модифікатора 8. Після заливки металу ківш закривають кришкою і повертають у вертикальне положення.

При використанні важкої нікель-магнієвої лігатури широко використовується введення її під струмінь в розливний ківш (рис. 1, г). Для модифікаторів з низьким вмістом магнію типу Ni-Mg і Fe-Ce-Mg проблем не виникає, так як вони практично не дають піроефекту і їх можна вводити безпосередньо під струмінь при переливу чавуну з печі 1 в ківш 2.

Перспективним вважається внутрішньоформове модифікування, при якому кальцієво-магнієва лігатура на основі феросиліцію в подрібненому стані

засипається в реакційну камеру ливникової системи. Метал, проходячи з стояку в шлаковловлювач і далі в порожнину форми, розчиняє модифікатор.

Магній і особливо церій стабілізують цементит. Тому вміст вуглецю і кремнію в високоміцному чавуні підтримують на верхній межі (до 3,8 і 3% відповідно). Крім того, після модифікування з метою сфероїдизації графіту розплав додатково модифікують феросиліцієм для усунення або зменшення відбіл.

Метод ковшової обробки чавуну модифікуючим порошковим дротом (ПД), розроблений італійською фірмою PROGELTA, в останні роки знаходить широке застосування на металургійних підприємствах [10, 11]. Процес модифікування дротом з наповнювачами підходить для обробок невеликих обсягів металу. Суть методу полягає в подачі в метал дроту, заповненого модифікатором, з регульованою швидкістю, що забезпечує необхідну витрату модифікатора. Вміст магнію в дроті може варіюватися від 30 до 100% і, крім того, разом з магнієм в дроті можуть запресовуються і такі елементи, як кальцій, РЗМ і інші. Дріт подається в струмінь металу за допомогою спеціального пристрою (трайб-апарату) в струмінь, при заливці з ковша (рис. 2, а) або в ківш (рис. 2, б).

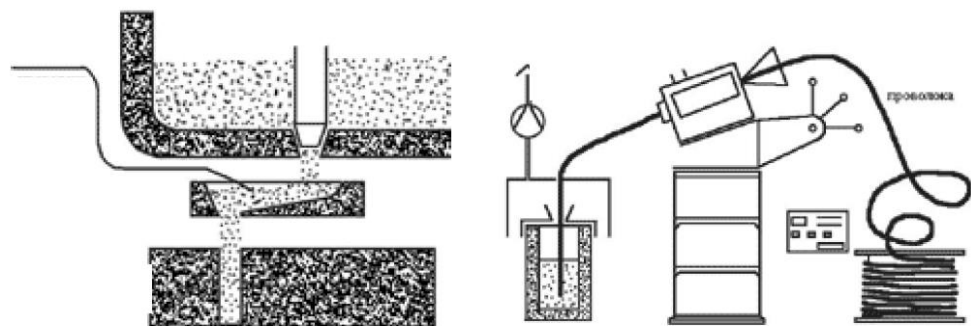


Рисунок 2 – Способи обробки чавуну модифікуючим дротом:

а - в струмінь при заливці з ковша; б - в ківші

Даний спосіб має ряд технологічних переваг: простий, і точний контроль кількості що подається дроту (ПД); відсутність обмежень щодо вмісту сірки в базовому чавуні; так як реакція магнію з металом відбувається дуже інтенсивно, то ступінь засвоєння магнію низька [11]. Інтенсивна реакція

означає, що необхідно використовувати гарну вентиляційну систему для видалення формуються при обробці газів і диму. Недоліками є те, що даний метод вимагає модернізації виробництва, закупівлі дорогого устаткування і стабільно високої якості модифікуючого ПД.

Методи модифікування чавуну в проточних реакторах принципово відрізняються від вищеописаних методів. Суть полягає в протіканні металу через ємність з модифікатором. До внековшових методів модифікування відносяться: Flotret-процес; Imconod-процес; Flow-thround-процес; Inmold-процес. Метод Флотрет є внутрішньожолобне модифікування. Модифікатор поміщається в спеціальній кишені, розташованому всередині реактора, через який протікає розплав чавуну і реагує з розміщеним в ній модифікатором. Принцип модифікування заснований на використанні розплаву чавуну з сіркою не більше 0,015%. Чавун переливається в багатосекційний жолоб, в який попередньо поміщено необхідну кількість модифікатора. Метод застосовується для невеликих порцій чавуну (до 1 тонни). Вторинне зміну здійснюється в розливному ковші. При модифікуванні цим способом досягається досить високе засвоєння магнію (до 80%), майже повне виключення піроефект і димовидалення. Значно менше, ніж в разі обробки в ковші, падіння температури.

Головною відмінною технологічною особливістю способів є тимчасовою інтервал між введенням модифікатора в розплав чавуну і початком кристалізації останнього, який визначається технологією модифікування і розливання рідкого чавуну в ливарні форми, а також істотно впливає на структуру, механічні та експлуатаційні властивості високоміцного чавуну в литому стані.

З високоміцного чавуну з кулястим графітом виготовляють виливки вагою від десятих часток кілограма до кількох десятків тонн. Властивості ВЧКГ дуже різноманітні, тому високоміцний чавун застосовується:

- замість сірого чавуну - для подовження терміну служби виливків (валків, виливниць, поршневих кілець та ін);
- замість сталі - з метою спрощення та здешевлення виробництва, зменшення кількості металу та раціоналізації конструкції виливків (колінчастих валів, траверс, шестерень та ін);
- замість кольорових сплавів - з метою скорочення витрат дефіцитних металів і зменшення вартості машин.

Поряд з конструкційними високоміцними чавунами застосовуються високоміцні чавуни зі спеціальними властивостями: жаростійкі, стійкі в різних агресивних середовищах, антифрикційні високоміцні чавуни з низькими коефіцієнтами тертя та інші.

У світовій і вітчизняній практиці з цього матеріалу виготовляють широку номенклатури виробів (деталей), наприклад, блоки циліндрів, гальмівні барабани, диски зчеплення, поршневі кільця, кронштейни, колінчаті і розподільні вали, кришки підшипників, маточини коліс, зубчасті колеса, корпусні деталі та інші [1-3]. Широке застосування чавуну з кулястим графітом обумовлено поєднанням в ньому одночасно високих фізико-механічних характеристик і хороших технологічних властивостей, які дають можливість в ряді випадків з великим економічним ефектом застосовувати його для деталей, зазвичай вироблених зі сталі, ковкого чавуну, бронзи та інших матеріалів [1-3].

1.2 Аналіз впливу механізму модифікування на структуру у високоміцних чавунах з кулястим графітом

У високоміцних чавунах увесь графіт кристалізується в кулястій або близькій до нього формі за рахунок введення в розплав $\sim 0,02 \div 0,5$ % Mg, Ce або Y [15, 18, 23]. Зі збільшенням магнію в розплаві збільшується кількість магнійвмісних з'єднань, що впливають на формування мікроструктури матриці, графіту і межзеренної границі. Зростання глобулей графіту, їх розміри і форма

визначаються рядом чинників [56, 58]: 1) характером зародка; 2) здатністю зародка адсорбувати домішки і гази; 3) швидкістю дифузії вуглецю.

Залежно від умов кристалізації у високоміцних чавунах з кулястим графітом, утворюється різна структура металевої основи : феритна; ферито-перлітна; перлітна (рис 3).

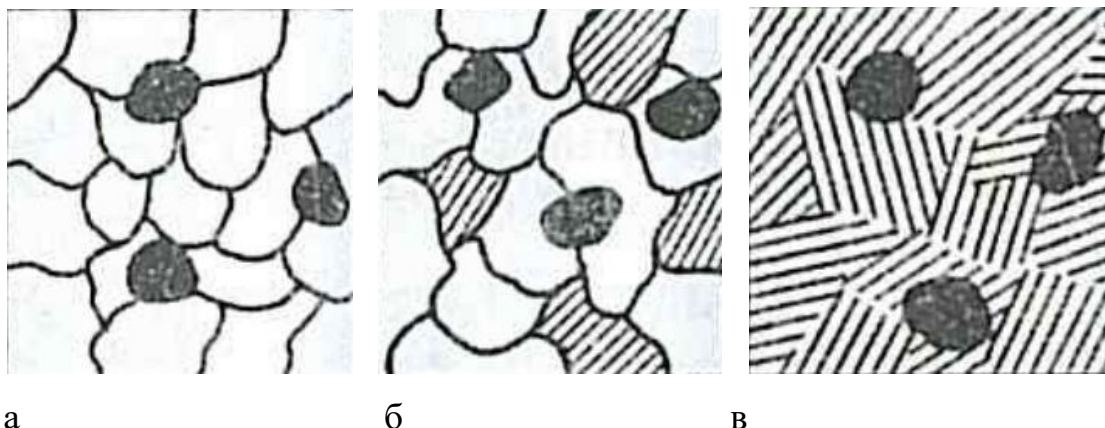


Рисунок 3 – Схематичне зображення структур металевої основи у високоміцних чавунах: а - феритна; б - ферито-перлітна; в - перлітна

Високоміцні чавуни мають широкий діапазон механічних і експлуатаційних властивостей і залежать від структури металевої матриці і хімічного складу легуючих елементів [23, 56, 57, 59]. Високоміцні чавуни на феритній основі характеризуються дуже високою пластичністю і в'язкістю, добре зварюваність і оброблюваність різанням [16, 55] (ВЧ35, ВЧ40 і ВЧ45). Високоміцні чавуни на перлітній основі (марки ВЧ60...80) мають високий опір до статичних і циклічних навантажень та високу зносостійкість [16, 18, 23]. Основні марки високоміцного чавуну і їх фізико-механічні властивості наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Основні фізико-механічні властивості високоміцних чавунів

Марка високоміцного чавуну	Тимчасовий опір (σ_b), МПа	Пластичність, %	Твердість, НВ	Щільність (ρ), кг/м ³
ВЧ35...45	350...450	22...10	140...225	7100
ВЧ50	500	7	153...245	7200
ВЧ60...80	600...800	3...2	192...351	7200...7300

Модифікування сплавів (від лат. *modificat* - видозмінювати шляхом ділення на частини) тобто вплив на розплав, в результаті якого відбувається подрібнення кристалічної структури і підвищення механічних властивостей металів і сплавів [60].

