

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ЛИТЬЯ

На правах рукописи

НЕМЖКО Иван Григорьевич

ПРОЦЕССЫ ГРАФИТИЗАЦИИ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
В ЧУГУНЕ

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая  
обработка металлов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора  
технических наук

Киев - 1995



00778264 (У)

Диссертация на права

Работа выполнена в Институте проблем литья  
Национальной Академии Наук Украины

## ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ:

доктор технических наук, профессор  
ЛЮБЧЕНКО Анатолий Петрович ( ПО "Завод им.Малышева"  
г.Харьков);

доктор технических наук, доктор химических наук, профессор  
МУЖОВ Андрей Александрович ( ВГУ, г.Винница);

доктор технических наук, профессор  
МАРКОВСКИЙ Евгений Адамович ( ИПЛ НАН Украины, г.Киев)

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ: Национальный технический университет  
"Киевский политехнический институт"

Защита состоится "14" июля 1995г. в 10 час.  
на заседании специализированного ученого совета Д 01.97.01 в  
Институте проблем литья НАН Украины по адресу: 252680, ГСП,  
г.Киев-142, проспект Вернадского,34/1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
проблем литья НАН Украины.

Отзывы, заверенные печатью, просим направить по адресу:  
252680, ГСП, г.Киев-142, проспект Вернадского,34/1, институт  
проблем литья НАН Украины, телефон для справок: (044)444-02-50.

Автореферат разослан "8" июня 1995 г.

Ученый секретарь  
специализированного ученого совета  
докт. техн. наук

Е.Г. Афтандиянц

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие машиностроения характеризуется непрерывным ростом требований к материалам, их комплексу технологических и эксплуатационных свойств. Широкое распространение в машиностроении получил графитизированный чугун, который по структуре является композицией стали и графита (3-10 %), из-за чего он обладает такими эксплуатационными свойствами и их сочетаниями, которые в других литых и деформируемых сплавах достигнуть невозможно. Широкое распространение чугуна получил также благодаря простоте и доступности его производства, хорошей технологичности.

Графитизированный чугун характеризуется хорошими антифрикционными свойствами с достаточно постоянным коэффициентом трения (графит как смазывающий материал предотвращает схватывание материалов трущихся слоев), высокой способностью гасить вибрацию, более высокой (в сравнении со сталью) теплопроводностью и др. Из графитизированного чугуна изготавливают коленчатые валы, цилиндры и поршневые кольца, шестерни, тормозные колодки и барабаны, трубы, тубинги, изложницы, корпусные детали, станины и др.

Процессы графитизации (наряду с другими фазовыми превращениями) формируют структуру и свойства чугуна и поэтому представляют большой интерес как для науки, так и для практики получения этого материала.

Разработка технологии получения чугунов с шаровидным графитом, высокопрочных чугунов, явилась одним из крупнейших достижений в совершенствовании металлических материалов на основе железа. Поэтому вопросы формирования графита, механизма и кинетики процессов графитизации, определяющих структуру графита и металлической основы и, в конечном итоге, свойства графитизированных чугунов, представляют огромный научный и практический интерес.

Наибольший интерес в теории графитизации вызвали два вопроса: механизм формирования графита, познание которого позволило бы

упростить технологию получения высокопрочных чугунов, расширить его производство, и "узкое звено", определяющее кинетику графитизации, познание которого позволило бы целенаправленно разрабатывать методы управления процессами графитизации чугуна, ускорять или замедлять эти процессы в зависимости от желаемых результатов. По этим вопросам неоднократно велись дискуссии и, как считают многие исследователи, окончательно эти вопросы не решены, необходимы дальнейшие исследования.

Для чугуна с шаровидным графитом характерны повышенное предусадочное расширение (до 0,8 %) и дефекты усадочного происхождения. Механизм предусадочного расширения не установлен и, следовательно, не обоснованы методы его предупреждения, как и методы снижения усадочных дефектов.

Не выяснены особенности кристаллизации половинчатых чугунов, когда в конечной структуре наряду с цементитом находится и пластинчатый графит (или другой формы), почему одни чугуны при незначительном переохлаждении отбеливаются, а другие - кристаллизуются без отбела. В одних случаях иногда трудно получить структуры половинчатых чугунов, в других - избавиться от отбела. Все это обуславливает необходимость изучения кристаллизации эвтектики чугунов, поиска возможных вариантов обоснования теплофизического воздействия на расплав с целью создания технологий, обеспечивающих стабильное достижение необходимых структур.

Легирование чугунов обеспечивает существенное изменение структуры и свойства чугунов, воздействуя на фазовые превращения, включая и графитизацию. Интерес представляет взаимосвязь величины параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы и температуры  $\alpha + \Gamma \rightleftharpoons \gamma$ -превращения, корреляция между этими величинами, взаимосвязь между влиянием легирующего элемента на параметр кристаллической решетки  $\alpha$ -железа и температуру превращения. Последующее изучение и выводы из установ-

ленной взаимосвязи параметра решетки и температуры превращения представляют научный и практический интерес как вообще для фазовых превращений, так и в частности для железоуглеродистых сплавов в плане управления фазовыми превращениями, второй стадией графитизации.

Большой интерес представляет изучение факторов формирования бейнитных структур, позволяющих в чугунах с шаровидным графитом достигать самого высокого уровня прочностных свойств (1400–1600 МПа). Первостепенный интерес представляет выяснение причин распада переохлажденного аустенита в районе температур 500–250 °С по реакции  $\zeta \rightarrow \alpha + \gamma'$ , где  $\alpha$  и  $\gamma'$  – пересыщенные углеродом  $\alpha$ - и  $\gamma'$ -фазы, и почему перлитное превращение аустенита в этом температурном интервале не реализуется.

В исследовании использованы оптическая и электронная микроскопия, рентгеноструктурный, микрорентгеноспектральный и химический анализы, дилатометрия (эталонная и безэталонная), исследования на специально изготовленных установках (предусадочное расширение, воздействия напряжений сжатия и растяжений), структурно-закалочный метод, расчетные методы при проверке физической возможности модели механизма процессов и др., а при разработке технологии и их освоения – эксплуатационные испытания.

Актуальность диссертационной работы подтверждается тем, что большинство представленных разработок выполнялись в соответствии с планами важнейших работ по Постановлениям ГКНТ СССР (№ 415 от 18 ноября 1976 г., № 555 от 30 октября 1985 г.), ГКНТ Украины (№ 1–8 от 28 февраля 1992 г., № 12 от 4 мая 1992 г., № 19 от 24 июля 1992 г. и др.), с планами НИР министерств (МПС, Минживмаш), с планами, утвержденными Президиумом НАН Украины, а также в соответствии с указанием других директивных органов.

Достоверность научных результатов подтверждается комплексностью методов доказательства (аналитических и экспериментальных), техноло-

гических разработок – результатами опытно-промышленной проверки и эффективностью внедрения.

Представленная к защите работа является теоретическим обобщением исследований в области крупной научно-технической проблемы – механизма и кинетики графитизации чугунов, связанной с решением важной народнохозяйственной задачи – повышения технологичности, качества и прочности графитизированных чугунов.

Теоретические разработки, представленные в диссертации, выполнены лично её автором. Диссертантом предложены идеи и разработаны методики проведения экспериментальных исследований и проведено большинство экспериментальных работ. Лабораторные работы по высокотемпературной рентгенографии выполнены под руководством и при непосредственном участии диссертанта. Эксплуатационные испытания и внедрение технологических разработок (тормозные колодки, стеклоформы, поршневые кольца, детали сельхозмашин и др.) осуществлялись автором совместно со специалистами соответствующих ведомств и сотрудниками предприятий. За оказанную помощь в выполнении экспериментальных работ сотрудникам лаборатории металловедения чугуна Института проблем литья НАН Украины и сотрудникам заводов, где проводилось внедрение технологических разработок, автор выражает свою признательность.

Обобщения полученных научных результатов и их публикация в большинстве случаев выполнялись автором (более 30-ти статей и 2 монографии). Статьи, написанные автором по технологическим разработкам, опубликованы совместно с соисполнителями этих работ по их внедрению.

Цель работы. Основной целью работы явилось:

– выяснение закономерностей процессов графитизации и структурообразования и таких её отдельных сторон как формирование шаровидного графита, предусадочное расширение, температурная область кристаллизации стабильной и метастабильной эвтектики и формирование половинчатых и структур без отбела, выяснение основных элементарных

процессов, определяющих кинетику первой и второй стадий графитизации, установление взаимосвязи легирования и температуры превращения, рост чугуна при термоциклировании (вышеуказанные вопросы теории графитизации относятся к изучению этого процесса во всем его интервале температур - от  $\sim 1200$  до  $600^{\circ}\text{C}$ );

- исследование закономерностей формирования бейнитных структур графитизированных чугунов, обеспечивающих максимальный уровень прочностных свойств;

- разработка графитизированных чугунов с повышенными эксплуатационными характеристиками (окалиностойкостью, износостойкостью, высокой прочностью и др.).

Научная новизна. Показано, что для формирования графита шаровидной формы глубокое рафинирование чугуна от поверхностно-активных элементов (в первую очередь от серы и кислорода) является не предпосылкой для последующего насыщения чугуна "сфероидизирующим" элементом (магнием или церием), а целью создания в сплаве такого физико-химического состояния, когда на кристаллизующийся графит не воздействуют поверхностно-активные элементы. Избыточное содержание в расплаве "сфероидизирующего" элемента для кристаллизации шаровидного графита необходимо, в первую очередь, для нейтрализации остающихся в расплаве поверхностно-активных элементов. Привлечено к объяснению формообразования графита межфазное состояние на призматических и базисных гранях кристалла графита, различие в смачивании этих граней рафинированным расплавом и с поверхностно активными элементами, различие условий перехода атомов углерода из расплава на эти грани графита, привлечено понятие "форма роста" и др.

Приведен расчет равновесной формы кристалла графита и показано, что принцип, согласно которому кристалл растет с большей скоростью гранями с более высокой поверхностной энергией, а ограничивается гранями с низкой поверхностной энергией, к включениям (зернам) графита в чугуне, которые являются поликристаллическими образованиями, не при-

меним.

Впервые показано, что предусадочное расширение чугунов, кристаллизующихся с образованием графито-аустенитных эвтектик, является результатом выделения (роста) графита в аустенитных оторочках и дендритах и роста их после контакта графито-аустенитных образований и формирования внутреннего каркаса затвердевающего расплава вплоть до окончания кристаллизации всего расплава. Предусадочное расширение начинается при кристаллизации примерно 50-55 % расплава. При кристаллизации графита шаровидной формы углерод кристаллизующегося расплава выделяется внутри аустенитного каркаса, расширяя его, тогда как при кристаллизации пластинчатого графита, кромки которого вростают в расплав, количество графита, выделяющегося внутри аустенитных образований, уменьшается за счет вставания графита в расплав.

Показано, что температурный интервал кристаллизации графито-аустенитной эвтектики более широк, чем это следует из общепринятых диаграмм состояния  $F_e - C$  с наложенными стабильным и метастабильным вариантами. Предложено нижним значением температурного интервала кристаллизации графита пластинчатых форм считать температуру пересечения линий графита (СД) и цементита (С'Д'). При шаровидной форме этот интервал ограничен температурой пересечения линии аустенита (ВС) и цементита (С'Д'), что является одной из причин большей склонности этого чугуна к отбелу.

Анализ кинетики графитизации белых чугунов, роли отдельных элементарных актов этого процесса (зарождение, диффузия углерода, растворение цементита, сопротивление среды растущему графиту) показал, что узким и определяющим звеном кинетики графитизации на начальном этапе процесса является зарождение графитных включений и их малая удельная поверхность роста, на конечном - растворение цементита и перенос (диффузия) углерода. Линейная (радиальная) скорость роста графитных включений от начального периода к конечному только мень-

шается.

Показано, что процесс роста графитного включения проходит путем вrastания графита в металлическую основу и при наличии свободной полости, куда графитное включение только частично отодвигается. Из этого факта сделан вывод, что создание полости для растущего графита не может считаться звеном, существенно лимитирующим процесс графитизации. Этот вывод был подтвержден и исследованием второй стадии графитизации чугунов при всестороннем сжатии, растяжении, поверхностной графитизации в вакууме, анализе зависимости скорости процесса от температуры, анализе структур гомогенизированных и негомогенизированных сплавов и др.

Обосновано, что причиной роста чугунов в защитных средах при термоциклировании и прохождении реакции  $A \rightleftharpoons \Phi + \Gamma$  наряду с диффузионным вrastанием графита в металлическую основу за каждым циклом ферритизации структуры является и гистерезис релаксации микронапряжений вокруг графитных включений, обусловленных  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращением и образованием фаз с различным удельным объемом, насыщением углеродом и обезуглероживанием. Показано и обосновано, что рост чугуна за один цикл больший у чугунов с компактной формой графита, более прочных чугунов.

