

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Брянский государственный технический университет»

На правах рукописи

Сазонов -

Сазонов Вадим Олегович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА МОДИФИКАТОРА НА
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРЫХ
ЧУГУНОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРШНЕВЫХ
КОЛЕЦ**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Ма-
шиностроение и материаловедение» БГТУ
Макаренко Константин Васильевич

Брянск 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И МОДИФИКАТОРОВ СЕРОГО ЧУГУНА С ПЛАСТИНТАТЫМ ГРАФИТОМ	14
1.1. Общие сведения о процессах изменения структуры и свойств чугуна.....	14
1.2. Основные способы модифицирования чугуна.....	18
1.3. Классификация модификаторов.....	22
1.4. Анализ современного состояния рынка модификаторов, применяемых для производства чугуна в нашей стране	24
1.5. Применение иностранных модификаторов при производстве чугуна	30
1.6. Цели и задачи работы	33
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	35
2.1. Основные требования, предъявляемые к поршневым кольцам, изготовленным из чугунов марок СЧМ и А-ХМ согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008.....	35
2.2. Технологический процесс получения маслотно-заготовок поршневых колец	36
2.3. Методика контроля маслотно-заготовок.....	40
2.4. Методика определения фазового состава и локального химического (элементного) состава полученных образцов	44
2.4.1. Рентгеноструктурный фазовый анализ.....	46
2.4.2. Электронно-зондовый микроанализ	46
2.5. Методика проведения расчета термодинамических параметров.....	47
2.6. Методика проведения экспериментальных исследований	48
Выводы к главе 2	56
ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ МОДИФИКАТОРОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ МОДИФИКАТОРОВ	57
3.1. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании оксидов.....	57
3.2. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании сульфидов	59
3.3. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании нитридов	61

3.4. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании карбидов.....	65
3.5. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании силицидов	67
3.6. Возможность образования других комплексных соединений	68
3.7. Экспериментальная проверка различных составов модификаторов.....	72
Выводы к главе 3	74
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЫХ ЧУГУНОВ.....	76
4.1. Оценка взаимосвязи твердости со структурой легированных серых чугунов с пластинчатым графитом, применяемых для изготовления поршневых колец.	76
4.2. Формирование включений графитовой фазы в чугуне марок СЧМ и А-ХМ87	
4.3. Исследование влияния кремния на процесс формирования графитовых включений в сером низкосернистом чугуне.....	102
4.4. Получение градиентных структур графитовой фазы в серых чугунах марки А- ХМ. Оценка влияния теплофизических свойств на процесс графитизации чугуна	110
4.5. Формирование фосфидной эвтектики в серых низкосернистых чугунах...	120
Выводы к главе 4	132
ГЛАВА 5. ВНЕДРЕНИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ	135
5.1. Внедрение и экономическое обоснование технологии трехстадийного модифицирования чугуна марки СЧМ на АО «КЗПК»	135
5.2. Внедрение и экономическое обоснование технологии трехстадийного модифицирования чугуна марки А-ХМ на АО «КЗПК»	137
Выводы по главе 5.....	139
Заключение	140
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	142
ПРИЛОЖЕНИЯ	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования:

Работа поршневых колец происходит в тяжелых условиях повторно-переменных нагрузок, при высоких температурах и в условиях интенсивного износа, иногда при полном или частичном отсутствии смазки, что безусловно сказывается на предъявляемых к ним требованиях.

Согласно ГОСТу 621-87 — «Кольца поршневые двигателей внутреннего сгорания. Общие технические условия», ТТМ 39-76 и ТИ 78.008, поршневые кольца должны удовлетворять следующим требованиям: графитовая фаза – равномерно распределенный пластинчатый графит с длиной включений 45-90 мкм, металлическая матрица – перлит, дисперсностью ПД 0,5-1 (сейчас и далее по ГОСТ 3443-87), фосфидная эвтектика типа ФЭ1-ФЭ3, твердость – 217-302 НВ (96,5-106 HRB). Обеспечить необходимые показатели по структуре и свойствам можно при использовании легированных серых чугунов с пластинчатым графитом в сочетании с обоснованными технологиями модифицирования чугуна и рациональным выбором состава используемых модификаторов.

Да недавнего времени рынок модификаторов в нашей стране состоял на 70% из модификаторов иностранных компаний ASK Chemicals, Elkem Foundry Products, SKW Giesserei GmbH, FerroPerm и на 30% из модификаторов отечественных компаний ООО «НПП Технология» и ОАО НИИМ ООО «СфероЛит» [1]. В современных условиях экономических санкций доступ к модификаторам иностранных производителей был существенно ограничен. При этом имеющиеся отечественные комплексные модификаторы, изготовленные на основе ферросилиция, обеспечивают только необходимые показатели структуры графитовой фазы, без возможности управления металлической матрицей. Кремний, являющийся основой модификаторов, способствует ферритизации металлической матрицы чугуна, что является недопустимым для производства серого чугуна, применяемого для поршневых колец, матрица которого должна быть полностью перлитной. Также на российском рынке имеется ряд модификаторов, используя которые можно получить необходимые показатели по структуре и свойствам согласно ГОСТ 3443–87 «Отливки из чугуна с

различной формой графита. Методы определения структуры», однако преобладающими элементами в составе данного рода модификаторов являются дорогие и редкие щелочные и редкоземельные металлы, такие как, церий, цирконий, лантан, стронций, барий, использование которых в большом количестве существенно увеличивает стоимость модификатора. При текущей ситуации на рынке модификаторов, открываются широкие возможности для отечественных производителей модификаторов чугунов.

Кроме того, в соответствии с современными теоретическими представлениями о эффекте модифицирования в графитизированных серых чугунах, развитых Т. Скаландом, он наиболее явно проявляется в чугунах с относительно высоким содержанием серы [2, 3]. Некоторые отечественные производители при производстве высокопрочных чугунов применяют в качестве шихтовых материалов низкосернистые передельные чугуны. Это позволит обеспечить стабильный сфероидизирующий эффект при производстве изделий из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом и сэкономить на дорогостоящих магнийсодержащих модификаторах. Если же на предприятии одновременно производят изделия из легированных серых чугунов с пластинчатым графитом, то данный тип низкосернистых передельных чугунов применяется и при их плавке. В таких условиях традиционные модификаторы, обеспечивающие модифицирующий эффект при относительно высоком содержании серы, не работают, и производители сталкиваются с проблемой несоответствия получаемой структуры чугуна требованиям нормативно-технической документации (НТД). В таких условиях заявленная тема диссертации является безусловно актуальной.

В представленной работе исследовано влияние различных составов комплексных модификаторов на структурообразование графитовой фазы в серых легированных чугунах с позиции образования различных химических соединений в расплаве на базе различных химических компонентов, являющихся традиционными добавками в комплексных модификаторах для серых чугунов, и играющими роль подложек для образования графитовой фазы; осуществлён рациональный выбор оптимального по составу комплексного модификатора и разработана

технология его ввода в расплав, которые в совокупности обеспечивают заданные показатели структуры чугуна: равномерно распределенный пластинчатый графит типа ПГр1 по ГОСТ 3443-87 с длиной включений 45-90 мкм, полностью перлитная металлическая матрица, с дисперсностью перлита ПД 0,5-1, фосфидная эвтектика типа ФЭ1-ФЭ3 (без сплошной сетки) и достаточными механическими свойствами: твердость 241–302 НВ.

На территории Брянской области ведущим в РФ предприятием по производству поршневых колец различного профиля (цилиндрические, конические, трапециевидные и многие другие), размера (от $d=155$ до $d=310$), различного назначения (компрессионные и маслосъемные), применяемые для компрессоров, судовых и тепловозных дизелей, дизель-генераторов и паровых молотов является АО «Клинцовский завод поршневых колец» (КЗПК). На АО КЗПК поршневые кольца производятся из 2 типов чугуна – низкосернистого серого (СЧ) и высокопрочного (ВЧ), для ВЧ технология модифицирования отработана и обеспечивает необходимые показатели по структуре и свойствам, при производстве маслосъемных заготовок из СЧ возникает ряд несоответствий предъявляемым требованиям. Во-первых, иногда встречается относительно крупный графит по длине и количеству, выходящий за пределы параметров, регламентированных НТД. Во-вторых, в металлической матрице чугуна встречаются включения феррита и/или цементита, не допустимые по требованиям, предъявляемым к структуре чугуна. В-третьих, иногда в структуре металлической матрицы включения фосфидной эвтектики образуют сетку, что соответствует типу ФЭр3 по ГОСТ 3443-87. В-четвертых, являющимся следствием предыдущих отмеченных несоответствий структуры требованиям НТД, это сказывается на отклонении механических свойств, в частности твердости. Что в совокупности приводит к браку маслосъемных заготовок и росту производственных издержек.

Поршневые кольца из легированного¹ серого чугуна производятся 2 марок: СЧМ – серый чугун модифицированный, дополнительно легированный хромом (0,2-0,4%) и никелем (0,3-0,6%) (регламентируется ТТМ 39-76) и А-ХМ –

¹ Легирование указанных марок чугунов применяется для стабилизации их металлической матрицы и свойств в процессе эксплуатации поршневых колец при высоких температурах и в условиях трения

антифрикционный серый чугун легированный хромом (0,5-0,7%) и молибденом (0,5-0,8%) – регламентируется ТИ 78.008.

При анализе образцов из серого чугуна марок СЧМ и А-ХМ, полученных при применении исходной технологии плавки, применяемой на АО КЗПК, удалось выявить следующие несоответствия согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008 (рисунок 1):

1) Несоответствия в длине графитовых включений

а) В исходных образцах из чугуна СЧМ длина включений графита составляет, в основном, ПГд90 (рисунок 1), что является верхним порогом по ТТМ 39-76;

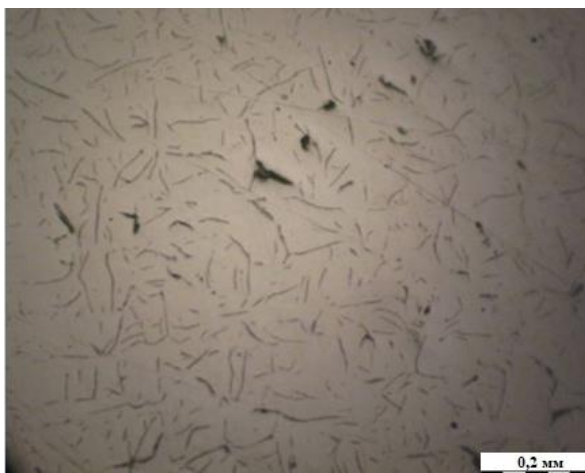


Рисунок 1. Несоответствие в длине графитовых включений в чугуне марки СЧМ согласно ТТМ 39-76 (не травлено), $\times 100$

б) В исходных образцах из чугуна А-ХМ длина включений графита составляет, в основном, ПГд180-ПГ350 (рисунок 2) при рекомендуемой по ТИ 78.008 длине ПГд45-ПГд180;

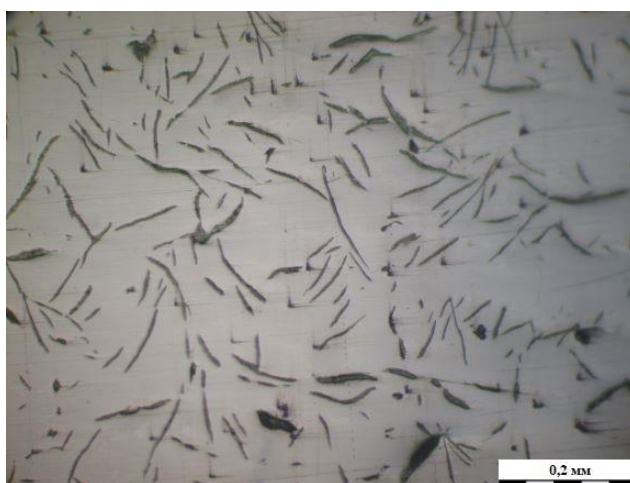


Рисунок 2. Несоответствие в длине графитовых включений в чугуне марки А-ХМ согласно ТИ 78.008 (не травлено), $\times 100$

2) Рост ячеек сетки фосфидной эвтектики от ФЭд400 до ФЭд650, что приводит к появлению сплошной фосфидной эвтектики ФЭр3, основным структурным элементом которой является легированный цементит (рисунок 3, а), также частым является присутствие феррита в составе (рисунок 3, б), что является недопустимым согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008;

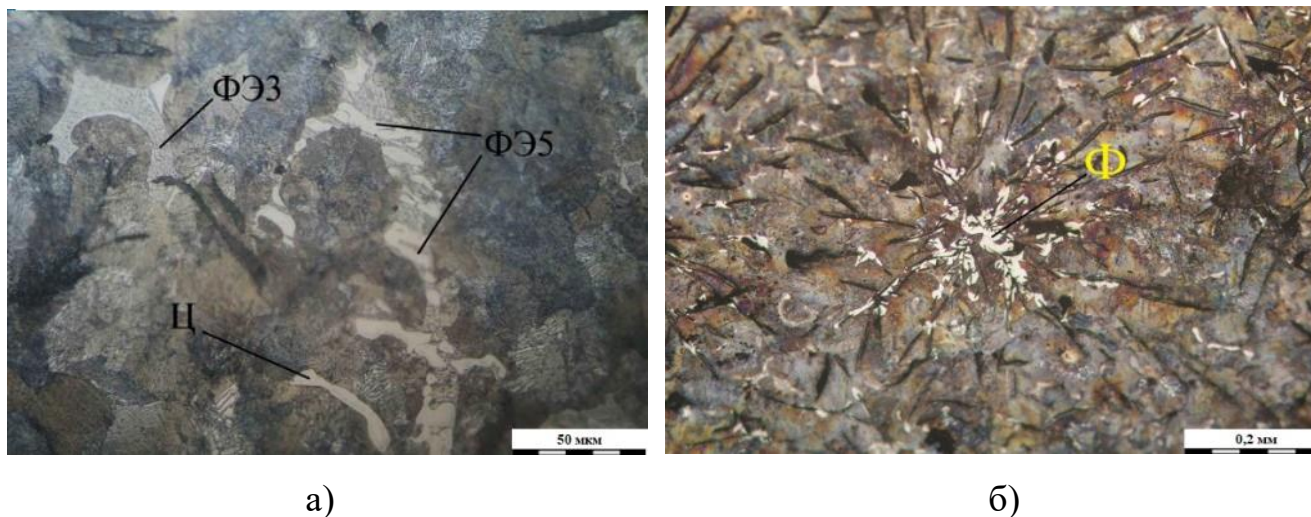


Рисунок 3. Несоответствие по структуре (травление: 4-х % спиртовой раствор азотной кислоты): а – наличие цементита в составе чугуна, $\times 400$; б – наличие феррита в составе чугуна, $\times 100$

3) Отклонения по химическому составу, которые недопустимы по ТТМ 39-76 и ТИ 78.008.