В літературі зустрічаються різні визначення поняття модифікування. Приміром, автори [61] під модифікуванням розуміють термодинамічно нестабільні хімічні, а також енергетичні дії, ефекти від яких в часі після їх реалізації носить екстремальний характер. На думку авторів [62], модифікування – це процес активного регулювання первинної кристалізації і (чи) зміни дисперсності фаз, що кристалізуються, шляхом введення в розплав малих добавок окремих елементів або їх з'єднань. Слід зазначити, що термін "модифікування" частіше використовується у вужчому значенні і припускає введення в розплав малих добавок речовин, що збільшують дисперсність фаз, що кристалізуються, і підвищення механічних властивостей.

Основними способами впливу на кристалізацію розплаву є:

- введення або створення в розплаві штучних центрів кристалізації (зародків);
- введення добавок, які адсорбуються на зародках і зменшують поверхневий натяг на межі "кристал – рідкий метал", запобігаючи зростанню кристалів і полегшуючи умови утворення центрів кристалізації;
- зовнішня дія на розплав: механічна, електромагнітна, вібраційна чи утразвукова.

Залежно від видів і фізико-хімічних властивостей модифікаторів, їх здатності взаємодіяти з розплавом, використовують також наступні поняття:

- мікролегування (від лат. *ligo* - зв'язувати, сполучати) - введення в розплав мікроелементів для зміни будови сплавів, надання їм певних фізичних, хімічних або механічних властивостей;
- інокулювання (від лат. *inoculatio* - затравка) - процес дії на кристалізацію розплаву за допомогою введення різних приманок: металевих стержнів, сіток, дроту, гранул, стружок і інших дисперсних матеріалів [63];

– рафінування (від франц. raffiner - очищати) - видалення з металів і сплавів домішок, за рахунок введення добавок, що реагують з елементами домішок і нейтралізують їх дію за рахунок зв'язування в інші хімічні сполуки і (чи) виведення їх в шлак.

Введені в розплав частинки модифікаторів різного хімічного складу або з'єднань можуть бути двох видів [60]:

- екзогенні (грец. echo - зовні, зовні) - вводяться в розплав у вигляді порошку або дробу;

- ендогенні (грец. endon - усередині) - частки, які синтезуються в розплаві за рахунок хімічних реакцій між його компонентами.

Ендогенні частинки є найбільш активними, але процес їх отримання недостатньо контрольований і за своєю природою вони менш стійкі, чим екзогенні частинки, тому дуже рідко використовуються при модифікуванні сплавів [64]. З літературних даних [3, 5, 65, 66] виявлено, що найбільш перспективними є екзогенні частки, оскільки процес їх отримання дозволяє широко варіювати хімічний склад і розмір часток. Проте їх використання викликає необхідність забезпечити змочуваність часток розплавом, оберегти від коагуляції, розчинення і окислення.

З літературних джерел по класифікації модифікаторів і теоріям кристалізації розплаву з їх застосуванням, видно, що немає єдиної теорії кристалізації і єдиної класифікації модифікаторів. Ефект модифікування визначається способом отримання модифікатора, хімічним складом, розміром часток, хімічною спорідненістю з розплавом і іншими чинниками. На що вказує велика кількість розроблених на модифікуючих складів [67]. Але, в той, перспективно використати комплексні модифікатори, оскільки спільна дія декількох добавок посилює модифікуючий ефект [79, 98]. Виробництво і ефективне використання модифікаторів є складним науково-технічним завданням, основою якого є розробка ефективних раціональних складів модифікаторів, які могли б забезпечити простоту введення модифікатора в розплав, безпеку і економічність процесу модифікування металів і сплавів [88].

1.3 Аналіз типів модифікаторів та вплив їх хімічного складу на формування структури та властивостей високоміцних чавунів

Термін "модифікатор" (від лат. *modifico*) – зміна форми. Тому модифікатором в металургії називають певні сплави і композиційні матеріали, невелика кількість яких при введенні в розплав призводить до істотної зміни структурної будови і властивостей виливків. Основними характеристиками, що визначають ефективність модифікування структури чавуну є:

- хімічний склад, кількість і спосіб введення модифікаторів;
- якість початкових шихтових матеріалів і спосіб їх переплавки;
- спосіб подачі металу в ливарну форму;
- швидкість і умови кристалізації чавуну в різних зонах виливків.

Формуванню структури тієї або іншої марки чавуну сприяло виробництво графітуючих, стабілізуючих і сфероїдизуючих модифікаторів, використання яких на сьогодні вважають застарілим і неефективним. Найбільшу ефективність і значущість представляє позапічна обробка чавунів ультра- і нанодисперсними порошками різного хімічного складу.

Класичними, або традиційними, модифікаторами для обробки залізовуглецевих сплавів прийнято вважати: графіт; феросплави на основі Cr, B, Ti, W, Nb, Zr, V, Mg, Mn; модифікатори на основі Si (силікокальцій, силікобарію, феросиліцій), та інші лігатури.

Традиційні модифікатори, що використовуються для чавунів поділяються на [89]:

– графітуючі – модифікатори, що стимулюють процес графітації за рахунок утворення додаткових центрів кристалізації графіту, збільшення числа яких призводить до зниження переохолодження розплаву перед твердінням евтектики, що сприяє відвертанню відбілу поверхневого шару виливків і структури переохолодженої графітної евтектики. Такими модифікаторами є графіт, ферофосфор, феросиліцій, силікокальцій, карбід кремнію з добавками B, Mn і PЗМ [4].

- стабілізуючі – дані модифікатори практично не впливають на процес графітизації при кристалізації чавуну та використовуються для збереження цементитної фази після евтектичного перетворення, забезпечуючи зростання міцності. В якості стабілізуючих модифікаторів використовують сплави на основі Mg, Cr, Cu, Sn, Sb та ін. [60].

- сфероїдизуючі - модифікатори, що змінюють форму графіту у бік наближення її до глобулярної, використовуються для отримання чавунів з вермикулярної і кулястою формою графіту. Зміна форми графіту досягається при введенні в розплав лігатур, Mg, що містять, Ca, Y, Ce і РЗМ [4, 60].

Основним завданням графітизуючого модифікування є створення в розплаві сприятливих умов для активного зародження центрів кристалізації і зростання графіту. Графітизуюче модифікування чавуну полягає в дії на зародження і зростання кристалів графіту при евтектичній температурі. Елементи графітизуючих модифікаторів взаємодіють з сіркою і газами, зв'язуючи їх в хімічні сполуки, усуваючи тим самим утворення карбідних фаз. В процесі графітизації відбуваються дифузія вуглецю в розплав і його подальша кристалізація у вигляді графіту на зародках, якими можуть виступати оксиди, сульфід, нітрид, карбіди і т. д. [90]. У практиці ливарного виробництва переважно використовують графітизуючі модифікатори на основі феросиліцію, при розчиненні модифікатора на основі Si в розплаві виникає локальна хімічна і теплова неоднорідність, за рахунок якої і досягається ефективність дії модифікатора. В результаті виділяється надмірний вуглець, який згодом утворює первинний графіт.

Згідно з дослідженнями [4, 90, 92-94], наявність Ca, Sr, Zr, Ba і РЗМ в графітизуючих модифікаторах збільшує тривалість дії модифікаторів, знижуючи шкідливий вплив As, Pb, Ti, Sb, Bi і інших елементів. Модифікування сприяє подрібненню розмірів графітових включень, зміні форми і розподілу графіту в структурі чавуну, зменшенню евтектичного зерна, підвищенню його механічних і експлуатаційних властивостей.

Широке поширення мають модифікатори, що містять Ва. Такі модифікатори дозволяють поліпшити механічні властивості, ізотропність структури, а також усунути карбідоутворення в тонкостінних виливках. Одночасне використання Ва і Si призводить до повільнішого випаровування елементів і збільшення періоду взаємодії їх з киснем і сіркою, що сприяє ефективнішому протіканню процесам модифікування [42]. Барій-вмісні модифікатори активують мікрочастинки графіту, в наслідок видалення з рідкого чавуну кисню, що знаходиться в більшості у вільному стані. Підвищення концентрації Si і пониження концентрації O в локальних зонах забезпечують підвищення активності C, створюючи умови для стимулювання процесу зародкоутворення і кристалізації графіту [90].