Методом высокотемпературной рентгенографии вскрыта корреляция между характером влияния легирующего элемента, образующего с железом раствор типа замещения, на параметр кристаллической решетки и температурой (равновесной)  $\alpha + \Gamma \rightleftharpoons \gamma$ -превращения. Элементы, увеличивающие параметр кристаллической решетки  $\Delta F_c$  ( $Mn, Ni, Cu$ ), понижают температуру этого превращения, а уменьшающие ( $Si$ ) - повышают; превращение наступает при значении параметра кристаллической решетки  $\Delta F_c$ , равного  $\sim 2,9 \text{ \AA}$ .

Показано, что переохлажденный аустенит ниже температуры пересечения продления линий  $GP$  и  $ES$  не может превращаться по реакции

$A \rightarrow \Pi (\varphi, \zeta)$  по термодинамическим и структурным причинам. При этих температурах и ниже вплоть до мартенситного превращения аустенит распадается по реакции  $A \rightarrow \alpha' + \gamma'$ , где  $\alpha'$  - и  $\gamma'$  - фазы, пересыщенные углеродом.

Практическая полезность и реализация результатов работы. Теоретические разработки механизма и кинетики процесса графитизации, роли легирующих и модифицирующих элементов были использованы при разработке составов чугунов, технологий модифицирования, термической обработки (высокопрочных чугунов, легированных чугунов для стеклоформ, чугунов для тормозных колодок и дисков и др.). Разработанные технологии внедрены на заводах Киева, Львова, Харькова, Донецка, Москвы, Кишинева, Ферганы с экономическим эффектом более 3 млн. руб. по первичным эффектам внедрения и ценам до 1987 г.

На защиту выносятся:

1. Результаты теоретического и экспериментального исследования основных закономерностей процесса графитизации, определяющих кристаллизацию шаровидного графита, кинетику первой и второй стадии графитизации чугуна и таких процессов, обусловленных графитизацией, как предсудачное расширение и рост при термоциклировании.

2. Основные закономерности формирования бейнитных структур графитизированных чугунов.

3. Разработанные чугуны и технологии их получения: комплексно-легированные (для стеклоформ), частично графитизированные (износостойкие, фрикционные для тормозных колодок), высокопрочные чугуны широкого назначения.

Апробация работы. Представленные к защите материалы являются итогом более чем 30-летней работы, проведенной автором непосредственно и под его научным руководством сотрудниками Института проблем литья НАН Украины.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 21

конференции, на Конгрессе по металлосведению и термической обработке, на 3-х международных семинарах и конференциях, на многих республиканских семинарах и др. Тормозные колодки демонстрировались на международной выставке железнодорожного транспорта и награждались золотой, серебряными и бронзовыми медалями ВДНХ СССР.

Публикации. По теме работы опубликовано 3 монографии, 60 статей получено 15 авторских свидетельств.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, изложенных на 203 страницах машинописного текста, 23 таблиц, 85 иллюстраций, библиографии из 166 наименований и 31 приложения.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обоснована научная и практическая актуальность работы, сформулированы важнейшие задачи, которые необходимо было решить, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены новые научные и практические результаты.

В первой главе приведены результаты исследования графитизации чугуна при кристаллизации. Показано, что разработка технологий получения высокопрочных чугунов поставила основной задачей в металлосведении чугуна изучение причин кристаллизации графита шаровидной формы.

За пятидесятилетний период накоплен большой экспериментальный материал по изучению формособразования графита в железоуглеродистых сплавах. Большой объем работ в этом направлении в Украине выполнили и разработали свои оригинальные взгляды (гипотезы, теории) на этот вопрос Бунин К.П., Таран-Жовнир Ю.Н., Любченко А.П., Горшков А.А., Григорьев И.С., Волощенко М.В., Черновол А.В., Ващенко К.И., Снежной Р.Л., Жуков А.А. и др. Существенный вклад в развитие наших представлений о кристаллизации в чугунах графита шаровидной формы внесли Александров Н.Н., Мильман Б.С., Иванов Д. П., Гиршович Н.Г., Сидо-

ренко Н.А., Шапранов И.А., Худокормов Д.Н., Михайлов А.М., Козлов В.И., а также ученые западных стран (Софрони ., Тодоров Р.П., Morrogh H., Williams W.J., De Sy A., Patterson W., McSwain R.H., Bates G.E., Taylor H.F., Wulff S., Herfurth K., Minkoff T., Wittmoser A., Hillert M., Lux B., Marincek B., Kaverian J. и др. Полученный этими исследователями экспериментальный материал, трактовка результатов, гипотезы и обоснования служат основой дальнейших разработок и усовершенствования наших представлений о формообразовании графита, о кристаллизации графита шаровидной формы.

В числе основных факторов, определяющих форму растущего кристалла, называются особенности строения кристаллической решетки и анизотропия теплофизических и химических свойств кристалла, условия среды, в которой растет кристалл, примесные и поверхностно-активные элементы, влияющие по-разному на условия "питания" и рост различных граней кристалла. Оценки исследователей роли тех или других факторов в формообразовании различны, но наиболее эффективно влияют (по мнению большинства исследователей) поверхностно-активные элементы.

Была предложена гипотеза, согласно которой форма кристаллизующегося графита в чугунах, выплавленных в атмосферных условиях без рафинирования и модифицирования, является результатом активного влияния поверхностно-активных элементов, а также требования среды и особенностей кристаллической решетки графита, и не является "равновесной" формой графита в железоуглеродистом сплаве.

Кристаллическая решетка графита характеризуется тем, что в базисной плоскости между атомами действуют сильные ковалентные связи, между слоями - слабые металлические или силы Ван-дер-Ваальса. Это обуславливает то, что кристалл графита ограняется базисными гранями, в которых некомпенсированы слабые металлические связи, и призматическими, на которых некомпенсированы сильные ковалентные связи. Равновесный кристалл является монокристаллом с минимумом свободной

энергии, что достигается как минимумом внутренних дефектов, так и такой огранкой, которая обеспечивает ему минимальное значение поверхностной энергии на единицу объема кристалла.

Расчет равновесной формы кристалла графита без взаимодействия с внешней средой (т.е. в вакууме) требует точных данных об энергии межатомных связей и проведения сложных расчетов кривизны поверхности на участке ребер и углов кристалла. Проведен расчет соотношения размера кристалла между базисными гранями кристалла  $a$  к размеру базисной грани  $b$  или  $2$  (рис. 1а). Принимая форму кристалла, приведенную на рис. 1а, отметим, что равновесная форма ограничивающих призматических граней может быть искривлена до цилиндрической, что в последующем будет отмечено. Идея расчета заключается в том, чтобы найти такую форму кристалла графита (отношение  $a$  к  $2b$ ), которая при значениях поверхностных энергий призматической  $\sigma_n$  и базисной  $\sigma_b$  граней обеспечивала бы кристаллу минимум поверхностной энергии на единицу его объема.

Объем кристалла  $V = 1,5\sqrt{3}ab^2$ , его поверхность  $S = 6ab + 3\sqrt{3}b^2$  и соответственно поверхностная энергия  $E_n = 6ab\sigma_n + 3\sqrt{3}b^2\sigma_b$ . При соотношении  $\sigma_b/\sigma_n = k$  отношение поверхностной энергии к объему кристалла определяется

$$E_n/V = \frac{6ab\sigma_n + 3\sqrt{3}b^2k\sigma_n}{1,5\sqrt{3}ab^2}.$$

Задача заключается в том, чтобы найти соотношение  $a/2b$  при минимальном значении  $E_n/V$  для различных значений отношений  $\sigma_b/\sigma_n$ . Выразив  $a$  через  $b$  находим

$$E_n/V = \frac{\sigma_n}{V} \left( \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{V}{b} + 3\sqrt{3}b^2k \right). \quad (I)$$

Минимальное значение отношения  $E_n/V$  определяется минимальным значением выражения (I) в скобках, т.е. когда первая производная по переменной величине  $b$  будет равна 0, а вторая производная будет по-

положительной. Приравнявая  $U=1$  и заменяя  $\bar{b}$  на  $x$ , дифференцируем и приравняем к 0.

$$dE_n/dx = \zeta_n \left( -\frac{4}{\sqrt{3}x^2} + 6\sqrt{3}kx \right) = 0. \quad (2)$$

Вторая производная выражения (1) при  $x > 0$  положительная.

Решая уравнение (2), находим, что  $x = \sqrt[3]{\frac{2\zeta_n}{9\zeta_s}}$ .

Таким образом, при равновесной форме кристалла взаимосвязь между  $b$ ,  $\zeta_n$  и  $\zeta_s$  выражается

$$b = \sqrt[3]{\frac{2\zeta_n}{9\zeta_s}}$$

При  $U=1$  взаимосвязь между  $a$  и  $b$  определяется

$$a = \frac{2}{3\sqrt{3}b^2}.$$

Так как поверхностные энергии на базисных и призмных гранях кристалла графита в вакууме и различных средах (чугунах) существенно изменяют свою величину, был проведен расчет отношений  $a/2b$ ,  $2b/a$ ,  $S_s/S_n$  и  $S_n/S_s$  для различных значений  $\zeta_s/\zeta_n$  ( $S_s$  и  $S_n$  — площадь поверхности базисных и призмных граней кристалла).

Из отношений  $2b/a$  (или  $a/2b$ ) следует, что при  $\zeta_s/\zeta_n < 0,5$  равновесная форма кристалла графита должна быть в виде пластины с отношением длины к толщине  $> 2,33$ . Призмные грани такой пластины могут быть округлены. При этом  $S_s/S_n$  и  $2b/a$  изменяются несущественно. Если  $S_s = 2\pi b^2$  и  $S_n = 2\pi a b$ , то  $S_s/S_n = b/a$ . В случае шестигранной призмной поверхности  $S_s/S_n = 3\sqrt{3}b^2/6ab = 0,867b/a$ , т.е. разница составляет  $\sim 14\%$ . В случае  $\zeta_s/\zeta_n > 0,5$  кристалл графита должен иметь форму стержня с базисными гранями на его торцах (рис. 1а). Взаимосвязь  $2b/a$  и  $\zeta_s/\zeta_n$  для равновесных кристаллов приведена на рис. 1б.

В сплаве на кристалл и его поверхностную энергию накладывается влияние среды и в расчетах равновесной формы необходимо учитывать не поверхностную энергию, а межфазную.

Поликристаллическое включение графита в чугунах, как и вообще поликристаллические образования - это неравновесные образования.

Сферокристалл - это результат кооперативного роста удлиненных кристаллов, "волокон", когда припасовкой боковых призмных граней уменьшается поверхностная энергия суммы этих "волокон" - кристаллов и призмные грани не ограничат сферокристалл. Возможно, что свободная энергия сферокристалла существенно меньше свободной энергии составляющих "волокон" в том случае, если бы они были разделены между собой. Но формы роста - это не формы кристаллов с минимумом свободной энергии и формообразование подчинено кинетике роста граней кристалла, условиям роста и зарождения.

В связи с тем, что в базисной плоскости кристалла графита действуют сильные ковалентные связи, которые на два порядка сильнее слабых связей между этими плоскостями, монокристалл графита может ограничиться только двумя типами граней: базисными и призмными. Эти грани в пространстве занимают между собой ортогональное положение и поэтому нет вариантов, чтобы одна из граней в результате её ускоренного роста была выклинена, как это возможно в кристаллах других типов. Кристалл графита в чугуне растет с большей скоростью той гранью, в которой поверхностная (межфазная) энергия ниже, и ограничится той гранью, в которой поверхностная (межфазная) энергия выше, т.е. не в соответствии с принципом Гиббса-Кюри-Вульфа в отношении скорости роста и огранки равновесных монокристаллов. В сферополикристалле графита реализуется только требование огранки гранями с самой низкой поверхностной (межфазной) энергией. Это образование - сферополикристалл, по-видимому, является единственным решением пространственной задачи огранки поликристалла гранями с наименьшей межфазной энергией, если в монокристалле (как и в кристалле графита) сильные и слабые межатомные связи находятся в плоскостях, занимающих взаимное ортогональное положение, а монокристалл может ограничиться только двумя типами граней.

Экспериментальная часть работ по изучению механизма формообразования предусматривала исследование форм графита в чугунах, различных по химическому составу, модифицированных различными элементами ( $Mg$ ,  $Ce$ ,  $Ca$ ,  $Ti$ ,  $P3M$ ) в различном количестве и комбинациях по различным термовременным выдержкам с перемешиванием и без него и т. д. Структура графита (рис. 2) исследовалась на оптическом (в поляризованном свете) и электронном микроскопах, исследовали рост пластичного графита, переведенного в расплав, в котором зарождается и растет графит только шаровидной формы, трансформация графита (рис. 4) и др. При анализе экспериментальных результатов учитывались современные литературные данные по содержанию модифицирующих и других элементов в графитных включениях шаровидной и пластинчатой форм, экспериментальные данные, выполненные на уникальном лабораторном оборудовании.