4) Показатели твердости поршневых колец, полученных при использовании исходной технологии модифицирования, не соответствуют требуемым значениям согласно ТТМ для СЧМ (241-302 НВ) и ТИ для А-ХМ (229-269 НВ), или находятся на нижней границе предела, и составляют для СЧМ 237-248 НВ, для А-ХМ – 181-219 НВ.

В результате выполнения исследовательской работы, удалось выявить основные причины, приводящие к образованию структурно-свободного цементита в масляных заготовках из чугуна марок А-ХМ и СЧМ:

- 1) Ликвационные процессы, обусловленные наличием фосфора;
- 2) Несбалансированный химический состав (возникновение легированного цементита на базе карбидообразующих элементов Cr, Mo, Mn);

3) «Наследственные» свойства шихтовых материалов. В качестве шихты используются пердедельные чугуны (вместо литейных), что повышает склонность чугуна к отбелу;

4) Отклонения в технологии модифицирования, приводящие к неравномерному распределению компонентов модификатора в объеме расплава чугуна и выборе модификаторов, ориентированных на их использование в расплавах со средним и высоким содержанием серы.

Таким образом, исследование заключается в разработке технологии модифицирования, направленной на измельчение включений графитовой фазы и улучшение механических свойств (твердости) произведенных маслотно-графитных заготовок поршневых колец. Равномерно распределенный мелкий графит приведет к сокращению размеров фосфидной эвтектики, что ускоряет процесс кристаллизации и уменьшает ликвацию карбидообразующих элементов, которая и приводила к формированию структурно-свободного цементита.

На основании изложенных данных были сформулированы следующие цель и задачи работы:

Цель работы: исследовать влияния состава модификаторов на структурообразование графитовой фазы и металлической матрицы в серых чугунах для обеспечения требуемых механических свойств, в частности твердости поршневых колец.

Задачи работы:

1. Определить термодинамическую стабильность различных комплексных химических соединений (сульфидов, оксидов, нитридов, силицидов, карбидов и других) на базе активных элементов, использованных в различных модификаторах отечественных и зарубежных производителей, которые могут вступать в роли потенциальных подложек при образовании графита в серых чугунах с пластинчатым графитом;

2. Провести экспериментальные исследования составов модификаторов с различными активными элементами на структурообразование низкосернистых чугунов, используемых при производстве поршневых колец;

3. Изучить механизм влияния процесса графитообразования на формирование структуры и свойств (твердости) легированных серых чугунов с пластинчатым графитом, применяемых при производстве поршневых колец;

4. Исследовать влияние кремния на процесс формирования графитовых включений в перлитном сером легированном чугуне.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является серый легированный чугун, предметом являются процессы структурообразования графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне.

Научная новизна заключается в следующем:

1) Выявлено, что в качестве зародышей на этапе формирования включений графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне могут выступать сложные интерметаллидные включения на основе соединения $TiCr_2$, формирующиеся из элементов модификаторов и лигатур.

Соответствует п.1 паспорта специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

2) Доказана возможность получения в чугуне марки А-ХМ градиентных структур графитовой фазы по сечению маслотной заготовки, применяемой при производстве поршневых колец, за счет изменения состава модификатора. При этом в поверхностных (наружном и внутреннем) слоях, являющихся припуском на механическую обработку, получена структура с твердостью 142-160 НВ, что обеспечивает хорошую обрабатываемость маслотной заготовки, а в сердцевине – твердость 246-258 НВ, что отвечает требованиям, предъявляемым к материалу поршневых колец.

Соответствует п.1 паспорта специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

3) Установлена закономерность между геометрическими параметрами графитовой фазы в структуре легированных серых чугунов и твердостью. Выявлено, что наилучшие показатели твердости достигаются при наименьшей длине графитовых включений в сочетании с перлитной матрицей: для СЧМ при ПГд45 – 260-280 НВ, для А-ХМ при ПГд90 – 250-265 НВ. Доказано, что для чугуна марки А-ХМ

характерной особенностью является повышение твердости с увеличением количества графитовой фазы и уменьшением степени ее дисперсности.

Соответствует п.2 и 8 паспорта специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

4) На основании исследования распределения химических компонентов сплава в структуре чугунов доказано, что в серых чугунах, полученных при использовании модификатора с концентрацией 74-75% Si, происходит гетерогенизация расплава по химическому составу (Si и C), которая наследуется конечной структурой материала поршневых колец, в отличие от модификаторов, использующих в своем составе 65-68% Si, в котором данное явление не было зафиксировано.

Соответствует п.1 паспорта специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

Практическая значимость:

1. Разработана технология поэтапного ввода модификатора в расплав, обеспечивающая более равномерное распределение компонентов в объеме чугуна и осуществлен рациональный выбор комплексного модификатора для легированных серых чугунов, которые гарантируют требуемые НТД показатели структуры (по ГОСТ 3443-87): равномерно распределенный пластинчатый графит ПГр1 с длиной включений 45-90 мкм (для СЧМ) и 90-180 мкм (для А-ХМ), перлитная металлическая матрица, дисперсностью ПД 0,5-1, фосфидная эвтектика типа ФЭ1-ФЭ3 и твердостью – 241-302 НВ. Результаты диссертационных исследований внедрены на АО «Клинцовский завод поршневых колец»;

2. Разработана технология получения градиентных структур графитовой фазы по сечению масляной заготовки в сером легированном чугуне марки А-ХМ путем изменения состава модификаторов с целью улучшения обрабатываемости заготовок при производстве поршневых колец большого диаметра.

Теоретическая значимость:

Изучены особенности распределения химических компонентов сплава в структурных составляющих и околографитовых областях, доказано, что особенности формирования микроструктуры серых чугунов обусловлено влиянием

распределения химических компонентов сплава, на которое в свою очередь оказывает воздействие процесс модифицирования чугуна. Разработана математическая модель взаимосвязи твердости со структурой графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с пунктами 1, 2, 8 паспорта специальностей научных работников по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались на международных научно-технических конференциях, в региональных научно-практических конференциях молодых исследователей и специалистов, а именно: на XIII и IX региональных научно-практических конференциях молодых исследователей и специалистов «Проведение исследования по приоритетным направлениям современной науки для создания инновационных технологий» (Брянск 2021, 2022), на 14-я международная научно-техническая конференция, посвященная 50-летию Брянской научной школы технологов-машиностроителей (г. Брянск, 5–7 октября 2022), на X, XI и XII научно-практических конференциях с международным участием «Новые горизонты» (Брянск 2023, 2024, 2025), на международных научно-технических конференциях «Наука и технологии модифицирования чугуна» (Набережные Челны 2022, 2024), на 17-й международной научно-технической конференции «Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ – 2025)» (Курск, 9 октября 2025 года), на научной конференции «Современные научные достижения. БГТУ» (Брянск 2025), на всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Машиностроительные технологические системы» (Ростов-на-Дону, апрель 2026 г.), на VII-й международной научно-практической конференции «Современные проблемы и направления развития металловедения и термической обработки металлов и сплавов» (СПМ-2026), посвященная памяти академика А.А. Байкова (Курск, 15 мая 2026 г.), на конкурсных мероприятиях для молодых ученых по естественным, техническим и гуманитарным наукам «Современные научные достижения» (Брянск 2023, 2024).

Часть работы выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, работа «Проведение фундаментальных научных исследований» в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки РФ по проекту №FZWR-2024-0003 (№ 075-00150-24-03) «Разработка технологической стратегии и теоретико-экспериментальное исследование ключевых элементов технологии аддитивного синтеза из металлической проволоки деталей 3DMP-методом и волнового термомодеформационного упрочнения синтезируемых деталей машин».

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 221 странице машинописного текста, содержит 34 таблицы, 59 рисунков и список литературы, включающий 168 наименования.

ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И МОДИФИКАТОРОВ СЕРОГО ЧУГУНА С ПЛАСТИНТАТЫМ ГРАФИТОМ

Поршневые кольца представляют собой незамкнутые кольца, изготовленные с небольшим зазором, которые сажаются в канавки на внешних поверхностях поршней двигателей. Различают два основных типа поршневых колец: компрессионные, обеспечивающие герметизацию камеры сгорания (устанавливают не более трех на один поршень) и маслосъемные, которые способствуют снятию излишков моторного масла, используемого в качестве смазки для поверхностей цилиндра, поршня и уплотнительного кольца [4]. При этом если компрессионные кольца делают сплошными, то маслосъемные имеют «ажурную» конструкцию, требовательную к качеству механической обработки. Наиболее распространенным материалом, из которого изготавливают поршневые кольца больших диаметров для компрессоров, судовых и тепловозных дизелей, дизель-генераторов и паровых молотов, является графитизированный чугун.

1.1. Общие сведения о процессах изменения структуры и свойств чугуна

Первоначально определим основные понятия и термины, используемые в работе. Модифицирование - процесс, регулирующий первичную кристаллизацию и (или) изменяющий степень дисперсности кристаллизирующихся фаз за счет введения в расплав малых количеств добавок отдельных элементов или их соединений [5].

Легирование – процесс введения в состав чугуна специальных добавок (легирующих элементов), способствующий изменению структуры и свойств полученного чугуна [6].

Микролегирование - процесс, в результате которого в расплав вводятся отдельные элементы или их соединения, содержание которых по массе не превышает 0,1%, что и является основным отличием данного процесса от обычного легирования. [5].

Серый легированный чугун, работа которого происходит в углах трения – имеет высокую чувствительность к технологическим факторам производства,

изменение этих факторов дестабилизирует структуру чугуна, а это, в свою очередь, сказывается на эксплуатационных и механических свойствах полученного изделия, в частности поршневого кольца. Наиболее существенным фактором для таких чугунов является химический состав сплава.

К деталям машин и механизмов, которые получают из данного типа чугунов, предъявляются определенные требования: умеренная твердость, высокая прочность и износостойкость, хорошая обрабатываемость. ГОСТ 3443–87 «Отливки из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры» регламентирует оптимальную структуру серых чугунов: мелкодисперсный графит + стедит (трехфазная фосфидная эвтектика) + перлит. На рисунке 4 показана оптимальная структура серого чугуна с пластинчатым графитом. Получить данную структуру серого чугуна можно двумя способами:

- 1) Оптимизируя химический состав сплава;
- 2) Применяя внепечную обработку расплава графитизирующими модификаторами. Однако большинство модификаторов обеспечивают только необходимую структуру графитовой фазы, не учитывая при этом структуру металлической матрицы, поэтому все чаще применяются комбинированные способы модифицирования с дополнительным микролегированием, для обеспечения требуемой структуры металлической матрицы - перлита, в сочетании с оптимальной структурой фосфидной эвтектики.

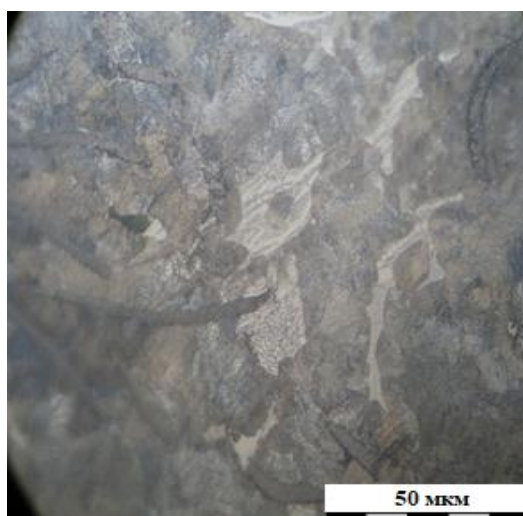


Рисунок 4. Оптимальная структура серого чугуна с пластинчатым графитом (травление: 4-х % спиртовой раствор азотной кислоты), $\times 100$

При анализе современных модификаторов, применяемых для серых чугунов, необходимо оценить влияние различных химических элементов на структуру и свойства чугуна (Таблица 1).