РЗМ і Sr також є сильними розкислювачами і десульфаторами, зв'язуючи в міцні високотемпературні інтерметалідні з'єднання шкідливих домішки металів і газів в розплаві. Оскільки ці елементи утворюють додаткові фази, які можуть бути центрами кристалізації графіту, їх вводять до складу графітизуючого модифікатора замість Ca і Ba для посилення ефекту модифікування [8].

Для високоміцних чавунів до графітизуючих модифікаторів додають Mg, який сприяє кристалізації графіту в кулястій і вермикулярній формах [106].

Стабілізуючі модифікатори в основному використовують для зміцнення сірого чавуну. В якості таких модифікаторів застосовують з'єднання, що містять елементи, які гальмують процес графітизації: Mg, Cr, Cu, Sn, Sb [60].

В якості сфероїдизуючих модифікаторів використовують як правило, феросплави на основі FeSi з вмістом в якості основного елементу Mg від 4 мас. % до 10 мас. %, а також додатково ЛЗМ (Ca, Ba, Sr) [94, 103], РЗМ (Y, La, Ce) [18, 104], карбідо- і нітридоутворюючі (Ti, Zr, V, Nb, B) [97, 105], а також легуючі (C, Si, Ni, C, Mn, Cu, Mo) елементи [4, 8, 60, 66]. Найбільш ефективним сфероїдизуючим елементом є Mg, оскільки він забезпечує найбільш правильну форму кулястих глобулей графіту в чавуні різного складу і є універсальним каталізатором зародження графіту сферичної форми.

Механізм впливу сфероїдизуючих елементів обумовлений їх дією на дифузію атомів вуглецю до графіту, внаслідок чого зростає переохолодження і знижується лінійна швидкість зростання кристалів графіту в розплаві. Внаслідок низького коефіцієнта розподілу між твердою і рідкою фазами в процесі твердіння ці елементи накопичуються поблизу області кристалізації і їх дія на формування структури посилюється [107-109].

У роботах [110, 111] показано, що для утворення кулястого графіту в сплаві потрібна певна концентрація (0,015...0,08 %) чистого Mg. Засвоєний Mg має слабкі міжатомні зв'язки з компонентами рідкого чавуну, оскільки із залізом магній не взаємодіє, а з вуглецем і кремнієм сила міжатомних зв'язків не достатня для утворення хімічних сполук в ділянці температур рідкого стану [111].

У більшості випадків в практиці ливарного виробництва використовують комплексні модифікатори, до складу яких входять Mg, Ca, Ba, Sr, Al, Li, Be, Ce, Y і інші РЗМ, ЛЗМ, карбідо- і нітридоутворювальні склади [60, 67, 98, 105, 113-116]. Використання комплексних модифікаторів дозволяє запобігти відбілу, підвищує щільність, міцність, твердість і зносостійкість чавунів, забезпечує однорідність структури і властивостей у відливках різної товщини.

Аналіз літературних джерел показує, що досьгодні учені розробляють і проводять випробування нових комплексних модифікаторів графітізуючої та сфероїдизуючої дії, а також нові технології для підвищення якості і експлуатаційних властивостей чавунів [4, 6, 8, 90, 112].

1.3.1. Модифікатори на основі ультра- і нанодисперсних порошкових матеріалів.

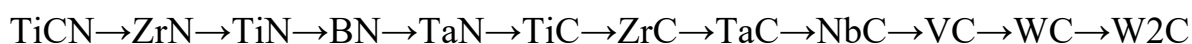
Останнім часом актуальним напрямом в модифікуванні металів і сплавів є використання ультра- і нанодисперсних порошків металів та їх з'єднань [64, 119-124]. Це пов'язано з тим, що таке модифікування дозволяє створити дрібнозернисту структуру на етапі її формування з розплаву за рахунок розподілу ультра- і нанодисперсних частинок в об'ємі, які слугують центрами

кристалізації. По-друге, собівартість отримання ультра- і нанодисперсних порошків різних хімічних сполук останніми роками, значно зменшилася, що дає можливість широко використати їх для виробництва виробів з литва [125].

При розгляді процесу модифікування чавунів, з позиції взаємодії ультра- і нанодисперсних частинок з розплавом, дані модифікатори поділяються на 3 типи [127, 128]: розчинні, тугоплавкі та розкладні. До розчинних відносяться модифікатори графітізуючої і сфероїдизуючої дії, а також порошки металів і сплавів. До тугоплавких малорозчинних модифікаторів відносяться порошки тугоплавких металів або їх з'єднань з високою температурою плавлення, що мають інокулюючу дію (Ti, W, Mo, V, Nb, TiN, TiC, TiCN, TaC, VC, ZrC, SiSi ін.) [66, 128]. До модифікаторів, що розкладаються в розплаві, відносяться модифікатори графітізуючої дії : SiC, Ca₂C, Si₃N₄ і сфероїдизуючої дії : Mg₂Si, Mg₃N₂, MgC₂ [66].

Як і традиційні модифікатори, суміші ультра- і нанодисперсних порошків різних хімічних складів призводить до підвищення ефективності дії комплексних модифікаторів на структуроутворення і механічні властивості чавунів. Ультра- і нанодисперсні порошки отримують переважно плазмохімічним синтезом [121, 135]; термолізом; високошвидкісним самопоширюючим синтезом [135]; криохімічним синтезом і помелом.

Автори [66] стверджують, що ефективність модифікатора тим вище, чим менша розчинність і наявність електронної спорідненості модифікатора і розплаву, вища термодинамічна стійкість частинок і більша різниця температур частинок з'єднання та розплаву. З порівняльного аналізу термодинамічних показників тугоплавких малорозчинних з'єднань по модифікуючій ефективності розташовують їх в наступному порядку по спаданню:



Карбонітрид титану (TiCN) є оптимальним з'єднанням, яке повністю задовольняє вимогам, що пред'являються до інокулюючим модифікаторам [66]. Слід зазначити, що в більшості для підвищення якості і експлуатаційних

характеристик чавунів модифікуванням ультра- і нанодисперсними порошками використовують TiCN і TiN [29, 63, 66, 123, 133, 137].

У роботі [137] показано, що введення частинок TiCN в розплав ускладнюється із-за підвищеного вмісту газів в матеріалі порошку, що обумовлює утворення в ньому твердих адсорбційно-дифузійних розчинів. Змочування оксидних фаз рідкими металами порівняно низька, тому однією з умов перед введенням частинок в розплав є їх глибока дегазація з можливістю відновлення оксидів за рахунок зміни термодинамічної активності компонентів у вакуумі. Тому для досягнення ефекту модифікування частки TiCN плакували захисною оболонкою з речовини основи модифікатора [137]. Автори стверджують, що в якості плакуючої речовини необхідно використати елементи, що входять до складу сплаву, і що мають найбільшу хімічну спорідненість до хімічних елементів частинки і що утворюють з ними хімічні сполуки [137].

Таким чином, серед сучасних методів обробки чавунів особливе місце займає інокулююче модифікування чавунів ультра- і нанодисперсними порошками, яке дозволяє отримувати виливки з однорідним розподілом структурних складових і підвищеними механічними властивостями.

2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ, ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ВИСОКОМІЦНИХ ЧАВУНІВ

2.1 Методика проведення металографічних досліджень високоміцного чавуну

Підготовка шліфів для металографічних досліджень проводили на шліфувально-полірувальному верстаті із застосуванням абразивного матеріалу - алмазної пасти. Травлення шліфів здійснювалося згідно стандартних методик 4% спиртовим розчином HNO_3 (ГОСТ 4461-77). Дослідження мікроструктури проводилося на мікроскопах МИМ-8 у відбитому світлі при збільшеннях 100,

400, 500. Оцінку отриманої структури для високоміцного чавуну проводили за ГОСТ 3443-87.

2.2 Методика проведення механічних випробувань високоміцного чавуну

В ході проведення досліджень виникла необхідність визначення механічних характеристик отриманих зразків з високоміцного чавуну. Границю міцності чавуну на розтягання σ_B визначали за ГОСТ 1497-84, регламентуючому методи випробувань на розтяг металів і виробів з них.

Твердість HB отриманих зразків визначалася за ГОСТ 9013-59. Вимірювання проводили на твердомірі методом Брінелля.

2.3 Характеристика модифікуючої суміші

В якості модифікуючої суміші (МС) використали ультрадисперсні порошки TiO_2 , ZrO_2 . Ультрадисперсні порошки TiO_2 і ZrO_2 були отримані термохімічним методом з розчинних солей рідкісних металів на виробничих потужностях ТОВ "Лазерхім" (Україна). В якості поверхнево-активної речовини використали кріоліт технічний [152]. Однорідна суміш була отримана механічним шляхом з використанням змішувача.