Гипотеза, согласно которой в чистых  $Fe-Si-C$ -сплавах графит должен кристаллизоваться шаровидной формы, ранее не находила сторонников, так как многие исследователи к рафинированию сплава относились как к первой технологической операции, после которой в сплаве можно растворить модифицирующий элемент (до рафинирования это невозможно из-за реакции  $Mg$ ,  $Ce$  и других с  $S$ ,  $O$  и образования шлаков), который затем с помощью разных механизмов, по представлению исследователей, создает условия для кристаллизации шаровидного графита. Трудности в прямом экспериментальном подтверждении этого положения заключаются в том, что поверхностно активные элементы могут эффективно влиять на формообразование кристаллов при их количестве в растворах от 0,0001% и более, и что графит, его аморфное состояние, является активнейшим адсорбентом. Но все же экспериментально установлено, что очистка  $Fe-Si-C$ -сплавов способствует кристаллизации в них графита шаровидной формы, и чем чище расплав, тем ниже критическая скорость кристаллизации, выше которой кристаллизуется графит ша-

ровидной формы.

Согласно этой гипотезе пластинчатая форма графита является результатом действия примесных поверхностно активных элементов, в первую очередь таких, как кислород и сера. Модифицирование, изменяя физико-химическое состояние расплава, удаляя поверхностно-активные элементы из расплава, связывая их в соединения и снижая их поверхностную активность, создает такое физико-химическое состояние, в котором сплав как бы становится рафинированным, чистым от поверхностно-активных элементов. Возможно, что модифицирующий элемент, растворяясь в графите или воздействуя на границу раздела графит-расплав, своим прямым влиянием на кристаллическую решетку графита, его дислокационную структуру, способствует росту кристалла в виде волокон, объединяющихся в поликристалл шаровидной формы, в сферополикристалл.

Изложенная гипотеза или теория формирования графита согласуется (не находится в противоречии) со всеми известными взаимосвязями между формой графита и воздействиями на расплав.

Будучи в среде расплавленного железа, состояние межфазных границ на гранях графитного кристалла должно быть разным. Как показали измерения, рафинированный (модифицированный) расплав чугуна больше смачивает базисную грань, нерафинированный (содержащий S и O) - призмную. Величина межфазной энергии (смачивания) характеризует контакт расплава с кристаллом, энергетический барьер при переходе атомов из среды на кристалл и наоборот. Поэтому в рафинированном расплаве кристалл графита растет с большей скоростью базисной гранью ( $U_{\delta} > U_n$ ), в нерафинированном - призмной ( $U_n > U_{\delta}$ ), что в конечном итоге и определяет различие в формах графита. В расплавах Fe-Si-C с различными поверхностно-активными и примесными элементами взаимосвязь "смачиваемость граней - форма графита" усложняется.

При  $U_n > U_{\delta}$  кристалл приобретает пластинчатую форму, что и реализуется в чугунах, при  $U_{\delta} > U_n$  - графитный кристалл должен бы

расти в виде цилиндра, волокна, ограняясь призмными гранями и только на концах - базисными гранями. Но такая высокая удельная поверхность кристалла, ограненная призмными гранями (атомами с нескомпенсированными ковалентными связями), термодинамически невыгодна. На базисной грани, на гранях раздела призмная грань-расплав зарождаются и растут новые кристаллы (волокна), расширяя базисные грани, уменьшая удельную массу призмных граней, превращая в конечном итоге кристалл в поликристалл, ограненный только базисными гранями, что возможно только при шаровидной форме поликристалла (рис. 3).

Дислокационная характеристика сферополикристалла графита, состоящего из волокон графита, базисные грани которых выходят на поверхность, к расплаву, должна отличаться от характера дислокаций в пластинчатом графите и, в первую очередь, плотностью винтовых дислокаций, их ролью в росте кристаллов.

На рис. 4 показан разрез пластины графита серого чугуна, перенесенной в модифицированный  $Fe-Si-C$  -расплав с последующим её ростом в модифицированном чугуне, т.е. в измененных условиях. Базисная грань продолжила рост в основном только в отдельных точках, по-видимому, на месте выхода винтовых дислокаций, образуя вначале как бы "ножку" с последующим разрастанием, утолщением, а затем поликристаллический отросток, формируя графит по структуре, близкой к шаровидному.

Разнообразие условий кристаллизации и физико-химических состояний  $Fe-Si-C$  -расплавов, а также возможностей углерода в формировании поликристаллических образований, особенностей структурного фактора при эвтектической кристаллизации (когда призмные грани касаются расплава, а базисные покрыты аустенитом) позволяет признать задачу формообразования графита в  $Fe-Si-C$  -сплавах, возможно, самой сложной в металловедении сплавов на основе железа.

С целью выяснения влияния завышенного количества магния, церия

и других модифицирующих элементов на форму графита было проведено модифицирование  $Al - C$ -сплава, в котором растворимость этих элементов значительно выше, чем в сплаве  $Fe - Si - C$ . Увеличение количества магния в сплаве до 3%, что в 50-100 раз больше, чем в чугунах с шаровидным графитом, существенно не ухудшает компактность графита. Церий, как карбидообразующий элемент, ухудшает компактность формы графита (степень сфероидизации) и уже при его концентрациях  $> 0,3\%$  эффективность сфероидизации графита снижается. Этот факт объясняется взаимодействием церия с некомпенсированными ковалентными связями атомов углерода призматических граней, снижением межфазной энергии на этих гранях и улучшением условий их роста.

Предложенная гипотеза формирования графита допускает возможность поиска новых технологий получения чугунов с шаровидным графитом, основанных на управлении (изменении) физико-химического состояния расплава. Так, в чугуне, обработанном  $Ca$  и  $Ti$ , как элементами активно взаимодействующими в  $Fe - Si - C$ -расплаве с серой и кислородом, в отдельных случаях в лабораторных условиях кристаллизовался графит шаровидной формы (рис. 5).

Предусадочное расширение чугуна, и особенно кристаллизующегося с образованием графита шаровидной формы, сопровождается, если не обеспечено хорошее питание отливок, дефектами усадочного происхождения. Количество дефектов будет меньше, если жесткая фаза не допустит реализации предусадочного расширения. Природа этого явления исследовалась многими учеными (Ващенко К.И., Чернобровкин В.П., Барбакадзе Д.В., Гветадзе Р.Г., Рыжиков А.Л., Гиршович Н.Г., Иоффе А.Я., Софрони Л. и др.) и было показано, что графитизация в нем является главным процессом, однако как развивается этот процесс и почему величина его, количество и объем дефектов усадочного происхождения бывает различен, установлено не было.

Исследование проводилось на чугунах с шаровидным и пластинча-

тём графитом. Кривые затвердевания (деформационные и температурные) записывали на установке Чернобровкина. Структурно-закалочным методом исследовалась жидко-кристаллическая зона затвердевающих образцов (рис. 6). Было показано, что предсадочное расширение обусловлено ростом срастающихся графито-аустенитных ячеек за счет диффузии углерода из расплава, выделения его на графитном включении, роста графитного включения. Рост ячеек и соответственно каркаса затвердевающего слоя чугуна из этих ячеек обуславливает и увеличение размеров каркаса (рис. 7). Предсадочное расширение начинается сразу же при образовании каркаса, что происходит при кристаллизации  $\sim 50\%$  расплава. В результате кристаллизации остальной части расплава углерод из расплава переходит на графитные включения, что и обуславливает их рост и предсадочное расширение. Из рис. 7 следует, что при шаровидном графите углерод из кристаллизующегося расплава переходит на графит, который находится в затвердевшем каркасе, при пластинчатой форме - часть углерода выделяется на торцах графита, что в меньшей степени изменяет размеры каркаса и соответственно сопровождается меньшим предсадочным расширением. Проведенное исследование позволило установить основную причину предсадочного расширения - кристаллизацию последних порций расплава, выделение графита в образовавшемся твердом каркасе и увеличение размеров этого каркаса.

При решении таких технологических задач, как получение графитизированной структуры в тонкостенном литье (при высоких скоростях охлаждения), при получении половинчатых структур, содержащих эвтектический цементит и графит, требуется анализ условий формирования эвтектики и её температурного интервала кристаллизации.

Анализ экспериментальных данных и диаграммы  $F_2 - C$  позволил предложить вариант диаграммы, согласно которому определяются два температурных интервала (рис. 8):  $T_1 - T_2$  - область кристаллизации графито-аустенитной эвтектики,  $T_2 - T_3$  - графито-аустенитной и це-

ментито-аустенитной.  $T_2$  - температура возможного начала кристаллизации цементито-аустенитной эвтектики. Ниже  $T_3$  графито-аустенитная эвтектика кристаллизоваться не может, хотя рост графита за счет растворения (графитизации) цементита и продолжается. При кристаллизации графито-аустенитной эвтектики с шаровидным графитом, когда графит изолирован от расплава, состав расплава изменяется по линии  $CC'$  и в дальнейшем ниже линии  $C'C''$  начинает кристаллизоваться цементит. По этой причине чугуны с шаровидным графитом склонены к отбелу, тогда как эвтектика с пластинчатым графитом может поддерживать расплав по составу в треугольнике  $CC'C''$  и без отбела кристаллизоваться при снижении температуры до  $T_3$ .

Согласно экспериментальным данным, графито-аустенитная эвтектика с пластинчатым графитом в технически чистых  $Fe-C$  -сплавах кристаллизуется в интервале температур ( $T_1 - T_3$ ) до  $60^\circ C$ . Эвтектика  $Fe-Si-C$  -сплавов кристаллизуется в более широком температурном интервале, что подтверждается температурными кривыми затвердевания и микроструктурой чугуна тонкостенных отливок.

Проведение третьей линии на диаграмме  $Fe-C$  -сплава целесообразно при конкретных анализах кристаллизации графито-аустенитной эвтектики, формировании половинчатых структур и решении других вопросов теории кристаллизации и графитизации чугуна.

Анализ кристаллизации эвтектики с шаровидным графитом позволит установить, что условия для обволакивания аустенитом графита шаровидной формы менее благоприятны (рис. 9), чем пластинчатой формы, графит и аустенит при этом растут порознь до величины включений графита  $\sim 3$  мкм. Это доказано закалочной-структурным методом кристаллизующихся расплавов тонкостенных отливок, а также оплавлением и кристаллизацией чугуна концентрированными источниками энергии. На рис. 10 показана взаимосвязь между степенью инокуляции (модифицирования)  $N$ , временем начала обволакивания графита аустенитом  $\tau$  и

степень кристаллизации ( $\% \Gamma$ ) при значении критического размера шаровидного графита  $Z_k$ . Из этой зависимости следует, чем большее удельное число графитных включений ( $N$ ), тем в большей степени пройдет кристаллизации эвтектики (роста графита и аустенита) до начала изоляции графита от расплава и, следовательно, ухудшения условий его роста. Для случаев, когда необходимо достигнуть кристаллизацию чугуна без отбела в тонкостенном литье (или в кокильном литье), подбирают состав чугуна с высокой суммой углерода и кремния (заэвтектический) с минимальным содержанием марганца и других элементов, стабилизирующих цементит, эффективно проводят графитизирующее модифицирование и обеспечивают начало кристаллизации расплава в период максимального зарождения центров графитизации (до их снижения) и протекание процесса графитизации до начала изоляции графита аустенитом от расплава. Высокое удельное количество графитных включений ( $N$ ) способствует и в дальнейшем прохождению процессов графитизации (самооткигу), если частично при кристаллизации образуется наряду с графитом и цементит.

Во второй главе изложены результаты исследования первой (высокотемпературной) стадии графитизации белых чугунов. Интерес к высокотемпературной стадии графитизации белых чугунов обусловлен необходимостью ускорять эти процессы, сокращая технологический цикл получения ковких чугунов, отжига отбеленных чугунов, обоснованно проводить выбор химического состава чугунов и их легирование, достигая при этом необходимых физико-химических свойств, не подавляя при этом процессы графитизации и др.

Для этого необходимо решить ряд таких теоретических вопросов, как механизм влияния легирующих элементов на процесс графитизации, определить "узкое звено" процесса графитизации и механизм роста полости для растущего графитного включения и др.

Большой вклад в изучение механизма и кинетики процессов графит-

тизации внесли Гиршович Н.Г., Бунии К.П., Таран-Жовнир Ю.Н., Зубарев В.Ф., Ткаченко Ф.К., Криштал М.А., Снежной Р.Л., Жуков А.А., Баранов А.А., Богачев И.Н., Григорович В.К., Сильман Г.И., Тодоров Р.П. и др.