Таблица 1

Влияние различных химических элементов на структуру и свойства серого чугуна

Химический компонент модификатора	Влияние на структуру и свойства	Источник
1) Барий (Ba)	Усиливает образование центров графитизации графита и увеличивает продолжительность действия модификатора. Снижает тенденцию к отбелу и способствует образованию графита.	[1] с 24
2) Марганец (Mn)	Влияние марганца (0,5-1,0 %) в сером чугуне рассматривают вместе с содержанием серы (0,02-0,15). В процессе кристаллизации образуются прочные соединения: сульфид марганца или сульфиды железа, обогащенные марганцем. Сульфид марганца при кристаллизации выполняет роль центров графитизации.	[4] с 126
	Нейтрализует серу, образуя сульфид марганца. Способствует образованию перлита. При высоком содержании способствует образованию газовых пор в сочетании с высоким содержанием серы.	[1] с 25
3) Медь (Cu)	Перлитизация структуры и измельчение перлита (повышает) прочность серого чугуна, уменьшает интенсивность падения прочности и твердости с увеличением толщины стенки	[7] с 129
	Способствует образованию перлита. Повышает прочность	[1] с 24
4) Молибден (Mo)	В сером чугуне характерен в кол-ве до 0,8%, легирует и стабилизирует перлитный цементит, предотвращая его распад при медленном охлаждении отливки	[7] с 129
	Способствует образованию перлита. Повышает прочность. Может способствовать формированию усадки и образованию карбидов	[1] с 25
5) Олово (Sn)	Олово и сурьма – сильные перлитизаторы чугуна. При 0,03-0,1% повышают кол-во перлита в структуре, при повышении концентрации сверх предела приводят к охрупчиванию чугуна, ухудшению обрабатываемости.	[7] с 132
	В значительной степени способствует образованию перлита. Повышает прочность. При содержании более 0,08% увеличивает склонность чугуна к охрупчиванию.	[1] с 25
6) Ванадий (V)	В сером чугуне характерен в кол-ве до 0,8%, легирует и стабилизирует перлитный цементит, предотвращая его распад при медленном охлаждении отливки. Сильный карбидообразующий элемент значительно повышает твердость и прочность чугуна.	[7] с 129, с 132
	Измельчает включения пластинчатого графита. Существенно повышает прочность. Вызывает образование отбела.	[1] с 25
7) Титан (Ti)	Малые примеси (0,03%-0,1%) – образует карбиды и карбидонитриды титана, равномерно распределенные в матрице, включения карбидонитридов повышают износостойкость тормозных дисков и барабанов, даже при наличии феррита в составе. Титан снижает прочность чугуна - он нейтрализует (связывает) азот, повышающий прочность чугуна.	[7] с 132-133

	Нейтрализует азот в СЧ. Вызывает формирование водородной пористости в присутствии алюминия. Вызывает образование переохлажденного графита в СЧ.	[1] с 25
8) Хром (Cr)	В сером чугуна характерен в кол-ве до 0,8%, легирует и стабилизирует перлитный цементит, предотвращая его распад при медленном охлаждении отливки; уменьшает интенсивность падения прочности и твердости с увеличением толщины стенки	[7] с 131
	Повышает растворимость углерода в жидком растворе и в аустените, уменьшает кол-во графита и феррита. Содержание ограничивают до 0,25-0,45%, увеличение концентрации способствует отбелу.	[7] с 129
	Способствует образованию отбела и перлита. Повышает прочность	[1] с 25
9) Никель (Ni)	Перлитизация структуры и измельчение перлита (повышает) прочность серого чугуна, уменьшает интенсивность падения прочности и твердости с увеличением толщины стенки	[7] с 129, с 131
	В небольших количествах слабое воздействие. Графитизирующий эффект в больших количествах	[1] с 25
10) Фосфор (P)	Фосфор, как и кремний, интенсивно снижает растворимость углерода в жидком чугуна и поэтому способствует усилению графитизации при эвтектической кристаллизации. При кристаллизации чугуна фосфор ликвирует на границу эвтектического зерна, усиливая ликвацию карбидообразующих элементов. Из остаточной эвтектической жидкости, обогащенной фосфором, хромом, молибденом, марганцем, на границе эвтектических колоний кристаллизуется фосфидная эвтектика.	[7] с 128
	Повышает углеродный эквивалент. Повышает жидкотекучесть. Формирует ФЭ.	[1] с 25
11) Углерод (C)	Рассматривается углерод вместе с кремнием – эти элементы оказывают наиболее сильное влияние на структуру и свойства чугуна, способствуют графитизации и обеспечивают кристаллизацию и эктектоидное превращение чугуна по стабильной (аустенит-графит, феррит-графит) системе.	[7] с 124
12) Кремний (Si)	Кремний – ферритообразующий элемент	[7] с 16
	Кремний уменьшает растворимость графита в жидком железе, увеличивает термодинамическую активность углерода и понижает работу образования зародышей графита, так как кремний в железе является поверхностно-активным.	[8] с 60
	В состоянии предрасслоения расплава, углерод стремится обособиться в низкокремнистых макрообъемах, а кремний – в низкоуглеродистых, что стабилизирует систему, а также способствует процессу графитизации, за счет вытеснения углерода из высококремнистого раствора в виде неравновесного графита.	[9] с 5
	Способствует графитизации, снижает отбел, стабилизирует феррит, повышает литейные свойства.	[1] с 25
13) Азот (N)	Содержание в чугуна 0,005-0,013%. Увеличение содержания азота на 0,001% приводит к увеличению предела прочности на 6-8Мпа, НВ-30-40., свыше 0,012% - опасность образования ситовидной пористости.	[7] с 133

	Способствует образованию перлита. Повышает прочность. Высокое содержание приводит к образованию трещин в толстых сечениях	
14) Алюминий (Al)	Оказывает сильное графитизирующее действие. Присадки к серому чугуна (0,1-0,2%) способствуют резкому снижению отбела в отливках, но одновременно увеличивают опасность образования в них газовой пористости и создает неравномерное распределение включений графита в микрообъемах	[8] с 64
	Сильный стабилизатор графита, при содержании выше 0,005% способствует образованию водородных газовых пор. Нейтрализует азот	[1] с 24
15) Кальций (Ca)	Дефосфоратор и десульфуратор - практически нерастворим в твердом и жидком железе. Кальций способствует зарождению графитовой фазы при первичной кристаллизации чугуна.	[8] с 73-74
	Снижает тенденцию чугуна к отбелу и способствует образованию графита.	[1] с 24
16) Церий (Ce)	Церий принадлежит к числу активных раскислителей и десульфаторов. Присадки церия до 0,6% - оказывают графитизирующее действие, выше 0,6% повышают склонность чугуна к отбелу.	[8] с 79
	Как правило, не используется в сером чугуна. Стабилизатор карбидов из-за сегрегации (неравномерное распределение карбидов)	[1] с 24
17) Стронций (Sr)	Способствует формированию графита в СЧ и ВЧ. Значительно снижает отбел в СЧ.	[1] с 25
Вредные примеси	Свинец, мышьяк – способствуют образованию «вымышленного» «видманштеттова» графита, резко снижающего прочность чугуна	[7] с 134

Особое внимание следует уделить тем химическим компонентам модификатора, которые способствуют графитизации чугуна, таким как Ba, Ce, Sr и др. Соединения на их основе могут образоваться в чугуна и служить в качестве потенциальной подложки для зарождающейся фазы, согласно принципу структурного (ориентационного) и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

1.2. Основные способы модифицирования чугуна.

Процесс модифицирования чугуна чаще всего осуществляют следующими способами:

1. Сэндвич-процесс [10-13]. Данный процесс осуществляется следующим образом (рисунок 5): на дно ковша в специальный карман (углубление в донной части ковша) размещают лигатуру (чаще всего Fe-Si-Mg лигатуры), далее пригружают модификатор небольшим слоем чугунной или стальной стружки. После чего

подают в ковш разогретый до определенной температуры расплав чугуна равномерной струей. Навеска модификатора задерживает начало реакции и охлаждает металл непосредственно перед ее началом, что способствует высокому усвоению магния в чугуне около 60%.



Рисунок 5. Технологическая схема «сэндвич-процесса» [12]

2. Заливка сверху [14]. Данный процесс осуществляется следующим образом: на дно ковша укладывается слой модификатора, далее в ковш подается непрерывной струей расплавленный чугун, происходит реакция чугуна с модификатором. Технологическая схема данного процесса показана на рисунке 6.

Если сравнивать 2 процесса, заливка сверху имеет следующие преимущества над сэндвич-процессом: низкая трудоемкость, малые затраты, которые связаны с обработкой расплава в ковше легкой лигатурой. Однако данными процессами тяжело обеспечить устойчивость технологического процесса модифицирования чугуна в открытых ковшах различной конфигурации, поэтому все чаще применяются другие более усовершенствованные способы модифицирования, например, ковш с крышкой.



Рисунок 6. Технологическая схема «заливки сверху» [14]

3. Ковш с крышкой [14]. Технологическая схема данного процесса показана на рисунке 7. Принципиальное отличие данного способа модифицирования состоит в том, что расплавленный чугун заливается через отверстие в крышке ковша, что обеспечивает спокойное и равномерное его заполнение, в результате чего происходят меньшие потери магния при его окислении. Степень усвоения магния при применении способа модифицирования «ковш с крышкой» достигает 75%, что на 15% больше, чем при сэндвич-процессе. Таким образом, данный метод чаще всего применяется при производстве высокопрочного чугуна.



Рисунок 7. Технологическая схема «ковш с крышкой» [14]

В настоящее время данный способ модифицирования чугуна был еще более усовершенствован, вследствие чего появились следующие модификации данного способа: «Ковш с фиксированной крышкой», «Чайниковый ковш», «Ковш со съемной крышкой».

Существуют также и менее известные способы модифицирования, например, получение чугуна с применением модифицирующей диспергированной смеси (МДС-процесс) [15]. Технология данного процесса модифицирования очень похожа на сэндвич-процесс, однако главное отличие данного процесса заключается в правильной подготовке модификатора. Модификатор для МДС-процесса имеет определенный фракционный состав, который удерживает модификатор на дне ковша от момента подачи расплава, до окончания реакции в нем, что способствует лучшему усвоению модификатора по сравнению с сэндвич-процессом.

Еще одной разновидностью сэндвич-процесса, является применение авторами [11] так называемой «чипс-лигатуры». «Чипс-лигатура» представляет собой модификатор, который подается на дно ковша в форме тонких лент, основу данного модификатора составляет ферросилиций с различными добавками. Из-за малой толщины лент происходит быстрый прогрев модификатора и его равномерное растворение в расплаве чугуна. Таким образом, обеспечивается наиболее полное усвоение магния, при этом длительность пироэффекта снижается в 2 раза по сравнению с сэндвич-процессом. Также данные авторы значительно повышают качество полученного чугуна за счет добавления в «чипс-лигатуру» нанодисперсного порошка оксида иттрия, что обеспечивает высокие механические свойства расплава за счет стабилизации графитовой фазы.

Особый интерес вызывает один из новых способов модифицирования чугуна – ультрадисперсное модифицирование (УДМ). Применение УДМ рассматривают Ф.И. Рудницкий и С.А. Куликов [16]. Данный процесс принципиально отличается от приведенных выше тем, что модифицирующие компоненты измельчаются до ультрадисперсного состояния 10-100 нм, сам же процесс модифицирования идет по обычной схеме: в ковш предварительно укладываются модифицирующие компоненты в количестве 1%, 2,5% и 5% от массы расплава, далее равномерной струей в

ковш подается предварительно расплавленный чугун, происходит процесс растворения УДМ в расплаве чугуна. Результатом данного модифицирования служат хорошие показатели по твердости 197 – 207 НВ. Метод модифицирования чугуна ультрадисперсными добавками обладает хорошими перспективами, однако требует дополнительных доработок: необходимо детально проработать технологические аспекты применения данного метода, а именно морфологию, состав и способ ввода ультрадисперсных компонентов.

1.3. Классификация модификаторов

Рассмотрением проблемы классификации модификаторов занимались многие авторы: Н.Н. Сирота, Ю.А. Нехендзи, В.А. Ефимов, Г.Ф. Баландин, Ю.Я. Скока, Г.С. Ершов, В.А. Черняков и многие другие. Подробно данная проблема рассматривается в книге Я.Е. Гольдштейна и В.Г. Мизина [17] и в статье Никитина В.И. и Никитина К. В. [18].

Рассмотрим наиболее распространенные классификации модификаторов:

1) По механизму влияния на процесс кристаллизации (предложена Н.Н. Сиротой) [17]:

А) Твердые посторонние включения, которые находятся в высокодисперсном состоянии, в различных подложках и затравках. Механизм их воздействия:

1. Повышают свободную энергию окружающих слоев исходной фазы, за счёт воздействия на поверхности границ раздела, что ведет к возникновению и росту зародышей новой фазы;

2. Служат готовыми центрами кристаллизации (зарождающаяся фаза может быть как стабильной, так и метастабильной);

3. Служат центрами кристаллизации, а также способствуют изменению окружающих слоев исходной фазы;

4. Способствуют или препятствуют образованию новой фазы, за счёт изменения состава окружающих слоев исходной фазы.

Б) Модификаторы, которые входят в состав твердых растворов. Их слияние на процесс кристаллизации происходит за счёт изменения состава границ раздела

фаз, а также участков исходной фазы, на которой значение удельной свободной энергии повышено. Механизм их воздействия:

1. Адсорбция на поверхности раздела с посторонними включениями (меняется состав, поверхностная энергия, ориентационное соответствие);
2. Адсорбция на поверхности растущих кристаллов новой фазы (замедляют рост кристаллов);
3. Образование на поверхности раздела фаз химических соединений;
4. Образование химических соединений, которые служат центрами кристаллизации новой фазы.