Згідно з гістограмою розподілу, частинки МС мають розмір в діапазоні $\sim 0,07 \dots 14$ мкм. Середній розмір частинок МС складає $d_{сер.} \sim 0,9$ мкм, стандартне відхилення $\sim 1,2$ мкм. При модифікуванні чавунів в ківш вводили МС у кількості 0,3 мас. % від маси рідкого металу.

Таким чином, частинки МС на основі ультрадисперсних частинок оксидів тугоплавких металів і кріоліту слабо контролюватимуться гравітаційними силами, що забезпечить їх кінетичну стійкість в розплаві. Ще в 1905 р. А. Ейнштейном і М. Смолуховским було доведено, що частки розміром ~ 1 мкм мають достатню енергію броунівського руху для того, щоб знаходитися в

постійному русі і не осідати під дією сили тяжіння на дно ковша [157]. Коагуляція частинок при русі залежить від питомої поверхневої енергії на межі "метал - частинка". Відомо, що різке зниження питомої поверхневої енергії починається при розмірі частинок менше ~ 15 нм [158, 159]. В ультра- і нанодисперсному діапазоні питома поверхнева енергія максимальна, і частинки мають високу адсорбційну здатність, тому зародження кристалів первинної фази на їх поверхні має високу вірогідність [66].

Модифікування чавунів проводилося по існуючій заводській технології без використання додаткових пристроїв. Введення МС в розплав здійснювалося шляхом завантаження МС на дно розливного ковша в розрахунку 3 кг МС на 1 тону розплаву. Після витримки розплаву в печі робилося розливання чавуну в ківш з МС. Після 1...3 хв витримки в розливному ковші з модифікатором чавун починали розливати у форми.

Чавун для ВЧ виплавляється в індукційній високочастотній електропечі. Модифікування розплаву для отримання кулястого графіту (КГ) здійснюється модифікаторами (ФСМГ2- ФСМГ8) у кількості 2,0-2,5%. Для усунення відбілу у виливках перед заливанням вводять феросиліцій ФС75, що містить до 2% Al. Температура модифікування знаходиться в межах $1400-1500^{\circ}\text{C}$, а час від початку модифікування до закінчення заливки досягає до 15 хв. Хімічний склад чавуну після модифікування знаходиться в межах: 3,0-4% C , 1,6-4% Si , 0,3-1% Mn , 0,008-0,20% S , 0,04-0,12% P , 0,02-0,08% Mg .

Механічні властивості чавуну визначаються на зразках, виготовлених із стандартного клину по ГОСТ 7293-85 і ГОСТ 1497-73. Клин заливається з кожного ковша в сухі стержні переважно до заливки форм. Форма для клину відкрита.

У відкритому ковші розплав чавуну модифікували методом «Сендвіч-процес» феросиліцій-магнієвим сплавом типу ФСМГ7 в кількості 2,0...2,2% від маси металу. Модифікатор з розміром частинок 10...15 мм поміщали в спеціальне поглиблення футерування днища ковша, прикривали чавунною пластиною товщиною 4...5 мм і, перед випуском металу з печі, прогрівали

газовим пальником до температури 400...500 ° С. Температура чавуну при заливці форм становила 1380 ± 20 °С. На очистку модифікованого чавуну від шлаку, транспортування і розливання його за формами витрачали 4...6 хвилин.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Вплив хімічного складу і модифікування на структуру і механічні властивості виливків з високоміцного чавуну

Дослідження хімічного складу, механічних властивостей та структуру чавуну виконували з накопиченого масиву даних які відібрали за результатами плавки. Досліджували вплив хімічного складу на пластичність (δ) і структуру ВЧ, при цьому для виключення впливу корелюючих чинників бралися до уваги дані по плавках що має близькі їх значення. На рисунку 4 наведена залежність пластичності від вмісту Si в чавуні, при цьому приймалися дані по плавках з невеликими відхиленнями вмісту елементів C = 3,5...3,8%), P ≤ 0,08% і Mn ≤ 0,05 %.

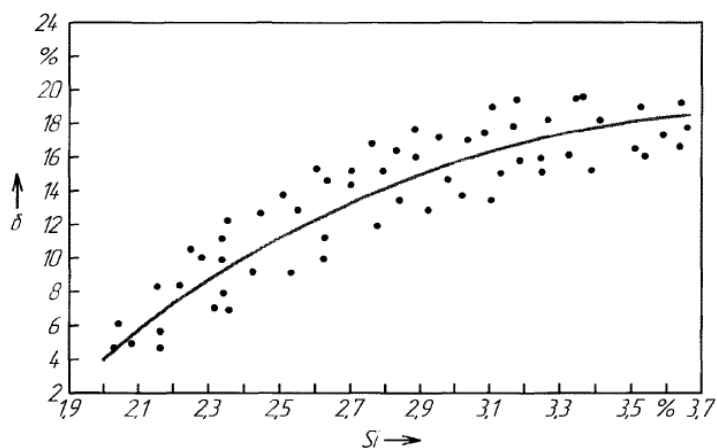


Рисунок 4 – Вплив вмісту кремнію Si на пластичність (δ) високоміцного чавуна ВЧ 45

З рисунку видно, що спостерігається значний розкид значень пластичності при одному і тому ж вмісті Si, що є причиною впливу інших чинників – вміст C, P, Mn, S, Mg, а також не встановлюваних хімічним аналізом домішок, залежних від типу шихти, умов плавки і модифікування. Проте

проявляється наступна загальна кореляційна залежність: із зростанням вмісту Si відбувається збільшення значення δ ; різке зниження δ спостерігається при зниженні вмісту Si менше 2,2%, вона також знижується при збільшенні вмісту Si понад 3,5%; значення $\delta \leq 7\%$ різко зменшується при зниженні вмісту Si $< 2,2\%$; значення $\delta \leq 15\%$ різко зменшується при зниженні вмісту Si $< 2,5\%$. Таким чином, для досягнення потрібного ТУ значення $\delta \geq 7\%$ для ВЧ50 у виливках необхідно підтримувати вміст Si.

При дослідженні залежностей пластичності δ від вмісту С в чавуні, приймалися дані з невеликими відхиленнями вмісту елементів Si = 2,6...3%, P $\leq 0,08\%$ і Mn $\leq 0,5\%$ (рис. 5).

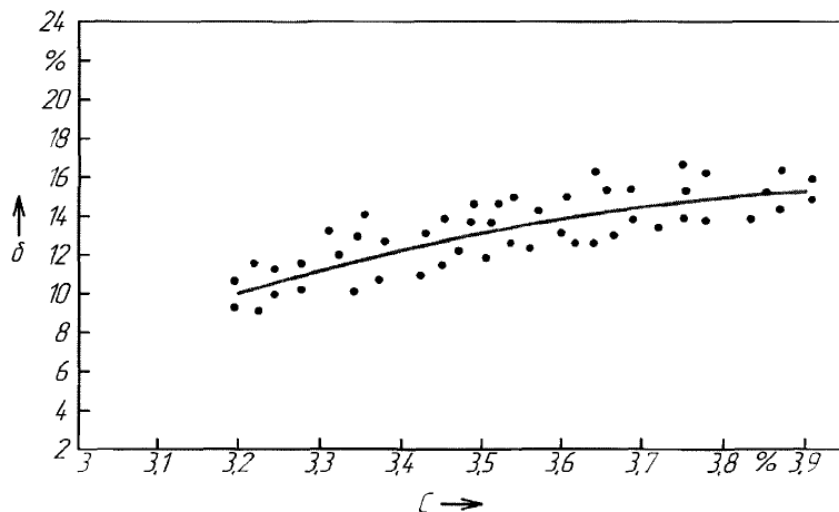


Рисунок 5 – Вплив вмісту вуглецю С на пластичність (δ) високоміцного чавуна ВЧ 45

На рисунку 5 спостерігається значний розкид значень δ при одному і тому ж вмісті С, що є причиною впливу інших елементів і умов плавки і модифікування. Проте проявляється наступна загальна кореляційна залежність: із зростанням вмісту С відбувається збільшення значення δ , при цьому воно збільшується менш інтенсивно, чим при збільшенні вмісту Si (рис. 4), значення $\delta \geq 7\%$ забезпечується при вмісті $C \geq 3,2\%$, а $\delta \geq 15\%$ - при $C \geq 3,4\%$.

А отже, для забезпечення потрібних ТУ значень необхідно підтримувати оптимальним утримування С. Таким чином, забезпечення оптимальних значень пластичності, потрібно враховувати сумарний вміст С і Si в чавуні, при цьому вміст S приймався менше 0,08%, а Mn - менше 0,05% (рис. 6.)