Исследование проводили в первую очередь с целью выяснения:

- основных факторов, определяющих кинетику и длительность процесса;

- "узкого звена", т.е. того элементарного акта этого процесса, который и определяет кинетику процесса;

- механизма роста полости для графитного включения.

Исследования проводились в основном на магниевых и цериевых чугунах, низколегированных отбеленных чугунах и низкокремнистых белых и половинчатых чугунах. Была показана необходимость различать скорость процесса, отнесенную к единице поверхности графитного включения в элементарном "дворике", и скорость, как обратную величину длительности до завершения процесса, зависящую от собственно скорости процесса и удельного числа графитных включений ( $N$ ). Сопоставляя характер кинетической кривой (рис. II) с основными возможными вариантами перепада концентрации углерода в аустените ( $A$ ) между цементитом ( $C$ ) и графитом ( $P$ ) (рис. I2), установили, что скорость процесса графитизации в её элементарном выражении, отнесенная к единице площади раздела графит/металл ( $U_3$ ,  $dm/d\tau$ ), является функцией движущей силы процесса, зависящей от перепада концентраций  $C_{Ac} - C_{Ap}$  (рис. I2) и величины сопротивлений на участках растворения цементита в аустените, диффузии углерода в аустените и выделения из аустенита на графит, изменяющих свое значение при развитии процесса.

Скорость процесса графитизации в её суммарном выражении, отнесенная к единице объема графитизируемого белого чугуна, зависит как от  $U_3$ ,  $dm/d\tau$ , так и от удельного числа графитных включений в единице объема ( $N$ ), также изменяющихся во времени, особенно в начальный период развития процесса ( $N = f(\tau)$ ,  $U_3 = f(\tau)$ ).

В начальный период графитизации сопротивление со стороны процесса растворения цементита ( $R_p$ ) минимальное и со временем в связи с уменьшением (в большинстве случаев) поверхности растворения и изменением химического состава по элементам, стабилизирующим цементит и графитизирующим, как в цементите, так и аустените в контакте с цементитом, сопротивление процессу ( $R_p$ ) увеличивается. Условия диффузионного переноса углерода от цементита на графит из-за изменения диффузионных путей от цементита к графиту со временем в общем ухудшаются, т. е. сопротивление процессу графитизации со стороны этого элементарного акта ( $R_g$ ) увеличивается.

Анализ роли сопротивления процессу на этапе роста графита ( $R_k$ ), т. е. на границе раздела графит-аустенит за счет сопротивления среды растущему графиту, за счет медленной скорости роста (кристаллизации) графита или других причин, в отличие от  $R_p$  и  $R_g$  значительно сложнее. Это обусловило появление теорий, определяющих этот элементарный акт лимитирующим и определяющим в целом кинетику процесса как в её элементарном выражении (отнесенной к единице поверхности или к единице включения графита), так и к единице объема.

Анализ зависимости

$$U_3 = \frac{C_{Ac} - C_{Ar}}{R_p + R_g + R_k}, \quad (3)$$

где  $K$  - коэффициент, согласующий размерности  $U_3$ , концентраций и величины сопротивления, позволил сделать следующие выводы:

- на начальном этапе процесса графитизации значение скорости графитизации в единице объема чугуна лимитируется поверхностью выхода углерода на графит из-за малых величин включений графита ( $Z$ ) и количества включений ( $N$ ) в единице объема;

- на конечном этапе процесса лимитирующим звеном является растворение цементита ( $R_p$ ) и в меньшей степени диффузионный перенос углерода от цементита к графиту;

- на этапе установившейся скорости процесса и её максимального значения лимитирование скорости процесса переходит от роста графитного включения ( $R_k$ ) к растворению цементита ( $R_g$ ) при существенном влиянии диффузии углерода.

Увеличению скорости процесса способствует понижение термодинамической устойчивости цементита в аустените (повышение содержания в нем кремния), что в свою очередь повышает величину движущей силы диффузии ( $C_{Ac} - C_{Ag}$ ) и уменьшает сопротивление со стороны растворения цементита ( $R_p$ ). В первом приближении можно допустить (без учета гистерезисных явлений), что процесс реализуется так, что количество растворяющегося углерода в аустените при диссоциации цементита, количество диффундируемого углерода от цементита к графиту и количество выделяющегося углерода на графит (отнесенных к единице площади графита или одному графитному включению) равны между собой. Величина этого потока устанавливается в соответствии с выражением (3). В установлении величины скорости процесса участвуют все элементарные звенья. Наиболее эффективно влияет на скорость процесса (замедляет) то звено, которое оказывает процессу наибольшее сопротивление. Легирующие элементы влияют на стабильность цементита, что определяет величину движущей силы процесса ( $C_{Ac} - C_{Ag}$ ) и величину сопротивления процессу -  $R_p$ . Скорость графитизации в единице объема зависит от скорости зарождения и удельного количества графитных включений ( $N$ ), в свою очередь зависящих от модифицирования, легирования и микролегирования, от дисперсности исходной структуры белого чугуна (скорости кристаллизации) и т. п.

Карбидообразующие элементы, такие как  $Ti$ ,  $Ni$ , не стабилизирующие  $Fe_3C$ , в малых количествах способствуют графитизации при кристаллизации и при отжиге, в основном увеличивая значение  $N$ .

В результате микроликации  $S_i$  и  $C_7$  ( $C_7$  - в цементит;  $S_i$  - в аустенит) в некоторых случаях может формироваться структура белых

чугунов, содержащих стабильный цементит, но при высокотемпературной выдержке этих чугунов в среде кремнистого аустенита, взаимодействие аустенита и цементита обуславливает растворение и частичную графитизацию стабильного цементита.

Наиболее сложным в теории графитизации оказался механизм роста полости для графитного включения и соответственно анализ величины  $R_k$  в выражении (3). Признав  $R_k$  лимитирующим и самым медленным элементарным актом графитизации, а механизм роста полости - накоплением вакансий кристаллической решетки  $\gamma$ -железа - анализ выражения (3) должен быть проведен с акцентом в первую очередь на величине  $R_p$ , которая должна быть во много раз больше суммы  $R_p$  и  $R_g$  и не должна коррелировать с движущей силой процесса. Поэтому в некоторых работах по теории графитизации зависимость (3) не анализировалась.

Микроструктурный анализ поверхностных слоев образцов белых чугунов, графитизированных в вакууме, показал однозначно, что зародившееся графитное включение на поверхности образца частично вырастает в аустенит, а частично выталкивается, т.е. растет в виде выступа на поверхности металла (рис. 13). Вростание включения в металл может быть объяснено только диффузионным ростом полости для графитного включения. Наличие выступающей над поверхностью части графитного включения является результатом возникающего давления между металлом и графитным включением. Объем выступающей части должен равняться той части объема, которая не обеспечивается диффузионным механизмом. Соотношение этих объемов выступающей и вросшей частей графита для исследуемых чугунов с  $\sim 2,5\% Si$  в пределах 0,2-0,8. Такие же результаты получены и при графитизации белого чугуна внутри трещин образцов.

Эксперименты подтвердили работу диффузионного механизма роста полости для графитного включения, однако не как механизма, определяющего кинетику процесса. Возможно, что для белых чугунов, близких

по химическому составу к неграфитизируемым, роль диффузионного механизма роста полости может быть и определяющей.

Известно, что повышение температуры графитизирующего отжига выше  $950^{\circ}\text{C}$  приводит к ускорению графитизации, ухудшению формы графитных включений ("углерода отжига"), к снижению прочностных свойств ковкого чугуна. В выполненных работах было показано, что графитные включения разрастаются по границам зерен и это особенно эффективно проявляется в чугунах, содержащих  $> 0,25\% \text{P}$  и при температурах выше температуры плавления фосфидных эвтектик  $> 970^{\circ}\text{C}$ . Микроскопический анализ не показал непосредственного влияния расплавленной эвтектики (рис. 14). Повышение содержания фосфора и температуры графитизирующего отжига на его начальном этапе высокотемпературной выдержки  $\sim 970^{\circ}\text{C}$  предложено реализовать при получении частично графитизированных низкокремнистых чугунов для случаев, когда прочностные свойства чугуна не являются определяющими в их эксплуатации.

В третьей главе приведены результаты исследования кинетики второй стадии графитизации чугунов. Вторая стадия графитизации ( $A \rightarrow \varphi + \Gamma$ ,  $\zeta \rightarrow \varphi + \Gamma$ ) при температуре ниже эвтектоидной или в интервале эвтектоидных температур частично или полностью проходит в большинстве графитизированных чугунов при остывании отливок в форме, на воздухе или при термической обработке. Интерес к ней обусловлен также и тем, что при необходимости получения перлитных структур требуется разработка таких составов чугунов, чтобы при кристаллизации сплав графитизировался и кристаллизовался без отбела, а при прохождении температур эвтектоидного превращения графитизация не проходила бы и реализовалось превращение  $A \rightarrow \Gamma$ .

Вторая стадия графитизации по реакции  $A \rightarrow \varphi + \Gamma$  не содержит такого элементарного акта, как растворение цементита, что позволяет в анализах сложного процесса исключить один неизвестный параметр и решать задачу с двумя неизвестными:  $R_g$  и  $R_k$ . При исследовании ме-

ханизма и кинетики второй стадии графитизации использовали методы микроскопии, дилатометрии, структурно-закалочный метод, рентгено-структурный, исследовали графитизацию под всесторонним сжатием, при одноосном растяжении, поверхностную графитизацию в вакууме, графитизацию на образце с установившимся градиентом температур и др. Проведен теоретический анализ взаимосвязи отдельных элементарных актов процесса графитизации и кинетической кривой процесса, взаимосвязи температуры и скорости процесса, роли микронеоднородности в формировании микроструктуры и др. Исследования проводились на чугунах с шаровидным графитом и ковких.

Теоретический анализ процесса графитизации с целью выяснения величин сопротивления процессу на границах раздела  $\varphi/\Gamma$  и  $A/\varphi$  (рис. 15) проведен для случаев параллельного и радиального диффузионных потоков. Взаимосвязь толщины ферритной оторочки ( $x$ ) для случая параллельного диффузионного потока у поверхностной графитной пленки и длительности процесса ( $\tau$ ) выражается зависимостью  $x^2 = 2a\tau$ , для случая радиального диффузионного потока

$$z_{\varphi}^3/z_r - 1,5z_{\varphi}^2 + 0,5z_r^2 = 3a\tau, \quad (4)$$

где  $z_r$  и  $z_{\varphi}$  - радиусы графитного включения и ферритной оторочки.

Подстановка экспериментальных данных толщин ферритных оторочек в эти зависимости позволила установить, что значения  $a$ , которые отражают значения перепадов концентрации углерода в феррите, отличаются между собой для случаев параллельного и радиального диффузионных потоков не более чем на  $\sim 7\%$ , что находится в пределах значений экспериментальных ошибок. Из этих данных сделан вывод, что рост графитного включения или полости для него не является определяющим в кинетике процесса графитизации.

Роль сопротивления среды растущему графиту в кинетике процесса  $A \rightarrow \varphi + \Gamma$  исследовалась на образцах, подвергнутых в период прожжения этого превращения одноосному растяжению и всестороннему сжа-

тию. На образцах, подвергнутых растяжению вплоть до разрушения образцов, не было установлено ускоряющего влияния на процесс графитизации этого вида воздействия. Всестороннее сжатие образцов во время прохождения реакции  $A \rightarrow \varphi + \Gamma$  при охлаждении отразилось на скорости графитизации. На рис. 17 приведены результаты этого исследования на образцах одной плавки при разных скоростях охлаждения. Аналогичные зависимости были получены и для других плавок (рис. 18). Обработка этих данных - экстраполяция на уровень 200 МПа (рис. 19), как если бы такое давление препятствовало процессу за счет необходимости раздвижки матрицы при избыточном давлении на образец  $P_k$  - показывает, что сопротивление среды растущему графиту уменьшает количество феррита в структуре не более, чем на 10%.

Безэталонная дилатометрия на дифференциальном dilatометре с образцом, в котором реакция  $A \rightarrow \varphi + \Gamma$  проходит впервые, и образцом, подвергнутым ранее термоциклированию и росту полости для графитного включения больших размеров, чем занимает графит, не выявила ускорения процесса во втором образце в сравнении с первым и в них дилатометрические эффекты были практически одинаковы.

Если бы кинетика определялась не движущей силой процесса, зависимой от  $C_{\varphi A} - C_{\varphi \Gamma}$ , а от сопротивления среды или самодиффузии железа, то с понижением температуры скорость процесса должна замедляться, а она увеличивается, что доказывает о решающей роли в кинетике движущих сил процесса. В пользу этого вывода свидетельствуют и результаты анализа микроструктуры, формы ферритных оторочек в чугунах, в которых реакция  $A \rightarrow \varphi + \Gamma$  проводилась очень медленно и ускоренно, но прошла не полностью. В первом случае феррит рисует участки с повышенным содержанием кремния и расположен не всегда возле графитных включений, места стока углерода, а во втором - только возле графитных включений, где успела пройти эта реакция.