В) Модификаторы, создающие неоднородность физического строения и состояния исходной фазы. Механизм их воздействия - обеспечивают образование и рост центров кристаллизации новой фазы.

Г) Автомодифицирование. Основано на кристаллографическом сродстве исходной и возникающих фаз (образование центров кристаллизации подобно возникновению двумерных зародышей).

2) По принципу действия на зародышеобразование (предложена П.А. Ребиндером) [19]:

А) Модификаторы, которые образуют в расплаве высокодисперсную взвесь частиц, которые выступают в качестве потенциальных подложек для зарождающейся фазы (I группа);

Б) Модификаторы, влияющие на рост новой фазы, за счет адсорбции на границах возникающих кристаллов, замедляющие их рост (II группа).

При рассмотрении классификации, предложенной П.А. Ребиндером, следует учесть, что потенциальной подложкой для зародышеобразования новой фазы служит не каждое включение, которое возникает в расплаве. Должно быть соблюдено 2 основных условия:

1) Кристаллическая решетка должна быть схожа с типом решетки зарождающейся фазы (принцип, сформулированный П.Д. Данковым) [20, 21];

2) Расположение атомов на соприкасающихся гранях старой и новой фаз должно быть максимально схоже (принцип, сформулированный С.Т. Конобеевским) [22].

В отечественной литературе, в настоящее время, принцип носит название структурного (ориентационного) и размерного соответствия Данкова-Конобеевского. Его используют при описании как процессов затвердевания, так и фазовых процессов, протекающих в твердом теле [22]. В зарубежной литературе данный принцип носит название модели Брамфитта, которую активно продвигал Т. Скаланд [2, 3, 23, 24].

Аналогично с П.А. Ребиндером, модификаторы на 2 группы: 1) Взвеси; 2) Поверхностно-активные вещества делят В.Д. Кузнецов, Л.Л. Кунин, М.В. Чухров, Г.С. Ершов, И.В. Гаврилин, а другие авторы (Ю.А. Нехендзи, Й. Пржибыл), наоборот к первой группе относит Поверхностно-активные вещества, а ко второй взвеси. Наиболее подробно данный вопрос рассмотрен в статье Никитина В.И. и Никитина К. В. «О классификации модификаторов для получения литейных и деформируемых сплавов» [18].

1.4. Анализ современного состояния рынка модификаторов, применяемых для производства чугуна в нашей стране

Рынок модификаторов чугуна в России очень разнообразен, однако не каждый из модификаторов способен обеспечить требуемые характеристики произведенного чугуна, поэтому проблема подбора правильных компонентов модификатора становится все более актуальной в наше время. Разберем различные виды модификаторов, применяемых в данный момент в нашей стране при производстве чугуна:

Наибольшее распространение при производстве чугунов получили модификаторы на основе ферросилиция [25, 26, 27]. Производится различных марок ФС20, ФС35, ФС45, ФС65, ФС75, ФС90, ФС92, в зависимости от содержания кремния от 20% до 92%, также в их состав входят различного рода добавки С, S, P, Al, Mn, Cr, Ca, которые выполняют роль усиления модифицирующего эффекта. В свою

очередь кремний способствует формированию ферритной структуры в чугуне. Присутствие феррита в структуре чугуна понижает его прочность и оказывает негативное воздействие на его износостойкость, что является недопустимым для некоторых видов чугунов, в частности для антифрикционных.

Чаще всего модификаторы на основе ферросилиция, применяются в виде готовых лигатур, которые предварительно измельчаются, либо используются в виде небольших кубиков. Данный вопрос рассматривается рядом авторов [28, 29, 30 и др.]. В общем случае процесс модифицирования литыми лигатурами производится следующим образом: на дно ковша укладывается литая лигатура, далее в ковш подается интенсивной струей чугун, в результате проходящей реакции лигатура растворяется в расплаве.

Особый интерес вызывают работы авторов [30-35], которые занимаются получением модификаторов для производства износостойких чугунов. Для данного типа чугунов ГОСТом предъявляются определенные требования, а именно высокая прочность и износостойкость. Достигаются такие за счет добавления в состав модификатора хрома, который при взаимодействии с расплавом чугуна создает карбиды с железом, обеспечивающие чугуну высокую износостойкость. Рассмотрим данный тип модификаторов подробнее.

В.А. Алов, О.М. Епархин, А.Н. Попков, М.И. Карпенко, В.М. Карпенко [36] оценивали возможность улучшения структуры и механических свойств комплексно-легированных чугунов за счет варьирования составом модифицирующих компонентов. Состав исследуемых модифицирующих компонентов, следующий: $C = 2,5-3,5\%$, $Si = 0,7-2,5\%$, $Mn = 0,4-7\%$, $Cr = 0,06-22\%$, и $0,5-3,5\%$ других легирующих карбидо- и нитридообразующих элементов. Проведя необходимое количество опытов за счет варьирования составом модифицирующих компонентов авторам удалось получить следующие итоги: наибольшая прочность (60-65 HRC) и износостойкость достигается при содержании в составе модификатора хрома=12-16% и молибдена порядка 2,5%. В свою очередь М.А. Фесенко, И.В. Лукьяненко, А.Н. Фесенко, В.А. Косячков, Е.В. Фесенко [35] для получения износостойких чугунов используют модификаторы с большим содержанием хрома в составе (порядка 20-

30%). В результате опытных экспериментов также удастся получить высокие показатели твердости и износостойкости чугуна

Получением модификаторов для износостойких хромоникелевых чугунов занимались Н.С. Гушин, А. А. Тахиров, Н.Ф. Нуралиев [30]. Им удалось подобрать оптимальный состав модификатора. Который можно использовать для различных марок хромоникелевых чугунов. Состав модификатора, следующий: С = 3,26%; Si = 2,20%; Mn = 0,54%; Ni = 5,50%; Cr = 7,50%; Mg = 0,032%; остальное - Fe. Использовали этот модификатор для получения следующих марок чугуна: ЧХ8Н4Ш и ЧХ8Н4ФШ (дополнительно микролегировали V = 0,52%, Ti = 0,03% и B = 0,01%). Анализируя полученные авторами результаты, можно сделать выводы: при использовании данного рода модификатора возможно получение хромоникелевых чугунов, обладающих необходимыми требованиями по прочности и износостойкости, однако наилучшие характеристики удалось получить при помощи дополнительного микролегирования расплава ванадием, титаном и бором. В свою очередь, данные авторы [31] совместно с В.Н. Куликовым, предлагают использование подобной технологии, варьируя составом модифицирующих компонентов. Изменения коснулись концентрации следующих элементов: Mn = 0,3-0,4%, Ni = 4-5%, V = 0,5-0,7%. За счет этого удалось обеспечить больший процент образования карбидов, тем самым улучшить износостойкость.

Необходимо отметить работу А.В. Гебеца, А.В.Сухова, Г.А.Филиппова [37], в качестве модификатора для производства износостойких чугунов они использовали модификаторы серии Z-GRAPH с дополнительными добавками в расплав легирующих элементов – молибдена (0,6 - 0,9%) и никеля (0,5 - 0,8%). В результате данного модифицирования удастся получить перлитную или ферритно-перлитную структуру металлической матрицы, распределение включений графита – равномерное, форма графитовых включений – завихренная или гнездообразная. Полученный чугун (ЧМН35Н) удовлетворяет всем требованиям, необходимым для износостойких чугунов, а именно обладает пределом прочности более 350 Мпа и твердостью в пределах 250-300НВ. Подобную работу проводили Е.И. Марукович, В.М. Ильющенко, В.А. Пумпур, В.М. Андриенко, П.Ю. Дувалов [34], база модификатора

использовалась подобно [30,37] с применением дополнительных легирующих элементов (Ni, Mo, Mn) в различных количествах. Концентрации легирующих элементов были следующие: никель – 0,33%, 0,55%, 0,71%; молибден – 0,36%, 0,45%, 0,75%, 0,9%; марганец – 0,32%, 0,59%, 1,03%, 1,43%. Проведя более 70 опытов на чугуна марки ИЧХ18ВМ, изменяя при этом концентрацию легирующих элементов в составе модификатора, авторам удалось установить следующие закономерности:

- легирование расплава чугуна никелем в пределах от 0,3 до 0,5 % приводит к значительным улучшениям механических свойств произведенного чугуна (однако необходимо проводить дополнительную термообработку – закалку);

- при добавлении в состав модификатора молибдена в пределах от 0,1 до 0,3 %, также улучшает механические свойства чугуна, однако в данном случае также не обойтись без дополнительной термообработки, закалки с последующим отпуском (удалось установить, что применение отпуска улучшает прочность на изгиб и твердость);

- добавление марганца в состав модификатора в пределах от 1 до 1,2% также повышает твердость и микротвердость хромистого чугуна при наличии последующей термической обработки- закалки.

Используемые в данных исследованиях модификаторы с добавками дополнительных легирующих элементов способствуют получению износостойкого чугуна, удовлетворяющего всем требованиям, однако процесс модифицирования в случае [34], не обеспечивает необходимые показатели без дополнительной термообработки, что значительно увеличивает денежные и временные затраты, нежели при использовании модификаторов, предложенных авторами [37].

Большое внимание при производстве модификаторов для различных видов чугунов уделяется использованию в их составе в качестве легирующей или микролегирующей добавки меди, которая в общем случае способствует графитизации и перлитизации структуры. Медь в составе модификаторов для чугуна используют многие авторы [38-41]. При этом в случае [40] обработку чугуна производили в печи, вводя в расплав чугуна стружку катодной меди 5% по массе, в результате данной обработки удается снизить долю феррита в составе чугуна в пользу перлита,

тем самым увеличить прочность (свыше чем на 50НВ) и износостойкость чугуна. В свою очередь Д.А. Болдырев производил модифицирование в ковше серого чугуна с пластинчатым графитом марки Gh190, используемого на заводе «АВТОВАЗ» [38]. В качестве дополнительных микролегирующих добавок автором вводились в состав расплавленного чугуна медь 0,4-0,5% и олово 0,1-0,11%, за счет ввода в расплавленный чугун дополнительных микролегирующих компонентов (титана и олова) удалось получить стабильную перлитную структуру металлической матрицы чугуна, обеспечивающую необходимые показатели по твердости и износостойкости полученного серого чугуна. Касаясь темы комбинированных способов модифицирования с дополнительным микролегированием хотелось бы обратить внимание на следующую работу [42]. В качестве дополнительной микролегирующей добавки автор использует титан в пределах от 0,017 до 0,044 %, в результате добавления титана в качестве микролегирующего компонента удается получить перлитную структуру металлической матрицы, обладающую высокими механическими свойствами. При этом оценивалась и возможность применения титана не в качестве микролегирующей добавки, а в качестве легирующего компонента в составе модификатора (с содержанием титана более 0,5%), благодаря такому исследованию удалось улучшить эксплуатационные характеристики полученного чугуна.

Отдельно хотелось бы отметить возможность использования в составе модификаторов щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных металлов (РЗМ).

Изучением данного вопроса занимается ряд авторов [43-45]. Д.А. Болдырев, С.В. Иванов, Л.И. Попова, С.В. Давыдов, А.Г. Панов оценивают возможность применения щелочноземельных металлов в качестве добавок в модификаторы для производства серого чугуна [43]. В качестве основы применяется модификатор на основе ферросилиция марок ФС65 и ФС75, с дополнительным вводом в состав небольшого количества щелочноземельных металлов – кальция, стронция и бария. Концентрация ЩЗМ в составе, следующая: Са до 3%, Sr до 1%, Ва до 3%. В результате применения данного комплекса модифицирующих компонентов – основы из ферросилиция с добавлением ЩЗМ удалось достичь равномерное распределение графитовых включений, с прямолинейной формой графита.

Возможность применения редкоземельных металлов подробно рассматривается в работах авторов [44-45]. В.М. Григорьев, Я.В. Жатченко используют в качестве дополнительных добавки в модификатор используют цирконий (Zr). Содержание циркония составляет от 0,15 до 0,2 %, за счет такого использования РЗМ удастся повысить эксплуатационные характеристики полученного чугуна примерно на 30%, обусловлено это измельчением графитовых включений и получении в металлической матрице структуры перлита (до 92-96%). Данную тему развивают Э.Х. Ри, Х. Ри, М.А. Калаушин, С.Н. Химухин, А.В. Гончаров, однако в качестве дополнительных добавок они используют церий (Ce), лантан (La) и иттрий (Y). Содержание редкоземельных элементов составляет: Ce = 7 – 10 %, La = 3,5 – 5, Y = 15-20%. В результате использования данных добавок удастся получить высокие механические свойства произведенного чугуна.

При использовании в составе модификатора дополнительных добавок щелочноземельных или редкоземельных металлов удастся получить высокие механические характеристики чугуна (высокая твердость и износостойкость), за счет получения в структуре механической матрицы перлита, однако массовое применение данного рода модификаторов затруднено из-за редкости и высокой стоимости его компонентов, в частности редкоземельных металлов.

Анализируя современный рынок модификаторов следует обратить внимание на использование модификаторов для серых чугунов отечественных компаний ООО «НПП Технология» и ОАО НИИМ ООО «СфероЛит», к ним относятся следующие серии SIBAR (подробно рассмотренная В.В. Андреевым в работе [46]), Si-extra, Z-GRAPH, INOCSIL, ЛитоГраф, данные модификаторы производятся на основе ферросилиция с добавками различных активных элементов, таких как Ba, Zr, Sr, Ca, РЗМ.