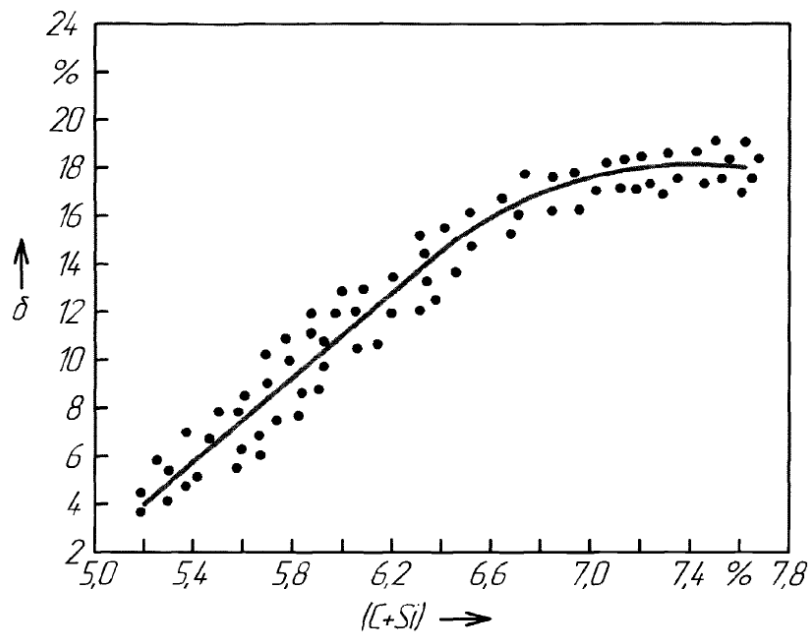


Рисунок 6 – Вплив сумарного вмісту С і Si на пластичність (δ) високоміцного чавуна ВЧ

Аналіз даних рисунка 6 показує, що із зростанням $(C + Si)\%$, пластичність δ чавуну збільшується, при цьому збільшення спостерігається при його зростанні лише до 7 %, після чого воно починає знижуватися; значення $\delta \geq 7\%$ забезпечується при значенні $(C + Si) \geq 5,8 \%$, а $\delta \geq 15\%$ – при $(C + Si) \geq 6,2\%$. Отже, для забезпечення потрібних ТУ значень $\delta \geq 7 \%$ необхідно підтримувати оптимальне значення $(C + Si) \%$. На рисунку 7 наведена залежність δ від вмісту в чавуні Р при значенні $(C + Si) = 6 \%$.

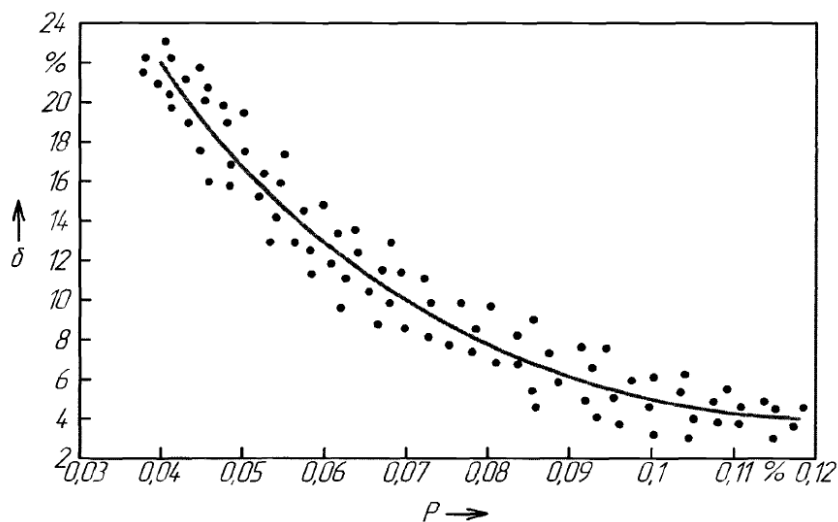


Рисунок 7 – Вплив Р на пластичність (δ) високоміцного чавуна ВЧ 50 ($C+Si = 6\%$)

Можна бачити (рис. 7) що, із зростанням вмісту Р пластичність ВЧ знижується, при цьому для значення $\delta \geq 7\%$ вміст Р має бути не більше 0,08%, а для $\delta > 15\%$ – не більше 0,06 %.

Вплив хімічного складу на кількість П, Ф, Ц, КГ і ВГ в структурі, досліджували на стандартному клині з ВЧ. Залежність кількості П і Ф в стандартному клині перерізом 25x40 мм від сумарного вмісту в чавуні С і Si наведено на рис. 8.

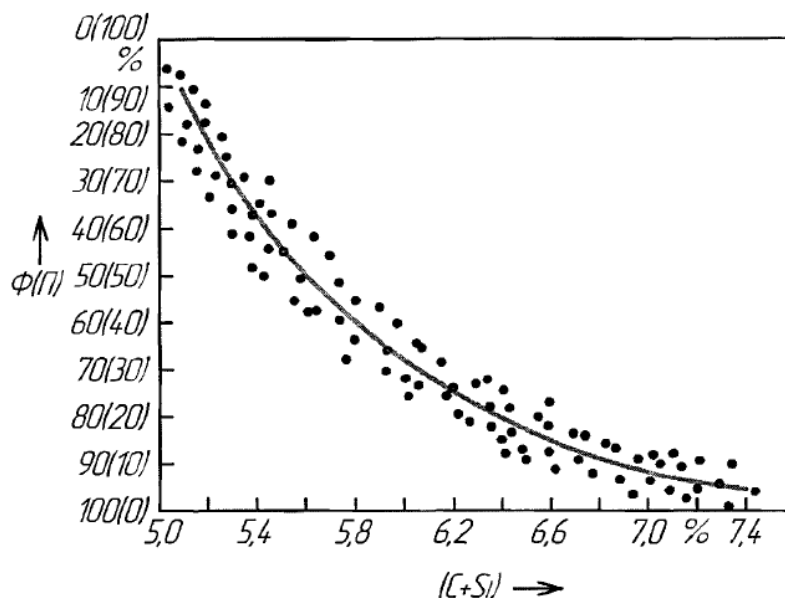


Рисунок 8 – Вплив сумарного вмісту С і Si на кількість П і Ф в клині з високоміцного чавуну ВЧ 45

З рисунка видно, що зі збільшенням (C+Si) в чавуні кількість П в його структурі зменшується, а Ф збільшується. Слід зазначити, що в структурі клину згідно ТУ для ВЧ50 $\text{П} \geq 70\%$ стабільно досягається при значенні $(\text{C}+\text{Si}) \leq 6,2\%$. У виливках співвідношення кількості П і Ф визначається тепловими умовами їх кристалізації, залежними від їх маси і товщини стінок, що наочно видно з рис. 9.

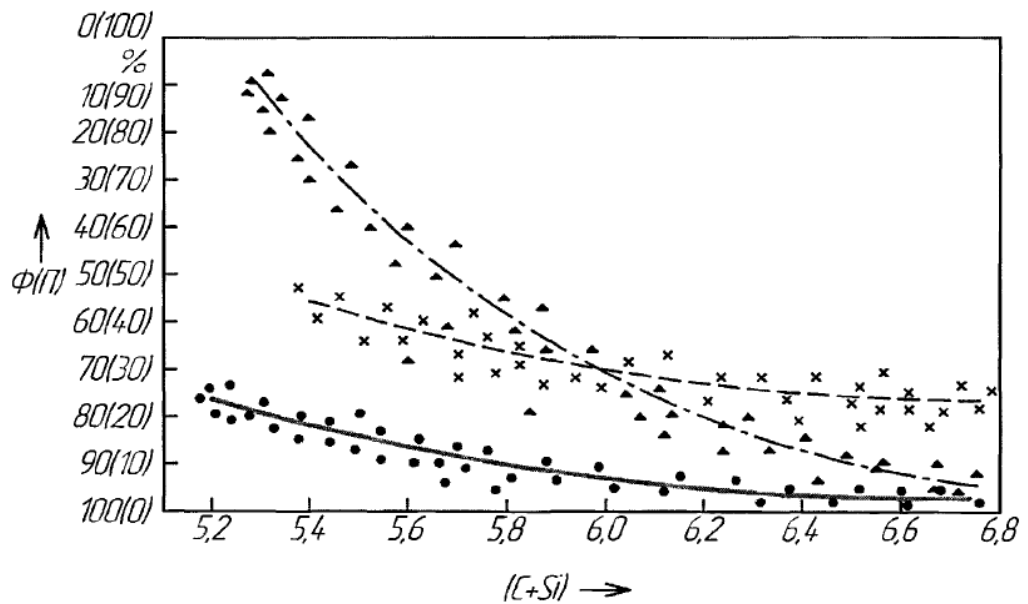


Рисунок 9 – Вплив сумарного вмісту С і Si на кількість П і Ф в деталях з високоміцного чавуну ВЧ 45

Можна бачити, що, потрібні ТУ для ВЧ50 значення $P \geq 70\%$ у виливках «зірка» з малою масою і малою товщиною стінок забезпечується при $(C+Si) \leq 7\%$, у виливках «штовхач» при середніх значеннях товщини стінок і маси – при $(C+Si) \leq 6,4\%$, а в масивних виливках > 85 кг. – при $(C+Si) \leq 6\%$. Таким чином, для забезпечення потрібної ТУ структури металевої основи чавуну виливків з ВЧ їх необхідно розділити на технологічні групи, близькі за умовами кристалізації, і для кожної групи встановити оптимальне значення $(C+Si)$. Аналіз досліджень показав також, що кількість П в структурі чавуну підвищується зі збільшенням вмісту в ньому $Mn \geq 0,4 \%$. Тому для отримання чавуну ВЧ40 необхідно обмежувати вміст в ньому $Mn \leq 0,4 \%$. Цементит в структурі клину перерізом 25x40 мм з'являється при вмісті $C \leq 3,4\%$, $Si \leq 2,2 \%$ і $(C+S) \leq 5,8 \%$. У виливках малої маси і з малим перерізом стінок Ц спостерігається в їх структурі при $(C+Si) \leq 6,2\%$. Тому, для запобігання появи Ц в структурі виливків їх необхідно заливати чавуном з різним значенням $(C+Si)$.