Все эти экспериментальные данные подтверждают, что реакция

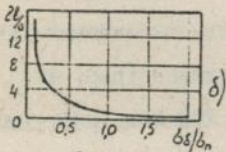
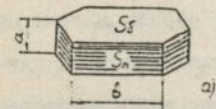


Рис. 1



Рис. 3

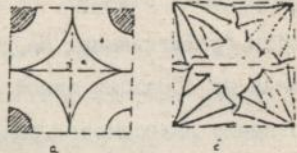


Рис. 7

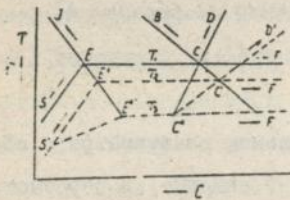


Рис. 8

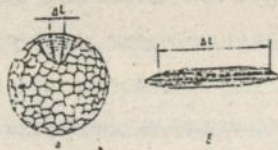


Рис. 9

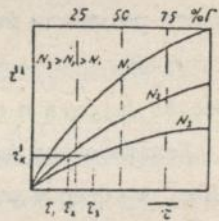


Рис. 10

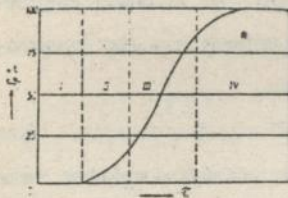


Рис. 11

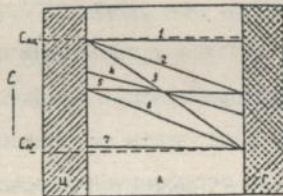


Рис. 12

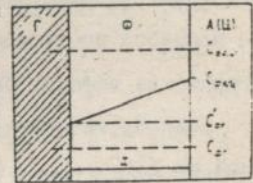


Рис. 15

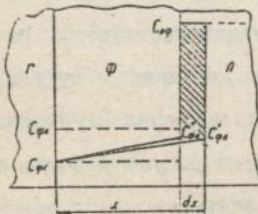


Рис. 16

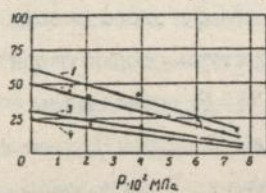


Рис. 17

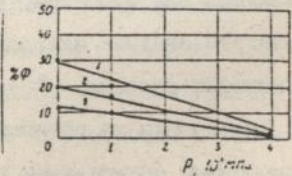


Рис. 18



а Рис 2 б



Рис 4

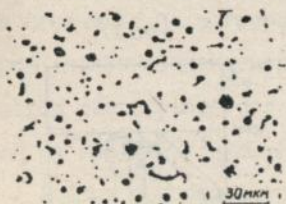


Рис 5



Рис 6



Рис 13



Рис 26

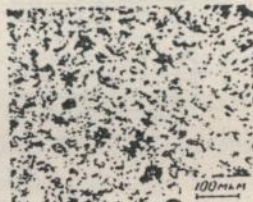


Рис 28



Рис 14



Рис 27



Рис 31



Рис 29

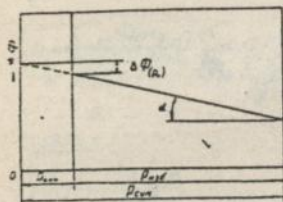


Рис. 19

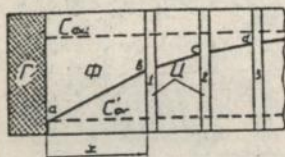


Рис. 20

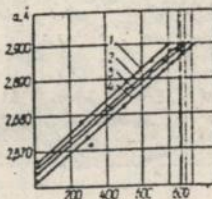


Рис. 21

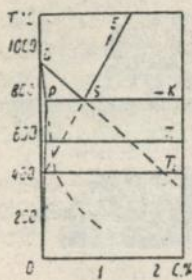


Рис. 24

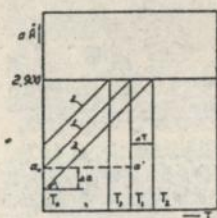


Рис. 22

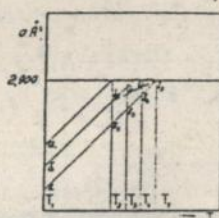
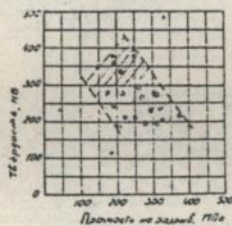
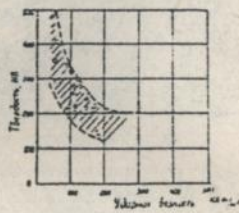


Рис. 23



а

Рис. 30



б

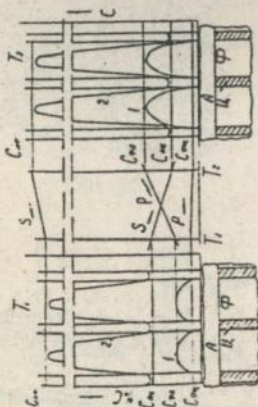


Рис. 25

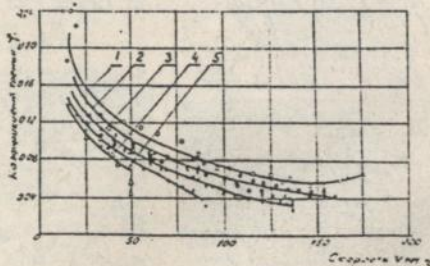


Рис. 32

$A \rightarrow \varphi + \Gamma$  проходит со скоростью, лимитируемой доставкой углерода от  $A$  к  $\Gamma$  через феррит, а в ряде случаев при медленном охлаждении - и через аустенит.

Графитизация эвтектоидного цементита в чугуне гомогенизированных образцов проходит практически одновременно как в участках возле графита, так и вдали от него. Этот результат может быть объяснен только при допущении, что узким звеном процесса является растворение цементита, а в ферритной фазе перлита во всем объеме перлитных зерен (колоний) концентрация углерода ниже равновесной  $C_{\varphi\zeta}$  и весь углерод растворяющегося эвтектоидного цементита "успекает" выделиться на графитных включениях (рис. 20).

Анализ процессов графитизации в районе температур эвтектоидного превращения по реакции  $A \rightarrow \varphi + \Gamma$  и  $\zeta \rightarrow \varphi + \Gamma$  приводит к выводу, что легирующие элементы, включая кремний, влияют на кинетику процесса, воздействуя на термодинамическую устойчивость фаз, принимающих участие в этом превращении ( $A, \zeta, \varphi$ ). Устойчивость фаз и определяет величину перепада концентраций  $C_{\varphi A} - C_{\varphi \Gamma}$  и  $C_{\varphi \zeta} - C_{\varphi \Gamma}$  (или активностей углерода). Устойчивость фаз проявляется на кинетике распада (растворения) эвтектоидного цементита. Превращение аустенита на феррит,  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение не только не сдерживает процесс, а и инициирует его.

От том, что именно превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$  обуславливает эвтектоидное превращение, следует из ряда превращений аустенита, реализующихся при понижении температуры процесса. При температурах эвтектоидного превращения, когда движущая сила  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения еще не велика, процесс  $A \rightarrow \varphi + \Gamma$  успевает проходить и углерод из аустенита переходит (диффундирует) на графит, аустенит превращается в  $\alpha$ -фазу, феррит. При понижении температуры процесса движущие силы  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения увеличиваются и этот процесс превращения реализуется путем вытеснения из раствора углерода и образования це-

ментита, требующего меньших диффузионных путей, формируя структуру перлита. Дальнейшее понижение температуры ( $450-250^{\circ}\text{C}$ ) сопровождается выделением  $\alpha$ -фазы, пересыщенной углеродом, а углерод переходит в соседние участки аустенита, повышая его устойчивость до такой степени, что при дальнейшем охлаждении до комнатных температур формируется структура из  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, пересыщенных углеродом и называемых бейнитом. При температурах  $\leq 200^{\circ}\text{C}$  аустенит бездиффузионно превращается в мартенсит, также представляющий собой пересыщенную углеродом тетрагональную  $\alpha$ -фазу. Как следует из этого ряда превращений, общим актом превращений на атомном уровне является  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращение, а углерод занимает все менее и менее стабильное состояние ( $\Gamma, \zeta, \alpha + \delta$  - пересыщенные углеродом,  $\alpha$  - пересыщенный раствор-мартенсит).

Изложенный выше подход в анализе движущих сил процесса графитизации и других процессов (перлитизации, бейнитизации, закалке на мартенсит) является принципиальным в термодинамическом отношении, где первостепенная роль на второй стадии графитизации (как и других процессов) отводится не углероду, а  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращению.

В диссертации приведены результаты исследования механизма влияния легирующих и примесных элементов на характер эвтектоидного превращения.

Влияние легирующих элементов на  $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ -превращение не может не отражаться на величине межатомных расстояний в кристаллической решетке  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фаз, в том числе и на их значении при критических температурах, графитизации или аустенизации  $A \rightarrow \varphi + \Gamma$ . Исследование проводили на ионизационной рентгеноструктурной установке УРС-50И с высокотемпературной приставкой ГПВТ-1500. Съемку проводили в характеристическом  $K_{\alpha}$ -излучении железного анода методом отражения от шлифа. Интерференционные линии регистрировались сцинтилляционным счетчиком МСТР-4 и через пересчетное устройство потенциомет-

рсы ЭПП-09 I/10 МВ фиксировали на диаграммной ленте. Исследовали железоуглеродистые сплавы, содержащие 4,0-4,4% углерода и 1,42; 2,50; 3,48 и 4,5 кремния, а также 0,17Si и 0,51% Cu, 0,13% Si и 0,54% Mn, 2,6% Si и 1,18 Mn, 2,52% Si и 1,4% C<sub>2</sub> и графитизированные чугуны, химический состав которых в ряде случаев и не определяли. Уже первые определения параметров решетки  $\alpha$ -фазы показали, что  $\alpha + \Gamma \rightarrow \gamma$ -превращение проходит так, что при повышении температуры процесса (процесс проходит в интервале температур) параметр остается неизменным (рис. 21).

Установлено, что элементы, образующие с железом раствор замещения и понижающие параметр кристаллической решетки (Si), повышают температуру  $\alpha + \Gamma \rightarrow \gamma$ -превращения, повышающие (Mn, Ni, Cu) - понижают температуру, а превращение проходит при достижении значения параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы, равным 2,899-2,900 Å.

Эта закономерность соблюдалась на исследованных низко- и среднелегированных чугунах (до 2-4% легирующего элемента). Ранее установленная эмпирическая зависимость

$$t^{\circ}\text{C} = 738 + 35Si + 8C_2 - 20Ni - 10Cu - 35(Mn - 1,75),$$

по которой можно определять расчетным путем температуру превращения ( $\alpha + \Gamma \rightarrow \gamma$ ) гомогенизированного чугуна, нашла свое физическое объяснение.

Анализ этой взаимосвязи позволил дать физические объяснения зависимостям степени легирования, параметра  $\alpha$ -фазы, роли ликвации, температуры  $\varphi + \Gamma \rightarrow A$ -превращения и установить, что

$$T = T_0 + \frac{2,900 - a}{\alpha_0 \beta}, \quad (5)$$

где  $T$  - температура превращения  $\varphi + \Gamma \rightarrow A$ ;  $T_0$  - комнатная температура;  $a$  - параметр  $\alpha$ -фазы при  $T_0$ ;  $\alpha_0$  - параметр  $\alpha$ -фазы не легированного сплава при  $T_0$ ;  $\beta$  - коэффициент термического расширения. Эта зависимость позволяет рентгенографически (при комнатной

температуре) определять температуру  $\alpha + \Gamma \rightarrow \gamma$ -превращения.

На рис. 22 приведена схема зависимости параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы от температуры нелегированного (1) и легированного чугуна элементами, уменьшающими (2) и увеличивающими (3) параметр кристаллической решетки. Схема изменения величины параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы (среднее значение  $\bar{\delta}$ ) негомогенизированного легированного чугуна в районе температур превращения  $\alpha + \Gamma \rightarrow \gamma$  при нагреве от  $T_1$  до  $T_2$  приведена на рис. 23. Интервал значений параметра кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы  $\alpha_c - \delta_c$  обусловлен ликвацией легирующих элементов.

Экспериментального материала недостаточно, чтобы аналогичные выводы о взаимосвязи  $a$  и  $T$  сделать и в отношении легирующих элементов, образующих растворы типа внедрения, больших количеств легирующих элементов ( $> 5\%$ ), для других превращений (например  $\gamma + \Gamma \rightarrow \chi$  по линии JE диаграммы  $F_2 - C$  и др.).