Рассматривая детально модификаторы, используемые при производстве чугунов, следует также обратить отдельное внимание на некоторые патенты в данной области:

- 1) Патент РФ № 2 101 379. Авторы данного изобретения берут за основу антифрикционный чугун, приближенный по составу к марке АЧС 1, отличающийся

относительно большим содержанием кремния 1,5-2,5% (в АЧС - 1,3-2%), а также наличием в составе следующих компонентов: хром (0,26-1,6%), алюминий 0,05-0,2%), кальций (0,005-0,02), титан (0,1-0,2). Помимо микролегирования алюминием, кальцием и титаном, авторы также добавляют небольшое количество олова (0,005-0,06%), что способствует стабилизации твердости и снижению коэффициента трения. Применение данного чугуна возможно для определенных узлов трения, однако из-за показателей твердости (229 НВ максимально) применение ограничено.

2) Патент РФ № 2155819. Авторы данного патента рассматривают различные комбинации модифицирующих компонентов, которые применяют для получения низкосернистого антифрикционного серого чугуна. Дуглас Уайт, Дэвид Батлер и Кристофер Экоб (компания Elkem ASA) рассматривают 2 основных состава модификатора: а) основа – кремний (40-80%), с дополнительными добавками различных редкоземельных элементов (1-4 %), стронция (0,5-1,5%), кальция (< 1,5), алюминия (< 2); б) основа – кремний (70-75%), с дополнительными добавками различных редкоземельных элементов (1,5-2,5 %), стронция (0,7-1%), кальция (< 0,5), алюминия (< 0,5). Согласно результатам опытных плавок, проведенных авторами, данные модификаторы обеспечивают стабильность структуры низкосернистого серого чугуна, и до определенного времени данные модификаторы широко применялись в производстве. Однако главной проблемой, ограничивающей их применение является патентные права, принадлежащие норвежской компании Elkem ASA.

1.5. Применение иностранных модификаторов при производстве чугуна

Особое внимание следует уделить применению в процессах модифицирования чугуна иностранных модификаторов:

1. Серия Hibasal (Индия).

Применение данного типа модификаторов рассматривали О.С. Комаров, Е.В. Розенберг, К.Э. Барановский [47]. Модификатор вводится в ковш в количестве 0,2%, в качестве дополнительной добавки использовали бериллий 0,04%. Данного рода модифицирование способствует устранению отбела в серых чугунах.

2. ASK Chemical (Германия) [25]:

а) SB 5 – используется данный тип модификаторов для производства серого чугуна и высокопрочного чугуна, основу составляет ферросилиция, с дополнительными добавками бария (Ba), алюминия (Al), кальция (Ca), зернистостью от 0,2 до 0,8 мм. Типичный состав данных модификаторов указан в таблице 2.

б) VL 63 (M) – используется данный тип модификаторов для производства высокопрочного чугуна. Основу составляет Fe-Si-Mg-Ca, зернистостью от 5 до 30 мм. Отличительная особенность – низкое содержание магния. Типичный состав данных модификаторов указан в таблице 2.

Таблица 2

Состав немецких модификаторов компании ASK Chemical

Химический элемент	Марка модификатора	Si	Mg	Ca	Ba	Al	PЗМ	Fe
Содержание, %	SB 5	64-70	-	1	2	1,5	-	25,5-31,5
	VL 63 (M)	45	5,5-6,3	2	-	-	0,7	46-46,8

3. Affilips Moster Alloys (Голландия) [25] - данная компания выпускает в основном модификаторы на основе медь - магний и никель – магний. Типичный состав данных модификаторов указан в таблице 3. Используется данный тип модификаторов для производства серых чугунов.

Таблица 3

Типичный состав голландских модификаторов компании Affilips Moster Alloys

Химический элемент	Содержание, %
Cu	85,65
Mg	15
Pb	0,05
Se	0,05
Fe	0,10
Ni	0,05
Si	0,10

4. Кусака (Япония) [25] – используется данный тип модификаторов для производства высокопрочного чугуна, вводится в качестве лигатур, предварительно измельченный до определенной фракции. Отличительная особенность – высокое содержание кремния и магния. Типичный состав данных модификаторов указан в таблице 4.

5. Elkem ASA (Норвегия) [1] – одна из самых распространенных иностранных компаний по производству модификаторов для различных типов чугунов. Основные модификаторы данной компании: Barinoc Inoculant, Superseed Extra, Alinoc inoculant, Foundrisil inoculant, Reseed inoculant, SMZ inoculant, а также отдельная серия модификаторов Elmag. Типичный состав и возможность применения модификаторов компании Elkem ASA для различных марок чугуна указана в таблице 4.

Таблица 4

Типичный состав различных марок иностранных модификаторов, применяемых в нашей стране при производстве чугуна

Химический состав, %								
Si	Ca	Ba	Sr	Zr	Ce	Mn	Al	PЗМ
Кусака								
42-47	1-2	-	-	-	-	-	-	1-3
40-45	3-4	-	-	-	-	-	-	4-5
55-60	3-4	-	-	-	-	-	-	7-8
Barinoc Inoculant								
75	1,5	2,5	-	-	-	-	1,5	-
Superseed Extra								
73-78	0,1	-	0,6-1	1-1,5	-	-	0,5	-
Alinoc inoculant								
70-75	0,5-1,5	-	-	-	-	-	3,5-4,5	-
Foundrisil inoculant								
73-75	0,75-1,25	0,75-1,25	-	-	-	-	0,75-1,25	-
Reseed inoculant								
70-76	0,75-1,25	-	-	-	1,5-2	-	0,75-1,25	-
SMZ inoculant								
62-69	0,6-1,9	0,3-0,7	-	3-5	-	2,8-4,5	0,55-1,3	-
Elmag								
44-48	0,75-1,25	-	-	-	-	-	1,5	1-1,4
44-48	0,5-1	-	-	-	-	-	1	0,4-0,6

44-48	2,5-3,5	-	-	-	-	-	1	0,8-1,2
Incoloy 63								
60-65	1,5-3	4-6	-	-	-	7-12	1,5-3	-

Основные исследования данной компании связаны с именем Торбьёрна Скаланда [1-3, 23-24, 48]. Он исследовал серые и высокопрочные чугуны, а именно процессы, связанные с модифицированием чугунов: графитизация, вторичная графитизация, методы модифицирования и модифицирующие элементы; изучал механизмы зарождения графитовых включений (влияние различных элементов на процесс зарождения графитовых включений; оценивал роль алюминия на структуру и свойства серого чугуна его склонность к отбелу) и многое другое.

1.6. Цели и задачи работы

Проанализировав различные российские и зарубежные источники, касающиеся проблем модифицирования чугунов, можно судить о следующем: мировой рынок модификаторов на данный момент очень велик. Он предлагает различные составы модификаторов для получения чугунов с определенными свойствами, однако преобладающее число марок модификаторов изготавливаются на базе ферросилиция с повышенным содержанием кремния, за счет чего повышается склонность к ферритизации структуры металлической матрицы чугуна, которая обладает пониженной твердостью и износостойкостью, конечно же данные модификаторы нашли свое применение в производстве, однако наличие в структуре феррита ограничивает их использование для производства маслостойких заготовок из легированных чугунов, необходимой особенностью которых является высокая прочность и износостойкость, обусловленная наличием в структуре перлитной металлической матрицы.

На данный момент, существует ряд модификаторов, способных обеспечить перлитную структуру металлической матрицы, однако в составе этих модификаторов преобладают редкие щелочные и щелочноземельные металлы: церий, цирконий, лантан, стронций, барий. Такие металлы являются дорогими и дефицитными в нашей стране, что существенно ограничивает применение модификаторов на их

основе в массовом производстве чугуна, в свою очередь это делает проблему получения модификаторов для чугуна с заданными свойствами наиболее актуальной.

Цель работы: Исследовать влияния состава модификаторов на структурообразование графитовой фазы и металлической матрицы в серых чугунах для обеспечения требуемых механических свойств, в частности твердости поршневых колец.

Задачи работы:

1. Определить термодинамическую стабильность различных комплексных химических соединений (сульфидов, оксидов, нитридов, силицидов, карбидов и других) на базе активных элементов, использованных в различных модификаторах отечественных и зарубежных производителей, которые могут вступать в роли потенциальных подложек при образовании графита в серых чугунах с пластинчатым графитом;

2. Провести экспериментальные исследования составов модификаторов с различными активными элементами на структурообразование низкосернистых чугунов, используемых при производстве поршневых колец;

3. Изучить механизм влияния процесса графитообразования на формирование структуры и свойств (твердости) легированных серых чугунов с пластинчатым графитом, применяемых при производстве поршневых колец;

4. Исследовать влияние кремния на процесс формирования графитовых включений в перлитном сером легированном чугуне.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Основные требования, предъявляемые к поршневым кольцам, изготовленным из чугунов марок СЧМ и А-ХМ согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008

Экспериментальные работы проводились на промышленной площадке АО КЗПК на двух основных марках серого низкосернистого чугуна СЧМ и А-ХМ. Данные серые чугуны регламентируются согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008. Все необходимые параметры по структуре и свойствам указаны в таблицах №5, 6, 7.

Таблица 5.

Химический состав чугунов марок СЧМ и А-ХМ согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008 (соответственно)

Марка чугуна	Химический состав, %							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
СЧМ	2,9-3,2	1,5-1,8	1,2-1,5	0,3-0,6	≤ 0,12	0,2-0,4	-	0,3-0,6
А-ХМ	3,0-3,3	1,9-2,4	0,6-1,0	0,25-0,4	≤ 0,10	0,5-0,7	0,5-0,8	-
Допускаемые отклонения по элементам в %								
СЧМ и А-ХМ	±0,10	+0,15 -0,10	+0,20	-	-	+0,10	-	+0,30

Допускаются отклонения по химическому составу в пределах, указанных в таблице 5.

Таблица 6.

Механические свойства чугунов марок СЧМ и А-ХМ согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008 (соответственно)

Марка чугуна	Механическое свойство				
	Твердость по Бринеллю		Твердость по Роквеллу	Предел прочности при растяжении Н/мм ² (кгс/мм ²) не менее	Предел прочности при изгибе Н/мм ² (кгс/мм ²) не менее
	HB	dш=5 мм	HRB	σ_B	$\sigma_{изг}$
СЧМ	241-302	1,95-1,75	97,5-104	Не определяется	539(55)
А-ХМ	229-269		98-100	Не определяется	

Твердость маслот и колец из чугуна Марок СЧМ и А-ХМ контролируется методом определения твердости по Бринеллю (нагрузка $P = 750$ кгс, $d_{ш} = 5$ мм, $t=10$ сек), по Роквеллу (нагрузка $P = 100$ кгс, стальной шарик, шкала В). Твердость должна быть в пределах, указанных в таблице 6.

Требования к микроструктуре маслот, изготовленных из чугуна марки СЧМ (по ТТМ 39-76) и для марки А-ХМ (по ТИ 78.008), представлены в таблице 7.

Таблица 7

Требования по микроструктуре чугунов марок СЧМ и А-ХМ согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008

Марка чугуна	Металлическая матрица - перлит		Графитовая фаза				Фосфидная эвтектика			Структурно-свободный цементит
	Площадь	Дисперсность	Площадь	Длина	Распределение	Форма	Площадь	Строение	Распределение	
СЧМ	П	Пд0,3 Пд0,5 Пд1,0	ПГ6 ПГ10	ПГд45 ПГд90	ПГр1 ПГр7	ПГф1 ПГф2	ФЭп2000 ФЭп6000	ФЭ1- ФЭ3	ФЭр1 ФЭр2	Недопустим
А-ХМ	П	Пд0,3 Пд0,5 Пд1,0	ПГ6 ПГ10	ПГд45 ПГд90 ПГд180	ПГр1 ПГр7	ПГф1 ПГф2	ФЭп2000 ФЭп6000	ФЭ1- ФЭ5	ФЭр1 ФЭр2	

Серые чугуны марок СЧМ и А-ХМ, работа которых связана с узлами трения, является структурами с низкой стабильностью, за счет легирования сильными карбидообразующими элементами такими как Cr, Ni, Mo высока вероятность образования структурно-свободного цементита, что в значительной мере повышает твердость поршневых колец выше допустимых пределов. Также немаловажным является соблюдение химического состава по графитизирующим компонентам, таким как Si и C, несоблюдение концентрации которых приводит к образованию феррита, который значительно понижает твердость поршневых колец, поэтому соблюдение требований ТТМ 39-76 и ТИ 78.008 (таблицы 5, 6, 7) по химическому составу, механическим свойствам и микроструктуре является особенно важным.

2.2. Технологический процесс получения маслотных заготовок поршневых колец

Поршневые кольца изготавливают из маслотных заготовок, которые получают литьем в песчано-глинистые формы (ПГФ). Технологический процесс производства маслотных заготовок состоит из следующих стадий:

1. Плавка.

В качестве плавильного агрегата используются индукционные печи марок ИЧТ - 0,6 для чугунов марки СЧМ и ИЧТ-1 для А-ХМ.