У 15% плавок в структурі чавуну міститься ВГ, при цьому при вмісті $ВГ > 15\%$ механічні властивості чавуну різко знижуються, особливо пластичність δ , яка складає $< 7 \%$ (рис. 10), тобто не забезпечуються марки чавуну ВЧ 45.

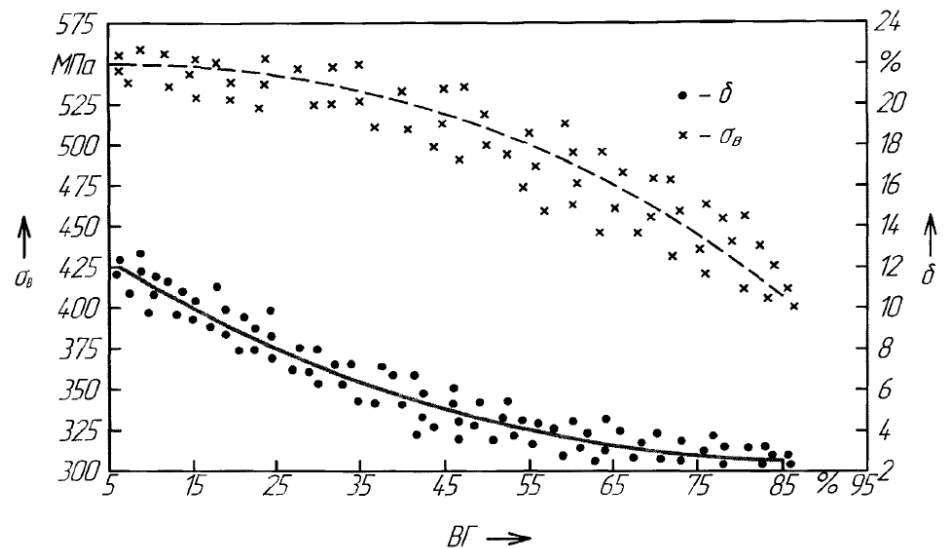


Рисунок 10 – Вплив вмісту ВГ в структурі ВЧ на його механічні властивості.

Дослідження показали, що $BG > 15\%$ в структурі чавуну досягається при зниженні вмісту в ньому $Mg_{\text{зал}} < 0,040\%$ (рис. 11).

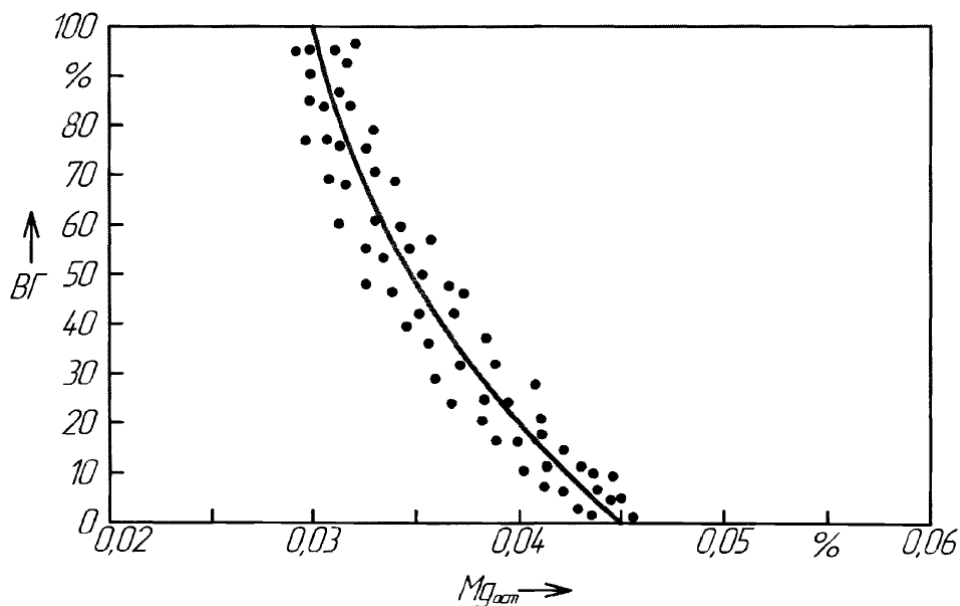


Рисунок 11 Вплив залишкового вмісту магнію у ВЧ на кількість вермикулярного графіту

Причинами пониженого вмісту $Mg_{\text{зал}}$ в чавуні можуть бути: висока температура рідкого металу при сливі його в ківш, сприяюча посиленому випаровуванню Mg з модифікатора; низька температура зливання рідкого металу в ківш, що не забезпечує повне засвоєння модифікатора; знижена витрата модифікатора або понижений вміст в ньому Mg , що відбуваються

унаслідок порушення технологічного процесу при приготуванні модифікатора і модифікуванні. Таким чином, для забезпечення $Mg_{\text{зал}} > 0,040 \%$, що забезпечує отримання в структурі ВЧ потрібний ТУ вміст ВГ $< 10 \%$, а КГ $> 90 \%$, необхідно вибирати оптимальну температуру модифікування і оптимальний склад і витрату – модифікатора.

Слід зазначити, що наявність пластинчатого графіту (ПГ), особливо сильно знижує механічні властивості ВЧ. Аналіз показав, що ПГ в структурі виливків з ВЧ з'являється, як правило, при пониженому вмісту $Mg_{\text{зал}} < 0,03 \%$, при цьому різко знижуються його механічні властивості: $\delta < 1,5 \%$, $\sigma_v < 300$ МПа. Але ПГ може з'являтися в структурі ВЧ у вигляді окремих колоній і при $Mg_{\text{зал}} > 0,04\%$, що надає крихкість. Виявлено, що перед зливанням чавуну з печі в ківш він містив велику кількість С, знижена кількість Si і не містив Al. Після модифікування зміст С в чавуні знизився приблизно на $0,6 \%$, а вміст Si підвищився приблизно на 2% і з'явився Al.

Це дає основу вважати, що різке підвищення вмісту Si в чавуні при його модифікуванні сприяє появі колоній ПГ. Додатково цьому сприяє Al, що міститься у ФС75. І хоча механічні властивості зразків відповідають ТУ для ВЧ50, проте залиті з цієї плавки деталі крихко руйнувалися а в їх зламі спостерігалася темна зона. Отже, для відвертання появи в структурі відливаних з ВЧ колоній ПГ, ВГ, аномального ШГ і графітній спели, що знижують його механічні властивості, особливо пластичність, необхідно обмежувати зміст Si в чавуні перед його модифікуванням модифікатором, який вносить його близько 2% , а використовуваний ФС75 не повинен містити або містити мінімальну кількість Al. Для цього необхідно виплавляти чавун, що містить до модифікування не більше 2% Si і до 3% С.

3.2 Вплив модифікатора на основі ультра- і нанодисперсних порошкових матеріалів на структуру і властивості високоміцного чавуну

Якість виливків високоміцного чавуну з кулястим графітом оцінювали по морфології і розподілу глобулей графіту і фазовому складу матриці. На рисунку 12 представлена мікроструктура початкового чавуну ВЧ 45 і чавуну ВЧ 45 після введення модифікуючої суміші (МС).