В четвертой главе приведены результаты исследования формирования металлической основы графитизированных чугунов. Изучение процессов графитизации косвенно является также и изучением условий формирования их металлической основы. Если при кристаллизации чугуна графитизация завершилась полностью, в структуре чугуна не может быть ни первичного, ни эвтектического цементита. При температурах эвтектоидного превращения, превращение  $A \rightarrow \Phi + \Gamma$  гарантирует ферритную структуру, а частичное прохождение этой реакции - феррито-перлитную структуру. Полнота графитизации белых или половинчатых чугунов при высокотемпературной стадии графитизации и второй стадии графитизации также соответственно определяет структуру металлической основы в отношении наличия первичного и эвтектического цементита и количества феррита.

Дисперсность перлита, структуры закалки и отпуска чугуна определяется скоростью охлаждения, температурой и длительностью от-

пуска и другими параметрами режима термической обработки, характером превращения аустенита, мартенситного превращения, протеканием процессов отпуска. Эти превращения аналогичны превращениям аустенита в сталях, достаточно изучены и поэтому, по-видимому, исследуются на чугунах в меньших объемах.

Бейнитное превращение аустенита в графитизированных чугунах с шаровидным графитом стало объектом глубокого исследования специалистов, изучающих графитизированные чугуны, потому что нестабильность цементита, склонного графитизироваться, внесла свой вклад в особенность бейнитного превращения, обеспечивающего самый высокий уровень комплекса прочностных и пластических свойств материала.

Механизм бейнитного превращения исследовали С.С.Штейнберг, В.Н.Гриднев, В.Д.Садовский, А.П.Гуляев, А.С.Завьялов, М.Н.Кунявский, Ю.Г.Бсбро, А.А.Жуков и др. В последние годы бейнитные чугуны с шаровидным графитом исследуют многие зарубежные исследователи (Sofronil, Cox G.J., Ikhlef A., Caspers K.-H., Rohrig K, Janovak J.F., Dorazil E, Kovacs E., Jahnsson M., Yan Bin-Jun, Tanaka Yuichi, Riposan J. и др.).

Объектом исследования выполненных автором работ были чугуны с шаровидным графитом нелегированные (% мас. С - 3,3-3-8; Si - 2,0-3,2; Mn - 0,3-0,6) и легированные до 0,5% Cu, 0,2-0,4% Mo, до 1,2% Ni. Наряду с установлением взаимосвязи химического состава чугуна, параметров режима термической обработки и механических свойств изотермически закаленного чугуна (бейнитного чугуна) были получены новые данные, относящиеся к механизму этого превращения, в первую очередь причин приостановки перлитного превращения.

Электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ позволили установить, что бейнитные структуры графитизированных чугунов состоят из двух фаз:  $\alpha$  - и  $\gamma$  - фаз железа, пересыщенных углеродом. Повышение длительности этого превращения приводит к выделению кар-

бидов в пересыщенной углеродом  $\alpha$ -фазе, а затем и к распаду  $\alpha$   $\gamma$ -фазы на  $\alpha$ -фазу и карбид. Пересыщенная углеродом  $\gamma$ -фаза устойчива и для её превращения требуются десятки часов выдержки при  $\sim 300$ - $350$  °C.

Анализ превращения переохлажденного аустенита в промежуточной области температур показал, что перлитное превращение может реализоваться только в интервале температур пересечения линий  $ES$  и её продления линий  $PSK$  и  $GP$  диаграммы  $Fe-C$  (рис. 24). Пересечение продления линии  $ES$  и  $GP$  является критической температурой, ниже которой карбид (цементит) не может расти в аустените, так как он будет изолироваться от него  $\alpha$ -фазой. Ниже этой температуры переохлажденный аустенит превращается по тем же законам, что и на участке диаграммы  $Fe-C$ , ограниченной треугольником  $GPS$ , т.е. часть  $\gamma$ -железа превращается в  $\alpha$ -железо, а в оставшейся части  $\gamma$ -железа концентрация углерода повышается до линии  $GS$ , или её продления, пересекемой изотермой этого превращения. На рис. 25 показано, что при  $T_2$  (область бейнитного превращения) равновесная концентрация углерода в феррите на границе контакта с аустенитом ( $\gamma$ -фазой) - линия 1 - выше, чем равновесная концентрация углерода в аустените - линия 2 - на границе контакта с цементитом. Это значит, что аустенит в контакте с цементитом превратится в  $\alpha$ -фазу и цементит окажется изолированным от аустенита. В такой ситуации условия для зарождения и роста цементита в аустените ограничены, что и реализуется превращением аустенита на  $\alpha$ -фазу, пересыщенную углеродом, и повышением концентрации углерода в оставшейся части аустенита. При более низких температурах - ниже продления линии  $GP$  для данного состава аустенита (рис. 24) аустенит бездиффузионно превращается в пересыщенную углеродом  $\alpha$ -фазу железа - в мартенсит.

Проведенный анализ механизма формирования бейнитных структур, верхнего (рис. 26) и нижнего бейнита (рис. 27) позволил выяснить и

ряд других вопросов, относящихся к формообразованию включений  $\alpha$ -фазы, причин устойчивости  $\gamma$ -фазы, высокой прочности и пластичности бейнитных чугунов и др.

Процессы графитизации чугунов в условиях эксплуатации сопровождаются изменением свойств чугуна и имеют при этом ряд своих особенностей, не рассматриваемых обычно в технологических процессах получения чугуна. К таким особенностям процесса следует отнести рост чугуна при термоциклировании и процессы в трущихся слоях трещиновых чугунов.

Механизм роста чугунов при термоциклировании исследовали и в значительной степени раскрыли К.П.Бунин, А.А.Баранов, Э.Д.Глебова и др.

Анализ полученных данных проведенного исследования показал, что причинами роста чугуна, кроме внутреннего окисления чугуна, графитизации остатков, имевшихся в структуре чугуна первичного, эвтектического и эвтектоидного цементита, являются два основных процесса: 1) частичное вращение графита в металлическую основу при имеющихся порах между графитным включением и металлической основой чугуна и таким образом увеличение объема пор на месте графитного включения с увеличением количества циклов  $A \rightleftharpoons \varphi + \Gamma$ ; 2) гистерезис деформаций при превращениях  $A \rightleftharpoons \varphi + \Gamma$  в связи с тем, что эти превращения сопровождаются образованием фаз ( $\alpha$  и  $\gamma$ ) с различным удельным объемом, а деформации в большей степени реализуются от напряжений растяжения, чем сжатия. Процессы в элементарном объеме (дворике) с одним графитным включением в центре при превращениях  $A \rightleftharpoons \varphi + \Gamma$  можно рассматривать как химико-термическую обработку металла, последовательное многократное обезуглероживание и науглероживание металла, в котором создаются градиенты концентраций и напряжений между фазами и, соответственно, деформации. При химико-термической обработке поверхностей металлических деталей происхо-

дят деформации, приводящие к изгибам и изменению форм детали, при химико-термической обработке внутренних пор в металле - деформации сопровождаются ростом поверхностей пор, ростом объема пористого металла.

Процессы в трущихся слоях чугунов тормозных колодок, через который проходят десятки и сотни тысяч тонн чугуна, во многих случаях сопровождаются графитизацией, когда трущийся слой чугуна нагревается до температур более  $\sim 800^{\circ}\text{C}$ . При использовании в качестве материала тормозных колодок частично графитизированного чугуна (рис. 28), в структуре которого наряду с графитом содержится от 5 до 20% структурно свободного цементита, цементит, как и весь металл трущегося слоя (0,05 до 0,3 мм), деформируется, процессы диффузии резко ускоряются, металл обезуглероживается и графитизируется (рис. 29), а разогрев металла до температур выше критических и ускоренное охлаждение сопровождается фазовыми превращениями и изменением структуры металлической основы. Металл трущегося слоя существенно отличается от исходного, характерного для тела колодки. Кроме того, в период торможения, последующего разогрева и охлаждения металла его трение свойства изменяются (в связи с изменением твердости металла как функции температуры). Были исследованы механические свойства частично графитизированного чугуна (рис. 30), взаимосвязь твердости и прочности ( $\alpha$ ) и твердости и ударной вязкости ( $\delta$ ).

Проведенное исследование микроструктуры трущегося слоя чугуна образцов, испытанных на лабораторных установках, и тормозных колодок, прошедших эксплуатационные испытания на магистральных и маневровых локомотивах, позволило выяснить причины преимущества менее дисперсных структур перед дисперсными структурами чугунов, отливаемых в кокиль, и получить ряд других полезных информации.

В пятой главе приведены результаты разработки графитизированных чугунов и эффективности их использования. Результаты выполнен-

ных исследований наиболее эффективно были использованы при разработке чугунов и технологий их получения (легирования, модифицирования и термической обработки) для стеклоформ, тормозных колодок, чугунов с шаровидным графитом и бейнитных чугунов.

К чугунам стеклоформ предъявляются требования определенных уровней окалиностойкости, теплопроводности, термостойкости, мелкозернистости, высокой температуры прилипания стекла ( $\sim 550^{\circ}\text{C}$ ), хорошей обрабатываемости и полируемости; недефицитности легирующих элементов и др. Чугун с этим комплексом свойств может быть разработан только при условии знания механизма влияния отдельных легирующих элементов на каждое из вышеуказанных свойств, на склонность к отбелу и графитизации как при кристаллизации, так и при отжиге. Например, титан (карбидообразующий элемент) в количествах 0,2–0,3% в этих чугунах повышает склонность к графитизации при кристаллизации, способствует получению мелкозернистой структуры, точечного графита (междендритного расположения), повышению окалиностойкости и износостойкости в режиме полировки и др.

Разработанные чугуны, легированные хромом (до 0,4%), никелем (до 0,7%), титаном (до 0,3%), ванадием (до 0,15%) и для некоторых стеклоформ молибденом (до 0,4%), отливаемые в песчано-глинистые формы с установленными холодильниками, внедрены на Кишиневском стекольном заводе (1975 г., 88 тыс. руб), Ферганском стекольном заводе (1981 г., 48,5 тыс. руб.). Чугуны других составов (для форм изделий из жаростойкого стекла и электроннолучевых трубок, кинескопов) внедрены на Мерефяном стекольном заводе и Львовском заводе кинескопов (1971 г., 35 тыс. руб.).

Трудности разработки фрикционного износостойкого частично графитизированного чугуна (применительно к тормозным колодкам железнодорожного транспорта) обусловлены тем, что в литом состоянии для получения половинчатых структур в теле колодки (рис. 31) необходи-

мо строгое соблюдение технологии плавки, химического состава по кремнию с точностью до  $\pm 0,1\%$  и др. После изучения этих условий была разработана технология, предусматривающая отливку чугуна белым (или пясвинчатым) с последующим проведением частичного графитизирующего отжига, чтобы в микроструктуре чугуна содержалось (оставалось) 5-20 % цементита. Был разработан химический состав чугуна и режим графитизирующего отжига, что обеспечило стабильность технологии изготовления тормозных колодок высокой износостойкости с хорошими другими характеристиками этого материала (стабильность коэффициента трения (рис. 32), понижение износа бандажа и др.).

В таблице приведены результаты эксплуатационных испытаний локомотивных тормозных колодок.

С е р и я локомотивов	Число колодок, шт.	Твердость чугуна, HB	Увеличение срока служ- бы, раз	Место ис- пытаний, депо
ТГМБА	28	311-331	6	Макеевка
ЧМЭЭ	20	302-320	5	Дарница (Киев)
ЧМЭЭ	5000	220-300	3	Люблино (Москва)
ТЭМ I, ТЭЭ	4000	285-311	3-5	Лихоборы (Москва)
ВЛ 60К	400	220-300	1,7-2	Казатин
Маневровые тепловозы	500000	220-320	2,5-3	Данные не- скольких ж/д, ВНИИЖТ

Технология изготовления тормозных колодок повышенной износостойкости из частично графитизированного чугуна внедрена на Киевском заводе городского электротранспорта (1970 г., 40 тыс. руб.), на Люблинском литейно-механическом заводе (г.Москва) для маневровых и вывозных локомотивов (1983 г., 1646 тыс. руб.), для магистральных локомотивов (1985 г., 620 тыс. руб.) и применительно к тор-

мозным колодкам с зацепами (1987 г., 600 тыс. руб.). Технология изготовления тормозных колодок повышенной износостойкости из низколегированного чугуна внедрена на Донецком заводе транспортного оборудования (1979 г., 84 тыс. руб.), а тормозных барабанов троллейбусов и автобусов из низколегированного чугуна – на Киевском заводе городского электротранспорта (1977 г., 30 тыс. руб.).