Типичная конструкция данной печи показана на рисунке 8. ИЧТ работают по принципу трансформаторной передачи энергии от первичной катушки к вторичной. Первичной обмоткой служит индуктор, через который проходит переменный электрический ток, электрическая энергия которого преобразуется в электромагнитную, которая во вторичной обмотке (расплавляемый металл, загруженный в тигель и помещенный внутрь индуктора) снова переходит в электрическую, а далее в тепловую [50].



Рисунок 8. Типичная конструкция индукционной печи типа ИЧТ

В качестве шихтовых материалов на производстве используются передельные десульфурированные чугуны и стальная обрезь (СтЗ). Данный выбор шихты обусловлен экономической выгодой (ее можно одновременно использовать как для серых, так и для высокопрочных чугунов). При переплавном процессе удастся получить концентрацию серы ниже 0,02%. Подробный состав исходных шихтовых материалов приведен ниже.

Для получения чугуна марки СЧМ применяются следующие шихтовые материалы:

- чугуны пердедельные марок ПБК-НК, ПБК-ПН ТУ 14-127-295-98, ТУ 14-127-288-98 с содержанием углерода 4.2-4.5 %, кремния до 0.5 %, марганца до 0.5 %, фосфора до 0.05 %, серы до 0.015 %, хрома до 0.04 %.
- возврат собственного производства с химическим составом по ТТМ 39-76.
- лом стальной марки 1А сталь3 по ГОСТ 2787-75.
- ферромарганец марок ФМн 70А, ФМн 78А по ГОСТ 4755-91, FeMn 75C80MP, FeMn 75C80VLP.
- ферросилиций марок ФС 75, ФС 65 по ГОСТ 1415-93, FeSi 65, FeSi 75A/1, FeSi 75A/1.5, FeSi 75A/2.
- феррохром марок ФХ 100А, ФХ 200А, ФХ 650А, ФХ 800А по ГОСТ 4757-91.
- феррофосфор марок ФФ 20-6, ФФ 25-1 ФФ 25-2 по ТУ 301-06-23-90.
- ферросиликобарий марки ФС 60Ба 22 по ТУ 14-5-160-84.
- никель гранулированный Н1...Н3 ГОСТ 849-97

Для получения чугуна марки А-ХМ применяются следующие шихтовые материалы:

- чугуны пердедельные марок ПБК-3, П-2 (ГОСТ805-95) с содержанием углерода 4.2-4.5 %, кремния до 0.5 %, марганца до 1,0 % включ., фосфора до 0,1 %, серы до 0,2 %, хрома до 0.04 %.
- возврат собственного производства с химическим составом по ТИ 78.008-87И.
- лом стальной №1 А сталь3 по ГОСТ 2787-2019.
- ферромарганец марок ФМн 70А, ФМн78А по ГОСТ 4755-91, FeMn75c80MP, FeMn75c80VLP.
- ферросилиций марок ФС 75 по ГОСТ 1415-93, FeSi 75A11, FeSi 75A11,5, FeSi 75A12.
- ферромolibден марок ФМо58, ФМо58(нк), ФМо60, ФМо60(нк), FeMo60, FeMo70 по ГОСТ 4759-91.
- феррохром марок ФХ 100А по ГОСТ 4757-91.

- феррофосфор марок ФФ20-6, ФФ25-1, ФФ25-2 по ТУ659-РК-05789-469-05-95, СТ РК2304-2013.
- известняк металлургический флюсовый.

Следующим этапом является процесс модифицирования, проводится он непосредственно в разливочном ковше. Для чугунов марки СЧМ используются 4 ковша емкостью 150 кг. каждый, для чугунов марки А-ХМ, используется 1 ковш емкостью 1 тонна.

2. Модифицирование и разливка чугуна в формы.

Процесс модифицирования серых чугунов марок СЧМ и А-ХМ проводится тремя различными технологиями:

1) Одностадийная технология.

Перед разливкой ковш предварительно очищается и подогревается посредством газовой горелки до температуры 200-300 °С.

Для модифицирования чугунов марки СЧМ и А-ХМ, измельченные до определенной фракции модификаторы, либо лигатуры засыпаются на дно ковша. Рекомендуемая фракция модификатора для чугунов марки СЧМ составляет 1-6 мм, для чугунов марки А-ХМ – 5-10 мм. После заполнения ковша расплав перемешивается стальной мешалкой и с зеркала снимается шлак.

Разливку из ковша в песчано-глинястые формы производят максимально быстро, по возможности делают клиновидную пробу на отбел чугуна в начале и в конце разливки. Далее отбираются пробы для химического анализа, проводится металлографический анализ.

2) Двухстадийная технология.

На первой стадии на дно ковша засыпали модификатор (с учетом его расхода 1т – 4 кг).

На второй стадии тот-же модификатор вводят на струю расплава при сливе из печи. При этом печь должна работать для обеспечения перемешивания и равномерного распределения вводимого компонента по объему расплава (за счет циркуляции расплава в объеме печи, вводимый модификатор равномерно распределяется).

3) Разработанная в рамках выполнения данной работы и внедренная на предприятии трехстадийная технология.

Перед разливкой ковш предварительно очищается и подогревается посредством газовой горелки до температуры 200-300 °С.

На первой стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора (с учетом его расхода 1т – 4 кг).

На второй стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи

На третьей стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при выпуске из печи. При этом печь должна работать для обеспечения перемешивания и равномерного распределения вводимого компонента по объему расплава. Перед выпуском расплава из печи отбирается проба для химического анализа и производится замер температуры. Снимается шлак с зеркала металла.

Выпуск металла производится максимально быстро для обеспечения интенсивного перемешивания его в ковше. Дополнительного ручного перемешивания в ковше не производится. Перед разливкой снимается шлак с зеркала металла в ковше. Ложкой отбирается проба для анализа химического состава.

Разливка проводится максимально быстро, в процессе разливки производится хронометраж. Из последней порции расплава отбирается один образец для анализа химического состава. Ковш поднимают и производят замер температуры посредством термопары. По результатам проведенной плавки отбираются маслотно-ые заготовки, проводятся металлографические исследования полученных образцов.

2.3. Методика контроля маслотно-ых заготовок

1) Общие правила приемки маслотно-ых заготовок:

Приемка маслотно-ых заготовок производится в соответствии с чертежом отливки и техническими требованиями, регламентированными НТД. Приемка

производится партиями, партия должна состоять из маслот одной плавки. Партия маслотных заготовок подвергается следующим видам контроля:

- наружному осмотру;
- определению химического состава;
- определению микроструктуры и механических свойств (твердости);

2) Предварительный контроль маслотных заготовок включает в себя следующие операции:

- во-первых, предварительную проверку чугунов перед заливкой на отбел;
- во-вторых, проверку соответствия внешнего вида чертежу литейной заготовки и техническим требованиям подвергают каждую заготовку;
- в-третьих, проверку внутреннего диаметра и толщины стенок в нижней части маслоты;
- в-четвертых, проверку химического состава чугуна требованиям, приведенным в таблице 5.

Анализ химического состава чугуна проводится спектральным методом при помощи прибора Искролайт 100 на предварительно отбеленных образцах (рисунок 9).

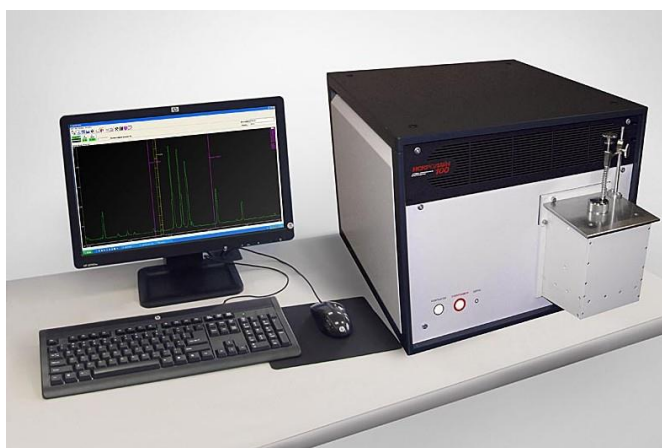


Рисунок 9. Спектрометр Искролайт 100

Далее производится маркировка маслотных заготовок по номеру плавки и условному номеру детали в чертеже, после чего производится лабораторный контроль маслот (предварительно вырезаются из готовых маслот пластины для дальнейшего анализа).

3) Лабораторный контроль

Исследование полученных результатов проводились в лаборатории кафедры «Машиностроение и материаловедение» Брянского государственного технического университета. В частности, проводились следующие исследования:

1. Проверка твердости согласно требованиям, указанным в таблице 6. Измерения проводили по средней линии на трех участках маслотной заготовки, как указано на рисунке 10. Число твердости определяли как среднее арифметическое трех полученных результатов [4].

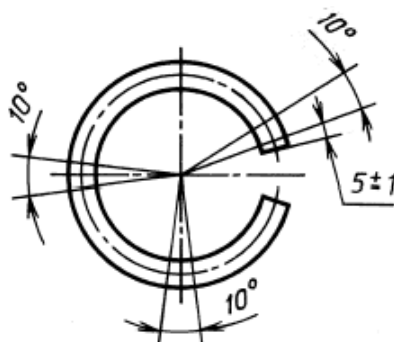


Рисунок 10. Схема измерения твердости поршневого кольца по средней линии на 3 участках заготовки

В качестве экспериментальных установок для измерения твердости использовали стационарные твердомеры по Бринеллю ТБ 5004 (рисунок 11, а) и по Роквеллу ТК-2М (рисунок 11, б).



а)



б)

Рисунок 11. Стационарные твердомеры: а) – по Бринеллю ТБ 5004, б) – по Роквеллу ТК-2М

2) Определение микроструктуры.

Определение микроструктуры полученных маслотно-жировых заготовок проводили согласно ГОСТу 3443–87.

Из готовых масел отбирались образцы для микроструктурных исследований. Производилось дополнительное механическое шлифование и полирование торцевой поверхности образцов для подготовки шлифов. Данные процессы производились на шлифовально-полировальном станке МР-2В (рисунок 12).



Рисунок 12. Шлифовально-полировальный станок МР-2В

Изучали размерно-топологические параметры графитовой фазы на нетравленных шлифах и особенности структуры металлической матрицы на травленных. Травление образцов проводилось 4%-ным спиртовым раствором азотной кислоты.

Структура оценивалась по результатам исследований образцов не менее чем в 3-х полях зрения. Исследование и фотофиксацию изображений микроструктуры проводили на металлографическом микроскопе ММР-2 (рисунок 13).



Рисунок 13. Металлографический микроскоп ММР-2

Изучение шлифов проводилось в светлом поле при увеличениях $\times 100$ и $\times 500$. Результаты микроструктурного исследования образцов экспериментальных и опытно-промышленных плавок представлены в главе №4.

2.4. Методика определения фазового состава и локального химического (элементного) состава полученных образцов

Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного фазового анализа (РСФА), локальный химический (элементный) состав - методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА).

Для проведения исследований изготавливались микрошлифы образцов чугуна. Резку образцов выполняли на ручном отрезном станке Labotom-5 (рисунок 14).



Рисунок 14. Отрезной станок Labotom-5

Для облегчения последующей пробоподготовки и улучшения ее результатов, образцы запрессовывали в фенольную смолу с углеродным наполнителем PolyFast, используя автоматический пресс для горячей запрессовки образцов CitoPress (рисунок 15), при следующих показателях: время нагрева - 2.5 мин до температуры $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 250 бар, охлаждение 1,5 мин.



Рисунок 15. Пресс для горячей запрессовки образцов CitoPress

Механическую подготовку микрошлифов проводили на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (рисунок 16). Выравнивание поверхности проводили последовательно на SiC-бумаге различной степени зернистости (80, 120, 220, 500, 800, 1200). Тонкое шлифование проводили на диске MD-Largo с использованием алмазной суспензии DP-Suspension 9 мкм. Полировку проводили на сукне MD-Felt с использованием алмазной суспензии DP-Suspension 3 мкм, MD-Nap с использованием алмазной суспензии DP-Suspension 1 мкм. После полирования микрошлифы промывали спиртом и просушивали.



Рисунок 16. Шлифовально-полировальный станок Tegramin-25

Подготовленные микрошлифы были отправлены в лабораторию для проведения двух видов анализа: рентгеноструктурного фазового анализа и электронно-зондового микроанализа.

2.4.1. Рентгеноструктурный фазовый анализ

Регистрация дифрактограмм в ходе РСФА была проведена на рентгеновском дифрактометре Empyrean (рисунок 17) в монохроматическом Cu – K α излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), в диапазоне $20\text{--}100^\circ/2\theta$, с шагом $\Delta 2\theta = 0.016^\circ$ и выдержкой 40 с, в геометрии Брегга-Брентано. Расшифровка дифрактограмм осуществлялась с применением специализированной программы HighScore и структурной базы данных PDF – 2.



Рисунок 17. Дифрактометр Empyrean

Количественный фазовый анализ проведен методом полнопрофильного анализа по Ритвельду.

2.4.2. Электронно-зондовый микроанализ

Определение локального элементного состава образцов произведено на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10 (рисунок 18), оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 0.5 нА.



Рисунок 18. Растровый электронный микроскоп Zeiss EVO MA 10

Определение локального элементного состава образцов проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 (локальность анализа 1 мкм^2 , глубина анализа 1 мкм) с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер $Z=4$) до U ($Z=92$), для количественного анализа – от Na (атомный номер $Z=11$) до U ($Z=92$). Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3. Каждое приведённое значение содержания элемента в указанных цифрами в таблицах и на рисунках точках определено как среднее по 6 – 8 идентичным измерениям.