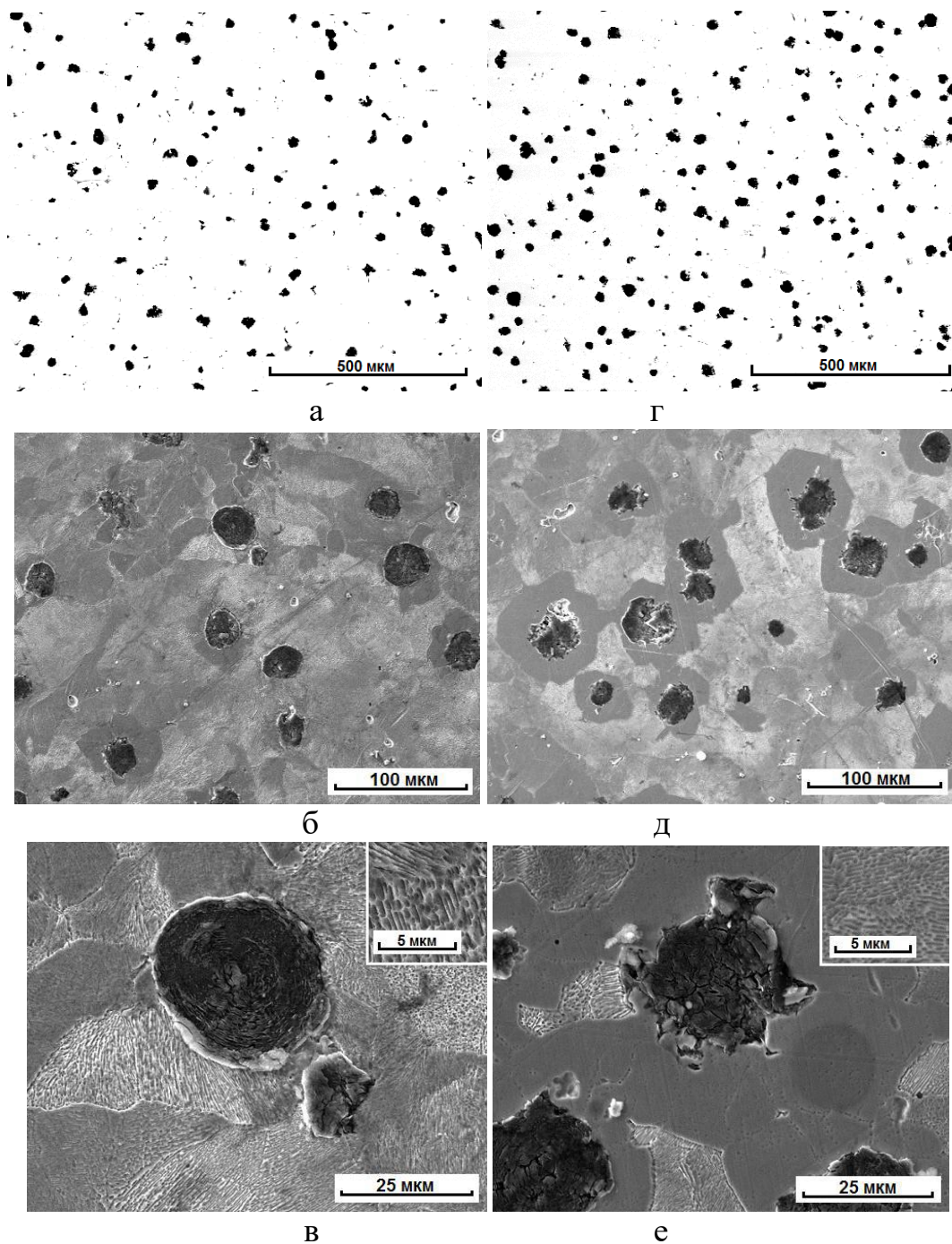


Рисунок 12 – Мікроструктура високоміцного чавуну ВЧ45: а–в – вихідний зразок; г–е – зразок після введення модифікуючої суміші

Металографічним аналізом встановлено, що після введення МС в зразках зростає число і дисперсність глобулей графіту (рис. 12, а, г). Матриця високоміцного чавуну до і після введення МС характеризується феррито-перлітною структурою (рис 12, в, е). При оцінці об'ємних долей було встановлено, що в початкових зразках об'ємна доля фериту складає 5...15 %, перліту – 85...90 % і графіту - 5...8 %. Після введення МС в розплав високоміцного чавуну значно зросла об'ємна доля фериту до 20...25 % і змінилася його локалізація. У початковому чавуні зерна фериту розташовані в матриці хаотично, а в зразках після введення МС ферит локалізується переважно навкруги глобулей графіту завтовшки 10 мкм (рис 12, в, е). Об'ємна доля графіту в чавуні після введення МС збільшилася до 5...10 %, відповідно об'ємна доля перліту зменшилася до 65...75 %. Дослідження методом РЕМ також показали, що після введення МС у високоміцному чавуні збільшилася дисперсність пластинів перліту. Для початкового чавуну дисперсність перліту складає $D = 0,52$ мкм, після введення МС $D = 0,38$ мкм.

Слід зазначити, що за даними спектрального аналізу вміст вуглецю (С) в обох чавунах складає 3,4 % таблиця 3, тобто не збільшується.

Таблиця 3 - Хімічний склад високоміцного чавуну марки ВЧ45

Зразки	Вміст хімічного елементу, мас. %, решта – Fe										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Ca	Mo	Al	Ti
Немодифікований	3,4	0,2	1,9	0,01	0,01	0,03	0,7	0,4	0,2	0,02	0,02
Модифікований	3,4	0,2	1,7	0,01	0,01	0,03	0,8	0,4	0,2	0,02	0,02

Виявлено, що введення МС в розплав високоміцного чавуну обумовлює подрібнення зерен структури ферито-перлітної матриці. У початкових високоміцних чавунах розмір зерен ферито-перлітної матриці лежить в діапазоні від 8...80 мкм, середній розмір зерен складає 38 мкм. Після введення МС середній розмір зерен ферито-перлітної матриці зменшився в 1,5 разу і склав 25 мкм.

ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що ефект модифікування визначається способом отримання модифікатора, хімічним складом, розміром часток, хімічною спорідненістю з розплавом і іншими чинниками. Серед сучасних методів модифікування чавунів особливе місце займає інокулююче модифікування чавунів ультра- і нанодисперсними порошками, яке дозволяє отримувати виливки з однорідним розподілом структурних складових і підвищеними механічними властивостями.

2. Металографічним аналізом зразків виявлено характер структуроутворення високоміцного чавуну в процесі виплавки. Отримано мікроструктури чавунів з кулястою формою графіту та виявлено їх характер та властивості при навантаженні.

3. Отримано залежності механічних властивостей та параметрів структури високоміцного чавуну від його хімічного складу.

4. Досліджений вплив модифікуючої суміші на основі ультрадисперсних частинок TiO_2 , ZrO_2 і кріоліту у кількості 0,3 % від маси розплаву на структурно-фазовий стан і фізико-механічні властивості високоміцного чавуну.

5. Показано, що матриця високоміцного чавуну до і після введення МС має ферито-перлітну структуру з включеннями графіту кулястої форми. Встановлено, що після введення МС у високоміцному чавуні в 1,5 разу зростає кількість глобулей графіту, при цьому середній розмір діаметру глобулей графіту зменшується на 5 мкм. Збільшення кількості глобулей графіту обумовлює значні зміни об'ємної долі фериту і графіту, а також характер розподілу фериту в матриці.

6. Дослідження фізико-механічних характеристик показали, що введення МС знижує межу міцності на 14,5 %, але при цьому межа текучості, пластичність та твердість чавуну практично не змінюються.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Граневский Ю.В. Планирование экспериментов при поиске оптимальных условий-М.: Наука, 1971,-283 с.
2. Александров Н.Н., Ковалевич Е.В., Поддубный А.Н. Производство высококачественных чугунов //Литейное производство – 1996. №11.- С. 11-14.
3. Болдырев Д.А., Давыдов СВ., Сканцев В.М. Основные принципы экономической эффективности внедрения новых типов модификаторов в чугунолитейном производстве // Заготовительные производства в машиностроении. 2007. - №9. - С 9-16.
4. Бунин К.П., Таран Ю.Н. Строение чугуна. - М. - Metallurgy. 1972. - 170 с.
5. Вашуков, И. А. Структурообразование при формировании отливок из нелегированных и легированных чугунов [Текст] / И.А. Вашуков// Литейное производство. - 1978. - №2. - С4-5
6. Воронова Н. А. Десульфурация чугуна магнием / Н. А. Воронова – М.: “Металлургия”, 1980. – 239 с.
7. Гиршович Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. М.: Машиностроение, 1966.- 563 с.
7. Гуляев А.П. Металловедение. - М.: Metallurgy, 1977.- 647с.
8. Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. - М.: Машиностроение, 1976 - 327 с.
9. Жуков А.А. Ликвация кремния в чугуне и построение структурных диаграмм // Диссертация на соискание кандидатской степени.- М. ЦНИИТмаш, 1959.-346 с.
10. Жуков А.А., Давыдов СВ., Добровольский И.И. Температурная зависимость влияния меди и алюминия на склонность чугуна к графитизации // Литейное производство, — 1999. №5. - С. 17-19;
11. Козлов, Л. Я. Механизм сфероидизации графита [Текст] / Л. Я. Козлов, А. П. Воробьёв// Литейное производство. - 1991. - № 2. - С. 3-5.

12. Колесниченко А.Г., Доценко Г.С., Резова В.Н. Влияние легирующих элементов на механические свойства, микроструктуру и износостойкость чугуна. // Литейное производство.- 1987,- №9.- С. 26.

13. Куликов И. С. Десульфурация чугуна / И. С. Куликов. – Москва, 1962. – 306 с.

14. Кульбовский И.К. Методы определения оптимального легирования и модифицирования синтетического чугуна. // Литейное производство.- 1986.- №8;-С. 5-7.

15. Кульбовский И.К. Прогнозирование свойств и структуры отливок, из чугуна на основе математических моделей и расчетов на ЭВМ// Тез. докл. Всесоюзн. научн техн. конф.- Андропову 1987,- С.79-80.

16. Кульбовский И.К. Факторы, влияющие на форму графита в чугуне. // Литейное производство.-1991.- №2.- С. 8.

17. Курагин О.В., Соловьев М.П., Михайлов Д.П. Продолжительность действия графитизирующих модификаторов // Известия вузов. Черная металлургия. -1992. №3.-0.56-58.

18. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. - М.: Машиностроение, 1990,- 528 с.

19. Марукович, Е. И. Механизм формообразования графита при кристаллизации чугуна / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литейное производство. – 2000. № 11. – С. 18-19.

20. Машиностроение.. Энциклопедия. Том П-2. Стали. Чугуны // Под ред. Г.Р.Мухина; А/И.Беякова, Н.Н-Александрова: М:-Машиностроение, 2000.- 783с.

21. Москалев І. Н. Ливарні сплави та їх плавка: Навчальний посібник. – К.: НМКВО, 1993. – 368с.

22. Сидоренко Р. А. О механизме влияния поверхностно-активных элементов на форму графита в чугуне [Текст] / Р. А. Сидоренко // Изв. АН СССР. Металлы. - 1967. -№ 2. - С. 138-146.

23. Скаланд, Т. Механизмы зародышеобразования в высокопрочном чугуна [Текст] / Т. Скаланд; Elkem ASA, Foundry Products. - Норвегия. - 2006. - С. 5 - 24.

24. Снежной Р.Л. Интенсификация процессов затвердевания и регулирования структуры и свойств чугуновых отливок. Докл. дисс. - М.: МВТУ им. Баумана, 1981.-345 с.

25. Справочник по чугунному литью, - М.: Машиностроение, 1978.-758 с.

26. Сытник, Н. М. К вопросу о сфероидизации графита [Текст] / Н. М. Сытник, В. Н. Лиханов, Ю. Ф. Гарунов// Литейное производство. - 1983. - № 12.-С. 8-9.

27. Титов И. Д., Степанов Ю. А. Технология литейного производства. — М.: Машиностроение, 1966. — 271 с.

28. Тупатилов Е.А., Кульбовский И.К. Разработка оптимальной технологии модифицирования отливок из чугуна // Сб. информ. материалов междунар. научно-техн. конф. Часть II.- Брянск: Изд-во БГИТА, 2000.- С. 86-87.

29. Филинков М.Д., Гуревич Ю.Г., Фраге Н.Р., Афонаскин А.В. Повышение механических свойств чугуна в отливках при модифицировании. // Литейное производство.-1985.-№4.-С. 11-12.

30. Хуснутдинов Г. Д. К вопросу о формообразовании графита в чугуна [Текст] / Т.Д. Хуснутдинов, А.В. Черновол. - Киев: ИПЛ АН УССР. - 1983. - 141 с.

31. Рыжиков, А.Л. Структура и свойства чугуна с шаровидным графитом, обработанного комплексными модификаторами [Текст] / А.Л. Рыжиков, А.С. Кузнецов, Ю.И. Роматовский; под ред. А.А. Горшкова. - Киев. - 1971. - 288 с.

32. Сабірзянов Т.Г.Теплотехніка ливарних процесів / Т.Г. Сабірзянов, В.М. Кропівний. — Кіровоград: КНТУ, 2005. — 402 с.

33. Савуляк, В. І. Економічні технології високоміцних графітізованих сплавів заліза: монографія / В. І. Савуляк, О. Б. Янченко. — Вінниця: ВНТУ. 2014. 160 с.

34. Сидоренко, Р. А. Механизм действия сфероидизаторов графита при затвердевании чугуна [Текст] / Р.А. Сидоренко, В.И. Череменский, М.Д. Харчук// Известия АН СССР. Металлы. - 1974. -№ 1. - С 64 - 68.

35. Чугун. Под ред. А.Д. Шермана и А.А. Жукова. М.: Металлургия. – 1991.-576 с.

36. Шебастинов, М. П. Роль модификатора в процессе формирования включений графита шаровидной формы [Текст] / М.П. Шебастинов// Литейное производство. - 1979. - №1. - С. 2 - 4.

37. Кропівний В.М. Чавун з вермикулярним графітом. Навчальний посібник: навчально-методичний комплекс для студентів денної і заочної форм навчання / В.М. Кропівний, О.В. Кузик, А.В. Кропівна, Г.М. Засінець // Загальна редакція В.М. Кропівного. – Кропивницький : Видавець Лисенко В.Ф., 2019. – 222 с.

38. Воздвиженский В. В., Грачов В.А., Спасский В.В. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении : Учеб. пособие. Москва: Машиностроение. 1984. 432с.

39. Любченко А.П. Высокопрочные чугуны. Москва: Металлургия. 1982. 120 с.

40. G. Alonso, D. M. Stefanescu, P. Larrañaga & R. Suarez Understanding compacted graphite iron solidification through interrupted solidification experiments //International Journal of Cast Metals Research Volume 29, 2016 - Issue 1-2 Pages 2-11.

41. Андреев В.В. Физико-химические основы формирования включений графита в высокопрочных чугунах. *Вестник МГТУ им. Г. И. Носова*. 2011. № 1. С.16-22.

42. Аулін В.В. Роль теплофізичних процесів формування структури високоміцних чавунів / В.В. Аулін, В.М. Кропівний, А.В. Кропівна, М.В. Босий, О.В. Кузик // *Вісник інженерної академії України*. 2017. №3. С.133-137.

43. Голод В.М., Савельев К.Д. Вычислительная термодинамика в материаловедении: учеб. пособие . СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2010. 217 с.

44. Бунин К.П., Таран Ю.Н. Строение чугунок. Серия «Успехи современного металловедения». Москва: Металлургия. 1972. 160 с.

45. Баландин Г.Ф., Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства: учебное пособие для вузов. Москва: Машиностроение. 1971. 224 с.

46. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. Москва: Металлургия. 1987. 688 с.

47. Effect of mould inoculation on formation of chunky graphite in heavy section spheroidal graphite cast iron parts / I. Asenjo, P. Larranaga, J. Sertucha, R. Suarez, J.-M. Gomez, I. Ferrer, J. Lacaze // International journal of cast metals research. – 2007. – Vol. 6. – № 6. – P. 319–324.

48. Горушкина, Л.П. О механизме формирования микроструктуры магниево-го чугуна / Л.П. Горушкина, О.Б. Елина // Литейное производство. – 1996. – № 11. – С. 15–17.

49. Effects of alloying elements on the microstructures and mechanical properties of heavy section ductile cast iron / G.S. Cho, K.H. Choe, K.W. Lee, A. Ikenaga // Journal of materials science and technology. – 2007. – Vol. 23. – № 1. – P. 97–101.

50. Тютев, А.В. Влияние комплексного модифицирования на свойства углеродистой стали / А.В. Тютев, Ю.Д. Новомейский, В.И. Отмахов // Научные сообщества. – 1969. – № 2. – С. 112–117.

51. Белов, А.Н. Получение качественных отливок из серого чугуна с использованием эффективных модификаторов / А.Н. Белов, А.Н. Анисимов // Литейное производство. – 1995. – № 12. – С. 4–5.

52. Леках, С.Н. Методы повышения эффективности графитизирующего модифицирования чугунов / С.Н. Леках, В.А. Шейнерт // Литейное производство. – 1994. – № 9. – С. 4–6.

53. Jezierski, J. Properties of cast iron modifying with use of new inoculants / J. Jezierski, D. Bartocha // Journal of achievements in materials and manufacturing engineering. – 2007. – Vol. 22. – Iss. 1. – P. 25–28.

54. Investigation of the mechanical properties of ductile iron produced from hybrid inoculants using rotary furnace / J.O. Alasoluyi, J.A. Omotoyinbo, S.O.O. Olusunle, O.O. Adewoye // International journal of science and technology. – 2013. – Vol. 2. – № 5. – P. 388–393.

55. Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings / P. Ferroa, A. Fabrizi, R. Cervob, C. Carollob // Journal of Materials Processing Technology. – 2013. – Vol. 213. – P. 1601–1608.

56. Таран, Ю.Н. Физико-химические основы формирования шаровидного графита / Ю.Н. Таран // Кристаллизация и свойства чугуна в отливках: сб. науч. тр. – Киев : ИПЛ, 1980. – С. 11–27.

57. Билецкий, А.К. Механизм формирования в чугуне компактных графитных включений / А.К. Билецкий, В.С. Шумихин, .М. Верховлюк // Литейное производство. – 1992. – № 1. – С. 3–5.

58. Александров, Н.Н. Производство высококачественных чугунов / Н.Н. Александров, Е.В. Ковалевич, А.Н. Поддубный // Литейное производство. – 1996. – № 11. – С. 11–14.

59. Кульбовский, И.К. Факторы, влияющие на форму включений графита в чугуне / И.К. Кульбовский // Литейное производство. – 1991. – № 2. – С. 8–9.

60. Комплексная инокулирующая обработка жидкого чугуна / Н.И. Бестужев, В.М. Михайловский, А.Н. Бестужев, Б.А. Чепыжов, И.П. Грудницкий, В.Ф. Пашкевич // Литейное производство. – 2003. – № 10. – С. 6–8.

61. Kopycinski, D. The influence of iron powder and disintegrated steel scrap additives on the solidification of cast iron / D. Kopycinski, J. Dorula, // Metallurgy and foundry engineering. – 2010. – Vol. 36. – № 2. – P. 97–102.