Были разработаны новые способы модифицирования при получении чугунов с шаровидным графитом, режимы изотермической закалки, обеспечивающие получение высоких механических свойств чугуна ( $\sigma_s = 1200 \dots 1400$  МПа,  $\delta - 2 \dots 5 \%$ ), в том числе и экологически чистые, без использования соляных и щелочных ванн, технология изготовления тормозных дисков высокоскоростных вагонов железнодорожного транспорта из легированного чугуна с вермикулярным графитом и др.

Экономический эффект от внедрения разработок составил более 3 млн. руб. (по первичным актам в ценах до 1987 года), в основном на экономии металла.

#### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан метод анализа кинетики графитизации железо-углеродистых сплавов (и других процессов), основанный на рассмотрении элементарного объема с графитным включением в его центре. Метод эффективно применен при анализе механизма предусадочного расширения, анализе кинетики первой (высокотемпературной) стадии графитизации белого чугуна, роста чугуна при термоциклировании, анализе кинетики второй стадии графитизации и др.

2. На рост кристалла графита и его конечную форму в силу ярко выраженных анизотропии физико-химических свойств и его свойств адсорбента влияют такие поверхностно активные элементы (по отношению к графиту и железу), как сера, кислород и другие, в связи с чем пластинчатые формы графита в чугунах, выплавленных без защиты от атмосферной среды, являются результатом влияния этих элементов,

а не его равновесными формами. Поверхностно активные элементы в различной степени концентрируются на призмных и базисных гранях и тем изменяют величину межфазной энергии, смачивание расплавом граней графита, условия перехода атомов углерода из пересыщенного расплава на разные грани графита.

3. В чистых от поверхностно активных элементов железо-углеродистых сплавах в большей степени смочены базисные грани, а в сплавах с поверхностно активными элементами - призмные грани. При переходе от рафинированных сплавов к выплавленным в атмосферных условиях (содержащих S, P и другие поверхностно активные элементы) условия и скорость роста ( $U$ ) базисных и призмных граней кристалла графита изменяются: в рафинированных сплавах  $U_{\delta} > U_{\pi}$ , в нерафинированных -  $U_{\pi} > U_{\delta}$ . В случае  $U_{\delta} > U_{\pi}$  кристалл графита должен бы расти в виде цилиндра, волокна, так как базисные грани кристалла графита имеют два направления роста по одной линии. Из-за повышенной межфазной энергии призмная грань / расплав, зарождения новых волокон, их роста и срастания призмными гранями включения графита перерастают в поликристалл, призмные грани которого остаются внутри поликристалла, а базисные - ограняют его, формируя в конечном итоге шаровидную или близкую к ней форму графита. Рафинирование Fe-S-C сплавов от поверхностно активных элементов, их нейтрализация в расплаве модифицирующими элементами является основной физико-химической предпосылкой кристаллизации графита шаровидной формы - сферополикристалла графита. Роль модифицирующих элементов сводится к рафинированию расплава от поверхностно активных элементов и связыванию (нейтрализации) неудаленных из расплава поверхностно активных элементов. Возможно, что модифицирующие элементы стабилизируют ускорение роста базисных граней непосредственным влиянием, растворяясь в графите и увеличивая концентрацию винтовых дислокаций и других дефектов.

4. Образование "разорванных" включений графита и в виде "звезд" способствуют примеси типа  $MgSi$  др., которые накапливаются на границе раздела графит/расплав и в отдельных участках приостанавливают рост графита. Разрыв этих ликвационных слоев обуславливает рост включений не сплошным сферическим фронтом, а только в отдельных участках, рост отдельных волокон или их групп. Это обуславливается тем же механизмом, что и потеря устойчивости гладкого фронта роста кристаллов при кристаллизации расплавов, только при сферическом фронте роста волокон шаровидного графитного включения образуются сложные формы, в том числе и "звездобразные".

5. Расчет равновесной формы монокристалла графита с учетом разных соотношений величин поверхностных (межфазных) энергий призматических и базисных граней показал возможность как пластинчатых, так и стержневых форм. Согласно экспериментальным данным стержневые формы монокристаллов графита в чугунах не наблюдаются и графитные включения растут с большей скоростью нормально к грани с меньшей поверхностной энергией, т.е. не в соответствии с известным принципом Гиббса-Кури-Вульфа применительно к равновесным формам монокристаллов. Этим фактам даны объяснения прежде всего исходя из того, что формы графитных включений в чугуне являются "формами роста", а не равновесными, и что графитные включения в чугуне являются поликристаллическими образованиями, а не монокристаллами.

6. Показано, что выделение графита из расплава, в том числе и без кристаллизации цементита, может осуществляться при охлаждении расплава до температуры пересечения линии  $CD$  и  $C'D'$  (рис. 8). Температура пересечения линий  $BC$  и  $CD$  является температурой возможного начала роста цементита. При шаровидной форме графита и понижении температуры ниже  $ECF$  условия для отбела более благоприятны, чем при пластинчатой форме графита. В температурном интервале  $CC'$  (рис. 8) кристаллизуется графито-аустенитная эвтектика, в интервале  $CC''$  -

кристаллизуется как графито-аустенитная, так, возможно, и цементито-аустенитная, при температуре ниже  $C''$  - цементито-аустенитная эвтектика. Интервал  $C'C''$  составляет до 50 и более градусов в низкокремнистых  $Fe-Si-C$  -сплавах.

7. Предусадочное расширение при кристаллизации графитизированных железо-углеродистых сплавов является результатом роста графитных включений (графитизации) в аустенитном каркасе, расширения этого каркаса за счет перехода углерода из жидкой фазы (расплава) на графитные включения в сформированном аустенитно-графитном каркасе. Предусадочное расширение начинается в слое чугуна, закристаллизовавшемся более чем на  $\sim 50\%$  сразу же после соприкосновения между собой графито-аустенитных образований. В чугуне с пластинчатым графитом предусадочное расширение меньше, чем в чугуне с шаровидным графитом, так как при росте пластинчатого графита значительная часть углерода расплава выделяется на торцах (призмных гранях) графита, контактирующих с расплавом, без диффузии через аустенитные оторочки.

8. Скорость графитизации белых чугунов (в элементарном объеме) на разных этапах процесса определяется разными факторами: на начальном этапе - величиной поверхности графитного включения и диффузией углерода, на конечном - растворением цементита. Увеличение центров графитизации в чугуне (уменьшение величины элементарных объемов) и снижение термодинамической стабильности цементита, что достигается модифицированием, легированием и ускорением процесса кристаллизации чугуна - основные факторы интенсификации процессов графитизации. Рост полости для растущего графита при высокотемпературной графитизации (I стадии)  $Fe-Si-C$  -сплавов не является лимитирующим и определяющим кинетику процесса.

9. Определяющим процессом в кинетике второй стадии графитизации  $A \rightarrow \Phi + \Gamma$  является диффузия углерода от распадающегося аустенита через феррит к графиту. Скорость графитизации в элементарном

объеме определяется величинами перепада концентрации  $C_{\text{Fe}} - C_{\text{Fe}}^{\Gamma}$  и диффузионного пути от  $A$  к  $\Gamma$  с учетом коэффициента диффузии углерода. Рост полости для графита не является определяющим в процессе графитизации и может замедлять процесс в чугунах, содержащих  $> 0,5\% Si$ , не более чем на 10%. Определяющими факторами в кинетике графитизации эвтектоидного цементита являются растворение цементита и диффузия углерода. Легирующие элементы влияют на скорость графитизации посредством изменения термодинамической устойчивости фаз, принимающих участие в превращениях ( $A$ ,  $\zeta$ ,  $\rho$ ), через изменение движущей силы процесса.

10. Между влиянием легирующих элементов (кремний, никель, медь, марганец) на температуру превращения  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \Gamma$  низколегированных чугунов и на параметр кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы установлена корреляция: элементы, увеличивающие параметр кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы, понижают температуру превращения, уменьшающие - повышают.  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \Gamma$ -превращение проходит при значении параметра  $\alpha$ -фазы  $\sim 2,899-2,901 \text{ \AA}$ . Установленная взаимосвязь позволила обосновать ранее установленную эмпирическую зависимость температуры этого превращения от химического состава чугуна.

11. Одним из факторов роста чугуна при термоциклировании и реализации превращения  $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \Gamma$  является нескомпенсированная релаксация микронапряжений растяжения и сжатия вокруг графитных включений, возникающих в связи с растворением углерода и его выделением, образованием феррита и аустенита. Подтверждено, что рост обусловлен также и тем, что графит "врастает" в металлическую основу, увеличивая её объем, в меньшей степени занимая освободившиеся части полости при растворении графита.

12. Установлено, что при температурах ниже пересечения продления линий  $ES$  (рис. 24) и  $GD$  структурной диаграммы  $Fe-C$  условия для выделения цементита из переохлажденного аустенита и его

роста тормозятся  $\alpha$ -фазой. Превращение переохлажденного аустенита проходит с выделением  $\alpha$ -фазы, пересыщенной углеродом, и повышением содержания углерода в исходном аустените без выделения в нем карбидной фазы, т.е. образуется структура бейнита. Прочность бейнита обусловлена высокой дисперсностью его фаз, пластичность - отсутствием в структуре хрупких фаз.

13. Теоретические разработки кинетики и механизма процессов графитизации были использованы при разработке технологий получения легированных и нелегированных чугунов с шаровидным графитом с ферритной, перлитной и бейнитной структурами металлической основы, способов модифицирования, получения чугунов с междендритным точечным графитом, частично графитизированного чугуна, при разработке режимов графитизирующего отжига, изотермической закалки и др. Технологии внедрены при производстве стеклоформ, тормозных колодок и дисков, поршневых колец и деталей другого назначения.

Экономическая эффективность внедрения только частично графитизированного чугуна на период освоения (1983-1985 гг.) составила более 2 млн. руб., совместно с другими работами - более 3 млн. руб.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Неижко И.Г. Графитизация и свойства чугуна. - Киев : Наукова думка, 1989. - 208 с.
2. Неижко И.Г. Термическая обработка чугуна. - Киев : Наукова думка, 1992. - 208 с.
3. Фрактография, прокаливаемость и свойства сплавов / Браун М.П., Веселянский Ю.С., Костырко О.С., Винокур Б.Б., Матюшенко Н.И., Неижко И.Г. // Киев : Наукова думка. - 1966. - 312 с.
4. Неижко И.Г. К вопросу образования форм графита в  $Fe-Si-C$ -сплавах // Литейное производство. - 1963. - № 12. - С. 30-32.
5. Неижко И.Г. Внутренне строение графита и металлической основы чугуна // Литейное производство. - 1964. - № 2. - С. 25-26.

6. Неижко И.Г. Определение величины включений шаровидного графита // Литейное производство. - 1961. - № 5. - С. 30-32.
7. Неижко И.Г. Влияние переохлаждения на кристаллизацию чугуна с шаровидным графитом // Новое в литейном производстве. - Киев : Институт технической информации, 1964. - С. 44-48.
8. Неижко И.Г. Исследование влияния процесса создания полости для растущего графита на кинетику второй стадии графитизации // Новые технологические процессы литейного производства : Материалы XXI Всесоюзной научно-технической конференции (Харьков, 1966). - Москва : НИИМАШ, 1967. - С. 159-166.
9. Неижко И.Г. К определению минимального сечения отливки из чугуна с шаровидным графитом без отбела // Вопросы теории процессов литья. - Киев : ИГиЛ АН УССР, 1969. - С. 45-49.
10. Неижко И.Г. О механизме влияния ферросилиция на чугун при модифицировании и его моделирование // Вопросы теории процессов литья. - Киев : ИГиЛ АН УССР, 1969. - С. 60-61.
11. Браун М.П., Неижко И.Г. Об узком звене второй стадии графитизации // Литейное производство. - 1967. - № 4. - С. 27-28.
12. Браун М.П., Неижко И.Г. Микроструктурный анализ кинетики второй стадии графитизации чугунов // Известия Академии наук СССР. Металлы. - 1969. - № 4. - С. 144-147.
13. Браун М.П., Неижко И.Г. Исследование факторов, определяющих кинетику второй стадии графитизации чугунов // Диффузионные процессы в металлах. - Киев : Наукова думка, 1969. - С. 128-135.
14. Браун М.П., Неижко И.Г. Скоростной способ термической обработки образцов // Металловедение и термическая обработка. - 1965. - № II. - С. 30.
15. Неижко И.Г. К механизму предусадочного расширения чугунов // Технология и организация производства. - Киев : Научно-производственный сборник, 1973. - № 10. - С. 43-44.