Изображения микроструктуры образцов получали в режиме отраженных электронов. Построены карты распределения легирующих элементов.

2.5. Методика проведения расчета термодинамических параметров

Для теоретического обоснования выбора активных компонентов комплексного модификатора была проведена оценка степени химического сродства активных элементов модификатора с растворенными элементами в расплаве чугуна.

Основной целью проведения термодинамического расчета является определение стандартных энергий Гиббса при образовании следующих химических

соединений: сульфидов, оксидов, нитридов, силицидов, карбидов и других комплексных соединений для активных элементов модификаторов, использованных при проведении экспериментальных работ. Данный расчет помог выделить те включения химических соединений, которые могут служить в качестве потенциальных подложек для зарождающейся фазы, согласно принципу структурного (ориентационного) и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

Расчет сводится к определению стандартной энергии Гиббса образования соединений (ΔG^0). При проведении расчета используются 2 основные формулы (1) и (2)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1)$$

где ΔH^0 – энтальпия образования соединения, ΔS – энтропия образования соединения, T – температура (в Кельвинах), при которой происходит процесс модифицирования [49]. Для исследуемых чугунов:

1) марки СЧМ: $T = 1440 \text{ }^\circ\text{C} = 1713 \text{ }^\circ\text{K}$

2) марки А-ХМ: $T = 1460 \text{ }^\circ\text{C} = 1733 \text{ }^\circ\text{K}$

$$\Delta G^0 = (A + BT) \quad (2)$$

Формула (2) используется для расчета энергии Гиббса образования некоторых соединений из элементов, при температурах электросталеплавильных процессов (1800-2000 °К) [50].

В свою очередь, энергия Гиббса является характеристикой направления и полноты реакции, отрицательное значение энергии Гиббса свидетельствует о полноте протекания реакции, т.е. о возможности образование того или иного химического соединения на базе активного компонента модификатора и элементов, растворенных в расплаве чугуна, если $\Delta G^0 = 0$ реакция не идет, система находится в равновесии, при положительном значении энергии Гиббса образование соединения невозможно [50].

2.6. Методика проведения экспериментальных исследований

При проведении экспериментальных и опытно-промышленных работ оценивали следующие факторы, влияющие на процесс модифицирования:

➤ Фракция модификатора. Фракция модификатора зависит от объёма ковша: для ковшей объёмом до 300 кг традиционно используют фракцию 1–6 мм; для ковшей объёмом свыше 350 кг и до 2 т используют фракцию 5–10 мм. При этом регламентируется минимальный размер частиц, отсеивают мелкую и пылевидную фракцию, т.к. они сгорают (окисляются) в воздухе до попадания частиц металла на струю при выпуске металла, в свою очередь, максимальный размер фракции модификатора определяется степенью его усвоения, зависящий от ряда факторов, таких как температуры сливаемого расплава, мощности мощность струи, ёмкость ковша и продолжительность его наполнения. При использовании слишком крупной фракции, компоненты не успевают раствориться в металле.

➤ Температура выпуска чугуна из печи в ковш обусловлена его технологичностью в частности такими свойством как жидкотекучесть, которая определяет способность получения литых маслотнох заготовок, и для производства имеет следующие значения: для чугунов марки СЧМ $T = 1440\text{ }^{\circ}\text{C} = 1713\text{ }^{\circ}\text{K}$, для чугунов марки А-ХМ $T = 1460\text{ }^{\circ}\text{C} = 1733\text{ }^{\circ}\text{K}$.

➤ Способ модифицирования. Детально вопрос, посвященный способам модифицирования изложен ранее в первой главе. Наиболее технологически простым является способ ковшевого модифицирования, при котором модификатор закладывают на дно ковша перед выпуском в него расплава из печи. Но такой метод не позволяет обеспечить равномерное распределение компонентов модификатора в объеме расплава, что как следствие может приводить к гетерогенизации расплава. Поэтому, предлагается использовать поэтапный способ ввода модификаторов отдельными порциями на разных стадиях: непосредственно в печь, перед выпуском из нее расплава; в струю и в ковше.

➤ Концентрация модификатора (величина навески модификатора)

Согласно технической информации компании "ЭЛКЕМ АСА" для производства отливок из чугуна с различной формой графита [1] величина навески модификатора для серого чугуна составляет 0,3-0,6%, при использовании меньшей концентрации модификатора снижается количество эвтектических ячеек (таблица 8), что приводит к образованию отбела в чугуне.

Количество эвтектических ячеек [1]

Навеска модификатора, %	Состав, %		Количество эвтектических ячеек
	C	Si	
0	3,13-3,25	1,69-1,76	750-1000
0,1	3,21-3-24	1,81-1,83	1000-1550
0,2	3,23-3,25	1,880-1,83	1550-1950
0,4	3,17-3,18	1,91-1,94	1950-2300

Увеличении концентрации модификатора выше 0,6% приводит к дополнительным затратам и также может спровоцировать формирование усадочных дефектов. Это связано с тем, что в результате такой обработки происходит интенсивное образование включений графита на ранних стадиях процесса кристаллизации расплава, что может привести к тому, что количество графита, образующегося на поздних этапах процесса затвердевания отливки, будет недостаточно для компенсации усадочных тенденций даже в сером чугуна с пластинчатым графитом, в котором усадка компенсируется графитовым расширением [1]. По данным рекомендациям были подобраны следующие величины навески модификатора: для СЧМ – 700 гр. на ковш 150 кг., для А-ХМ – 3.5 кг на ковш 1т, которые разделялись на три равные порции при трехстадийном вводе модификатора в расплав.

➤ Концентрация компонентов модификатора

В качестве прототипа был выбран модификатор следующего состава, указанного в таблице 9.

Таблица 9

Состав модификатора - прототипа

Химический состав, %				
Si	Ca	Al	Sr	Fe
73-78	≤ 0,1	≤ 0,5	0,8-1,4	остальное

Были проведены экспериментальные исследования, оценивалась возможность изменения концентрации следующих основных (Si) и активных (Al, Ca, Sr) элементов (модификатора):

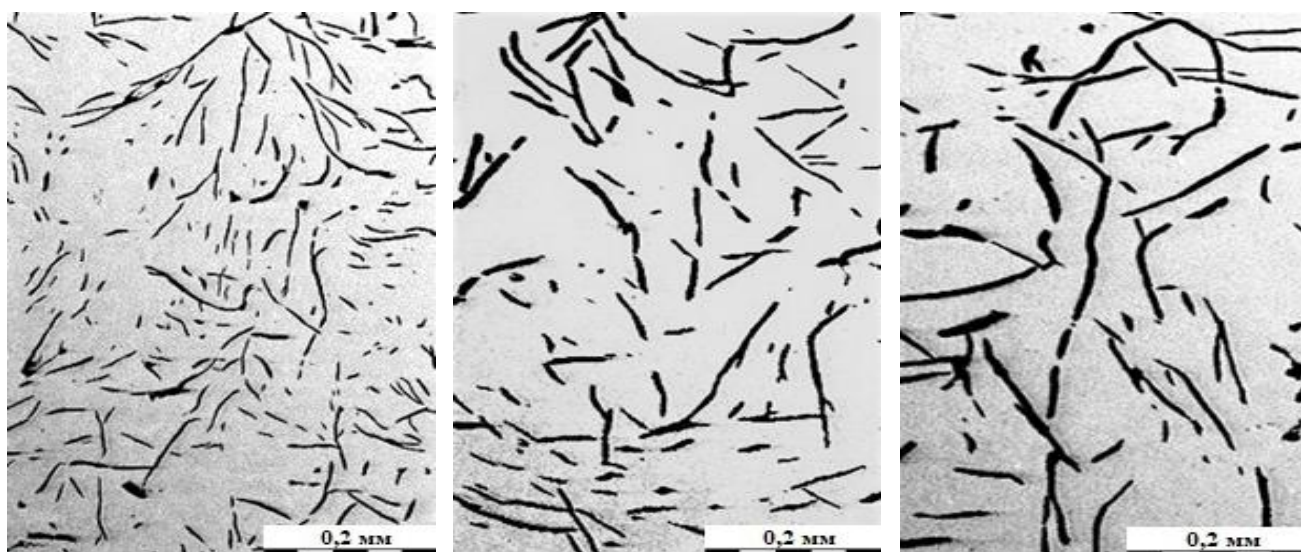
1) Концентрация кремния изменялась в трех пределах: 65-69%, 70-73%, 74-75% (таблица 10, рисунок 19). При этом наблюдалось увеличение длины

графитовых включений в структуре чугунов при уменьшении концентрации кремния. Наилучшие показатели по длине графитовых включений достигаются при концентрации кремния в модификаторе 74-74% (рисунок 19, а).

Таблица 10

Результаты экспериментальных исследований модификатора при изменении концентрации кремния

Концентрация Si, %	Параметр соответствия НТД		
	Графитовая фаза	Металлическая матрица	Механические свойства
Прототип			
73-78	+	+	+
Экспериментальные исследования			
65-69	-	+	-
70-73	-	+	-
74-75	+	+	+



а)

б)

в)

Рисунок 19. Микроструктура графитовой фазы (образцы не травлены), $\times 100$: а) Si=74-75%; б) Si=70-73%; в) Si=65-69%.

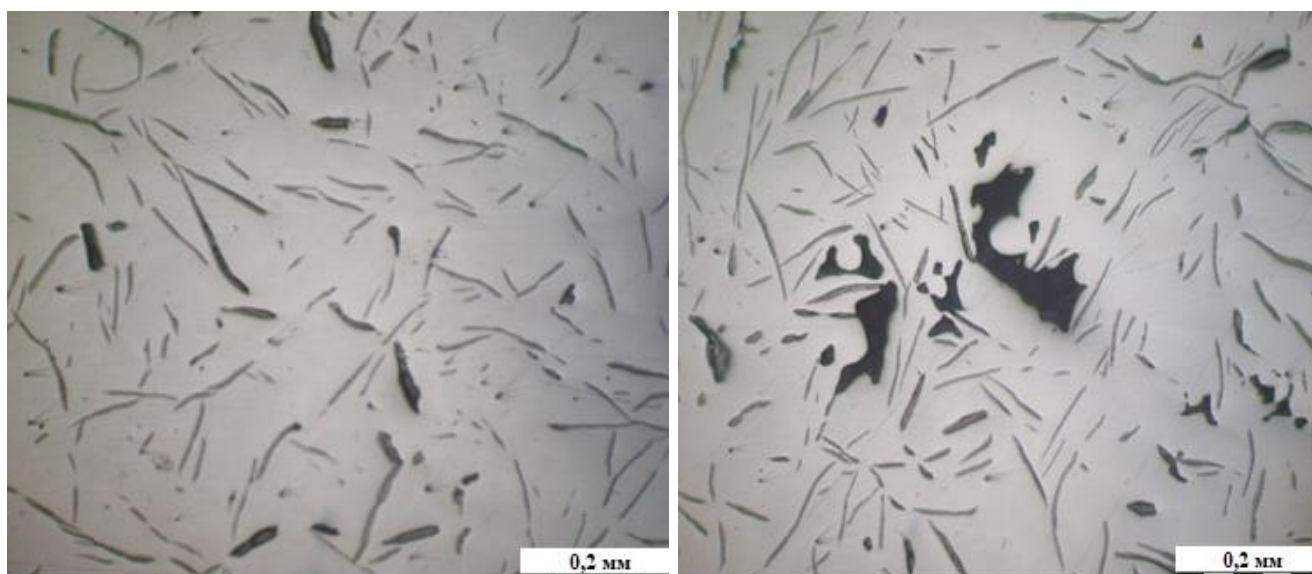
2) Концентрация алюминия изменялась в 2 пределах: 0,4-0,5% и 0,6-1%. При увеличении концентрации алюминия до 0,6-1,0 % наблюдалось наличие пор в структуре, что неблагоприятно сказывалось на эксплуатационных свойствах поршневых колец. В частности поры, выходящие на рабочую поверхность колец, могли

способствовать задиροобразованию на поверхности гильзы. Результаты показаны в таблице 11 и на рисунке 20.

Таблица 11

Результаты экспериментальных исследований модификатора при изменении концентрации алюминия

Концентрация Al, %	Параметр соответствия НТД		
	Графитовая фаза	Металлическая матрица	Механические свойства
Прототип			
$\leq 0,5$	+	+	+
Экспериментальные исследования			
0,4-0,5	+	+	+
0,6-1,0	+	+	-



а)

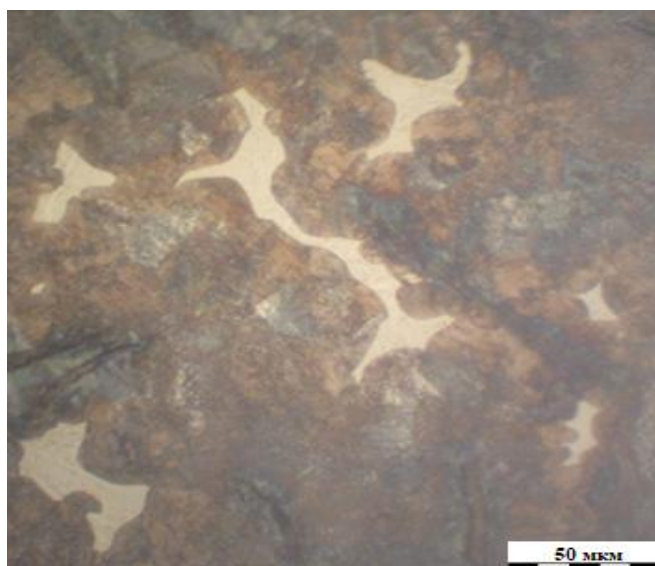
б)

Рисунок 20. Микроструктура графитовой фазы (образцы не травлены), $\times 100$: а) Al=0,4-0,5%; б) Al=0,6-1,0%

3) Концентрация кальция изменялась в 2 пределах: 0,2-0,3% и 0,5-0,6%. Наилучшие показатели достигаются при концентрации кальция 0,2-0,3%, при увеличении концентрации кальция до 0,5% и выше, наблюдается образование фосфидной эвтектики типа ФЭ5, содержащей пластины цементита в структуре, что значительно повышает твердость поршневых колец выше допустимых пределов. Результаты показаны в таблице 12 и на рисунке 21.