16. Неижко И.Г. Некоторые особенности кристаллизации графито-аустенитной эвтектики // Высокопрочный чугуны с шаровидным графитом. - Киев : Наукова думка, 1974. - С. 51-53.
17. Браун М.П., Неижко И.Г., Тарасенко В.Ю. О механизме влияния легирующих элементов на критические точки чугунов // Прогрессивные методы термического упрочнения сталей и сплавов. - Киев : Общество "Знание" УССР, 1974. - С. 35.
18. Браун М.П., Неижко И.Г., Тарасенко В.Ю. Определение критической точки  $A_1$  легированных железоуглеродистых сплавов по данным рентгеноструктурного анализа // Автоматизация контроля и управления процессами термической обработки сплавов. - Киев : Общество "Знание" УССР, 1974. - С. 7-8.
19. Тарасенко В.Ю., Неижко И.Г. О параметре решетки легированного феррита при эвтектоидном превращении // Металловедение и термическая обработка сплавов. - Киев : ИИЛ АН УССР. - 1974. - С. 53-55.
20. Неижко И.Г., Тарасенко В.Ю. О температуре эвтектоидного превращения высокоуглеродистых сплавов // Новые достижения в области металловедения и термической обработки металлов. - Киев : Общество "Знание" УССР, 1975. - С. 7-8.
21. Неижко И.Г., Тарасенко В.Ю. Влияние легирующих элементов на  $\alpha + \Gamma \rightleftharpoons \gamma$  -превращение в высокоуглеродистых сплавах железа // Легированные стали и сплавы. - Киев : ИИЛ АН УССР, 1975. - С. 29-36.
22. Неижко И.Г. О механизме влияния термоциклирования на рост и на прочность чугунов // Конструкционные металлы и сплавы и методы их упрочнения, 1976. - С. II-12.
23. Неижко И.Г. Об определяющих факторах второй стадии графитизации чугунов // Конструкционные металлы и сплавы и методы их упрочнения. - Киев : Общество "Знание" УССР, 1976. - С. II-12.

24. Неижко И.Г. Предусадочное расширение чугунов с шаровидным графитом // Теория и практика высокопрочного чугуна. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1976. - С. 37-43.
25. Неижко И.Г. Качественный анализ микронапряжений и деформаций, возникающих в чугуне с шаровидным графитом // X Всесоюзная конференция по высокопрочному чугуну : Тез. докл. (Львов). - Киев : ИПЛ АН УССР. - 1977. - С. 24-26.
26. Неижко И.Г. Некоторые особенности графитизации  $A \rightarrow F + G$  // Вопросы технологии, экономики производства и применения высокопрочного чугуна. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1979. - С. 33-53.
27. Неижко И.Г. О роли межфазных границ в формировании графита в чугунах // Новое в металлографии чугуна. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1981. - С. 11-26.
28. Неижко И.Г. О субмикроструктуре графита в чугунах // Новое в металлографии чугуна. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1981. - С. 11-26.
29. Неижко И.Г. О теориях образования шаровидного графита в чугуне // Кристаллизация, структурообразование и свойства модифицированного чугуна. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1982. - С. 3-14.
30. Неижко И.Г. Графитизация чугунов // Прогрессивные технологии литья и кристаллизации сплавов. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1989. - С. 107-117.
31. Неижко И.Г. Структурные изменения в трущемся слое частично графитизированного чугуна // Термодинамика процессов формирования структуры литых сплавов. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1985. - С. 55-61.
32. Пасичный В.В., Неижко И.Г., Привалова Л.В. О фазовых превращениях в поверхностном слое высокопрочного чугуна при нагреве солнечным концентрированным излучением // Интенсификация литейных технологий. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1989. - С. 29-32.
33. Неижко И.Г. Графит как концентратор напряжений в чугуне // Структура и свойства чугуна. - Киев : ИПЛ АН УССР, 1989. - С. 71-76.

34. Неижко И.Г. Принципы выбора химического состава и режимов термической обработки бейнитных чугунов // Кристаллизация и свойства высокопрочного чугуна в отливках. - Киев : ИЛ АН УССР, 1990. - С. 39-46.
35. Неижко И.Г., Пилипенко Т.К. Исследование роста полости для графитных включений при отжиге белых чугунов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1991. - № 4. - С. 42-43.
36. Неижко И.Г. Формирование бейнитной структуры в графитизированном чугуне // Сб. научных докладов конгресса МТ '91. - Варна (Болгария) 3-5 октября 1991. - С. 142-146.
37. Неижко И.Г. К анализу диаграммы  $Fe-C$  в области эвтектики и кристаллизации графита и цементита // Процессы литья. - 1992. - № 2. - С. 71-76.
38. Неижко И.Г. Особенности эвтектической кристаллизации ЧШГ в тонкостенных отливках // Процессы литья. - 1993. № 1. - С. 47-50.
39. Неижко И.Г. Высокопрочный чугун с шаровидным графитом взамен ковкого // Тематический обзор "Передовая технология литейного производства". - Киев : Ин-т технической информации, 1962. - С. 55-62.
40. Неижко И.Г. Черноты в магниевом чугуне // Научно-технический сборник "Машиностроение". - Киев : Ин-т технической информации. - 1963. - № 2. - С. 40-45.
41. Браун М.П., Неижко И.Г. Скоростной способ термической обработки образцов // Информационный сборник "Технология и организация производства". - Киев : Ин-т технической информации, 1966. - № 2. - С. 73-76.
42. Технологія виготовлення чавунних гальмівних колодок / Браун М. П., Неїжко І.Г., Мішакін В.А. та ін. // Інформаційно-виробничо-технічний збірник "Міське господарство України". - Київ. - 1972. - № 2. - С. 37-38.

43. Износостойкий фрикционный чугун для тормозных колодок трамвая / Браун М.П., Неижко И.Г., Мишакин В.А., Коган И.Б. // Информационное письмо. - Киев : ИЛ АН УССР, 1971. - № 53. - 4 с.
44. Технология термической обработки чугунных тормозных колодок / Неижко И.Г., Браун М.П., Коган И.Б. и др. // Научно-производственный сборник "Технология и организация производства". - Киев, 1971. - № 5. - С. 47-48.
45. Усовершенствование технологии изготовления прессформ / Полищук И.П., Лещинский В.А., Браун М.П., Неижко И.Г. // Научно-производственный сборник "Технология и организация производства". - Киев. - 1972. - № 5. - С. 63-64.
46. Износостойкость травматических тормозных колодок, изготовленных из частично отожженного белого чугуна / Неижко И.Г., Браун М.П., Гвсздев В.А. и др. // Литые износостойкие материалы. - Киев : ИЛ АН УССР, 1972. - С. 63-66.
47. Браун М.П., Неижко И.Г., Мишакин В.А. Разработка износостойкого фрикционного чугуна для тормозных колодок // Литые износостойкие материалы. - Киев : ИЛ АН УССР, 1972. - С. 59-62.
48. Повышение износостойкости пуансонов из литых сплавов / Полищук И.П., Браун М.П., Лещинский В.А., Неижко И.Г. // Литые износостойкие материалы. - Киев : ИЛ АН УССР, 1972. - С. 83-85.
49. Чугуны для стеклоформ / Малышев В.В., Зейликман Б.В., Савченко П.К., Чумаков П.Н., Браун М.П., Неижко И.Г. // Литые износостойкие материалы. - Киев : ИЛ АН УССР, 1975. - С. 70-75.
50. Неижко И.Г., Белинская Л.А. Разработка ударостойких при отрицательных температурах чугунов с шаровидным графитом для тонкостенных отливок // Перспективные направления в организации и технологии производства отливок, обеспечивающих снижение расхода металлов и материалов. - Волгоград : ВНИИТМАШ, 1979. - С. 41-43.

51. Выбор способов модифицирования для новых участков и шихтов высокопрочного чугуна / Неижко И.Г., Самоличенко Е.М., Адамович Р.Н., Белинская Л.А. // Повышение эффективности литейного производства и качества литых заготовок. - Хабаровск : Хабаровский политехн. ин-т, 1981. - С. 20-23.
52. Неижко И.Г. Повышение износостойкости чугунных тормозных колодок // Экономия металла в литейном производстве. - Киев : ИЛЛ АН УССР, 1982. - С. 80-83.
53. Неижко И.Г. Тормозные колодки из чугуна с шаровидным графитом // Кристаллизация, структурообразование и свойства модифицированного чугуна. - Киев : ИЛЛ АН УССР, 1982. - С. 90-97.
54. Неижко И.Г. Эксплуатационные характеристики тормозных колодок из частично графитизированного чугуна при работе на маневровых локомотивах // Повышение износостойкости литых материалов. - Киев : ИЛЛ АН УССР, 1983. - С. 14-19.
55. Неижко И.Г. Частично графитизированный чугун как трещиноустойчивый материал тормозных колодок // Новое в теории и практике производства и применения высокопрочного чугуна. - Киев : ИЛЛ АН УССР, 1985. - С. 70-77.
56. Вуколов Л.А., Неижко И.Г. Новые тормозные колодки для локомотивов // Электрическая и тепловая тяга. - 1987. - № 5. - С. 32-33.
57. Неижко И.Г. Исследование, разработка и перспективы частично графитизированного чугуна // Сб. Второй национальной международной школы. - Варна (Болгария). - 1969. - С. 2-II.
58. Неижко И.Г. Частично графитизированный чугун и его свойства // Литейное производство. - 1992. - № 9. - С. 21-22.
59. Неижко И.Г., Прохоренко Л.Г., Ляшенко Г.И. Исследование отбеливаемости трещиноустойчивого чугуна // Процессы литья. - 1994. - № 1. - С. 95-98.

60. Неижко И.Г. О двух подходах А.А.Горшкова к механизму образования шаровидного графита в чугунах // Процессы литья. - 1994. - № 1. - С. 39-41.
61. Неижко И.Г. О теории образования шаровидного графита в чугунах// Процессы литья. - 1994. - № 4. - С.25 - 38:

По теме диссертации получены авторские свидетельства СССР:  
I43823, 567767, 836119, 1014908, 505737, 711103, 956593,  
324278, 594177, 863699, 1196126, 540986, 827556, 973621.

НЕИЖКО І.Г. Графітізація і структуроутворення чавуну. Дисертація на здобуття ученої ступені доктора технічних наук по спеціальності [ ] 05.16.01 /"Металознавство і термічна обробка металів"/ Інститут проблем лиття НАН України, Київ, 1995. Захищаються теорії формоутворення пластинчатого та кулястого графіту, /дія поверхнево активних елементів і рафінування чавуну/, механізму підвищеного доусадкового розширення чавуну з кулястим графітом, ролі дифузійного механізму росту порожнин для графітного зерна, "вузького ланцюга" кінетики графітізації чавуну/ дифузії вуглецю та розчинення цементиту/, фактори формування бейнітних структур металевої основи чавуну та інші. Захищаються результати розробок частково графітізованого чавуну для гальмівних колодок, способів одержання високоміцного чавуну та низьколегованих чавунів для силкоформуєчого інструменту. Впровадження цих розробок дало економію більше 3 млн.крб. в цінах до 1987 р. Результати робіт опубліковані в 3-х монографіях, 61 статті і захищені 15 авторськими свідоцтвами.

**ЧАВУН, ГРАФІТИЗАЦІЯ, КУЛЯСТИЙ ГРАФІТ, БЕЙНІТ, ГАЛЬМІВНІ КОЛОДКИ.**

WEIZHIKO I.G. Graphitization and Structure Formation of Cast Iron. Thesis submitted for defence of a doctor's degree on specialities [redacted] 05.16.01. ("Science of Metals and Heat Treatment"). Institute of Foundry Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1995. It will be defended theories and mechanisms of formation of flaked and globular graphite, influence of surface active elements, purification (refining) of cast iron, heightened fore-shrunked dilution of spheroidal graphite cast iron, role of diffusion growth of graphite grain, bottle-neck of cast iron graphitization kinetics (diffusion of iron and dissolution of cementite), factors of formation of bainite structures of metallic basis of cast iron, etc. It will be also defended results of investigations of partly graphitized cast iron for brake-shoes, methods (modes) of production (obtaining) of high-strength cast irons and low-alloyed cast irons for instruments. A total economic effect from the introduction into practice of these elaborations is more than 3 million karbovanez in 1987 prices. Results of the above investigations have been published in 3 monographs, 64 articles and defended by 15 author's certificates.

CAST IRON, GRAPHITIZATION, SPHEROIDAL GRAPHITE, BAINITE,  
BRAKE-SHOES.

Підп. до друку **26.05.95**, формат 60x84/16. Папір офс.  
друк. офс. Умов. друк. л. 3,6 . Умов. фарб.-відб. 3,7  
Обл.-вид.л. 2,6 . Тираж **100** прим. Зам. **529**.

---

Інститут проблем матеріалознавства  
ім. І.М.Францевича АН України  
252660 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.

дільниця Оперативної поліграфії  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І.М.Францевича АН України  
252660 Київ 680, дСП, вул.Кржижанівського,3.





AB 32.654