Результаты экспериментальных исследований модификатора при изменении концентрации кальция

Концентрация Ca, %	Параметр соответствия НТД		
	Графитовая фаза	Металлическая матрица	Механические свойства
Прототип			
0,1	+	+	+
Экспериментальные исследования			
0,2-0,4	+	+	+
0,5-0,6	+	-	-



а)



б)

Рисунок 21. Микроструктура металлической матрицы (травление: 4-х % спиртовой раствор азотной кислоты), $\times 400$: а) Ca=0,2-0,3%; б) Ca=0,5-0,6%

4) Концентрация стронция изменялась в четырех диапазонах: 0,3-0,5%; 0,6-0,8%; 0,9-1,0%; 1,1-1,3%. Результаты показаны в таблице 13 и на рисунках 22, 23.

Таблица 13

Результаты экспериментальных исследований модификатора при изменении концентрации стронция

Концентрация Sr, %	Параметр соответствия НТД		
	Графитовая фаза	Металлическая матрица	Механические свойства
Прототип			

0,6-1	+	+	+
Экспериментальные исследования			
0,3-0,5	+	-	-
0,6-0,8	+	-	-
0,9-1	+	+	+
1,1-1,3	+	-	-

Наилучшие показатели достигаются при концентрации стронция 0,9-1,0% (рисунок 22, в), при уменьшении концентрации стронция до 0,8% и ниже наблюдается образование структурно-свободного цементита, а также фосфидной эвтектики типа ФЭ5 (рисунок 22, а, б), что значительно повышает твердость поршневых колец выше допустимых пределов.

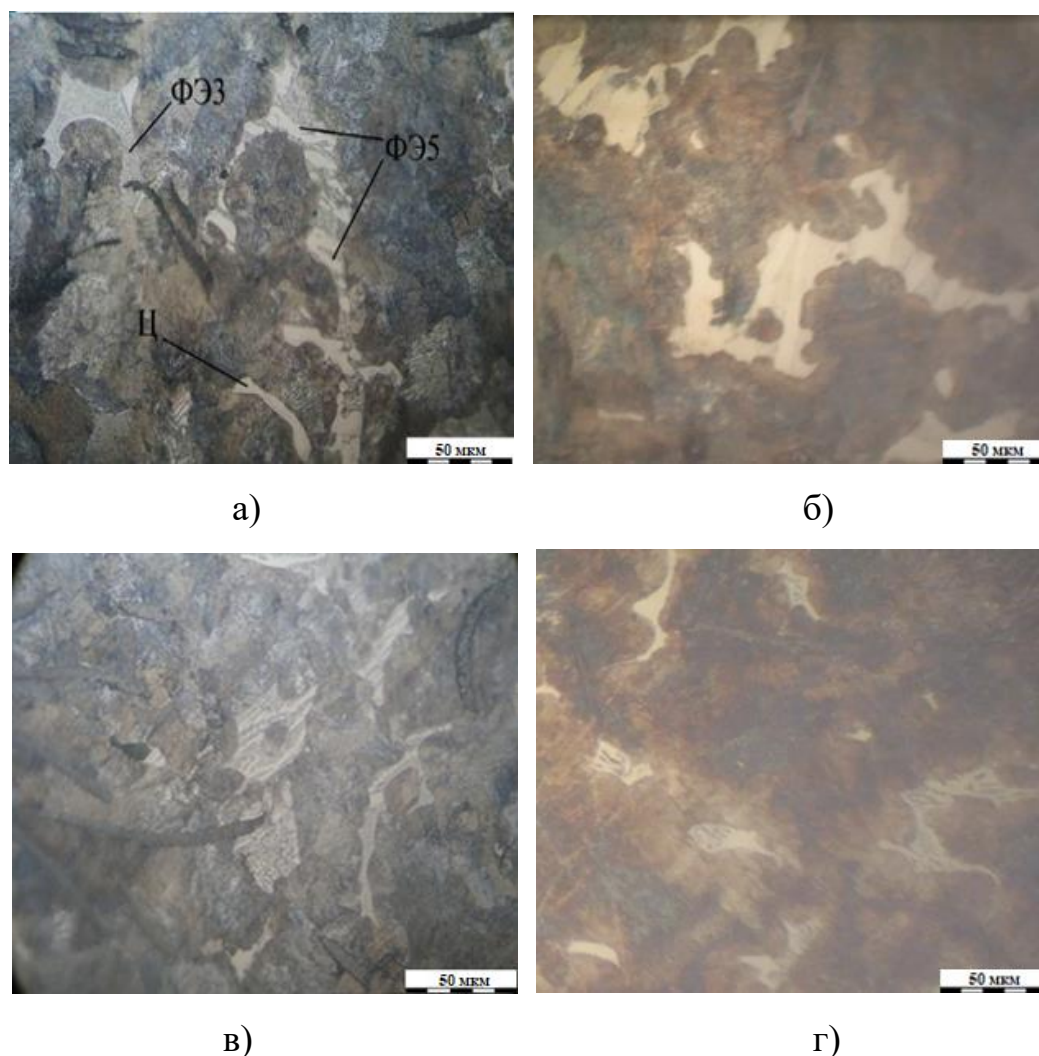


Рисунок 22. Микроструктура металлической матрицы (травление: 4-х % спиртовой раствор азотной кислоты), $\times 400$: а) Sr=0,3-0,5%; б) Sr=0,6-0,8%, в) Sr=0,9-1,0%, в) Sr=1,1-1,3%

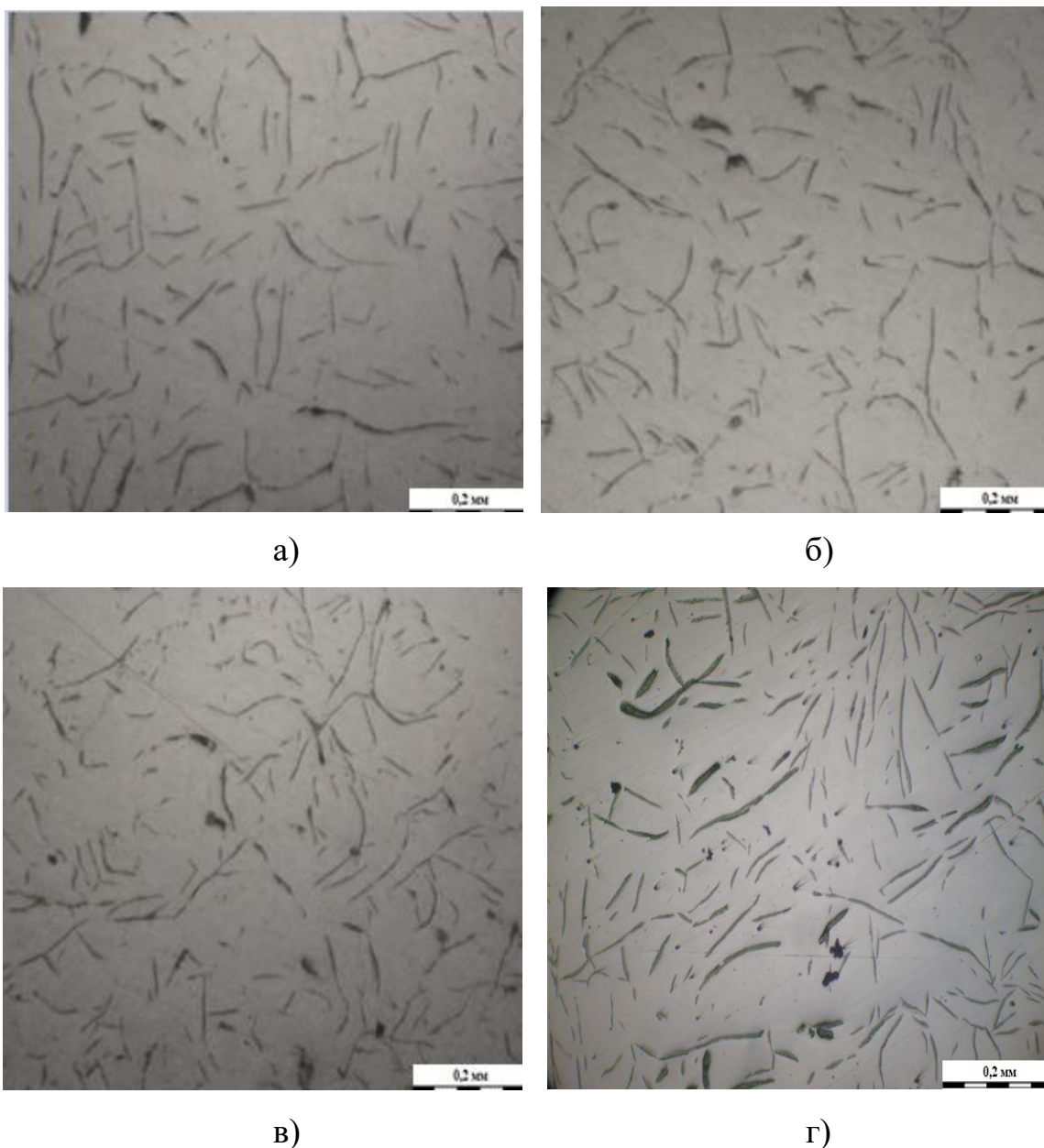


Рисунок 23. Микроструктура графитовой фазы при изменении концентрации стронция (образцы не травлены), $\times 100$: а) 0,3-0,5%, б) 0,6-0,8%, в) 0,9-1,0%, г), 1,1-1,3%

Повышение концентрации стронция до 1,1-1,3% значительно снижает твердость поршневых колец, из-за высокого содержания несвязанный стронций тормозит процесс графитизации, что способствует увеличению размеров графитовых пластин – образованию длинных и утолщенных включений графита (рисунок 23, г).

Выводы к главе 2

Были рассмотрены основные требования по микроструктуре, химическому составу, механическим свойствам, предъявляемые к поршневым кольцам, изготовленным из серого чугуна марок СЧМ и А-ХМ согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008. Изложен технологический процесс получения маслотно-заготовок поршневых колец литьем в песчано-глинистые формы по традиционной одностадийной и внедренной трехстадийной технологиям. Разобраны следующие методики: методика контроля маслот, включающая в себя предварительный и лабораторный контроль, методика проведения рентгеноструктурного фазового анализа и электронно-зондового микроанализа, а также представлена методика проведения расчета термодинамических параметров для активных элементов модификаторов, используемых при проведении экспериментальных работ и методика проведения экспериментальных исследований.

ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КОМПЛЕКСНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ МОДИФИКАТОРОВ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ МОДИФИКАТОРОВ

Для определения стандартных энергий Гиббса при образовании комплексных химических соединений на базе активных компонентов модификаторов, применяемых при проведении экспериментальных и опытно-промышленных работ, использовали формулы (1) и (2), температура $T_{\text{мод}}$, при которой происходит модифицирования серого низкосернистого чугуна, следующая: $T_{\text{мод(СЧМ)}} = 1440 \text{ } ^\circ\text{C} = 1713 \text{ } ^\circ\text{K}$, $T_{\text{мод(А-ХМ)}} = 1460 \text{ } ^\circ\text{C} = 1733 \text{ } ^\circ\text{K}$.

Активные элементы модификаторов, которые могут служить потенциальной подложкой для зарождающейся фазы:

- 1) Алюминий (Al);
- 2) Барий (Ba);
- 3) Кальций (Ca);
- 4) Кремний (Si);
- 5) Лантан (La);
- 6) Магний (Mg);
- 7) Стронций (Sr);
- 8) Титан (Ti);
- 9) Церий (Ce);
- 10) Цирконий (Zr).

3.1. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании оксидов

Термодинамический расчет стандартной энергии Гиббса при образовании оксидов производился при помощи справочных данных из различных литературных источников по химической термодинамике [48-54]. Результаты расчета представлены в приложении 1, таблице 14 и на рисунках 24, 25.

Определение стандартных энергий Гиббса при образовании оксидов

Элемент	Образуемое соединение	Температура образования, °К	Формула, применяемая для расчета энергии Гиббса	ΔG^0 (СЧМ), кДж/моль	ΔG^0 (А – ХМ), кДж/моль	Литературный источник
1) Алюминий (Al)	Al_2O_3	1000-2327	$-1681000 + 324T$	-1126	-1120	[50]
2) Барий (Ba)	$BaO_{ТВ}$		$-555000 + 101T$	-382	-380	[50]
	BaO	1000-2120	$-556708 + 102,41T$	-381	-380	[53]
3) Кальций (Ca)	$CaO_{ТВ}$		$-790000 + 194T$	-458	-454	[50]
	CaO	1000-1765	$-639342 + 108,6T$	-453	-451	[53]
4) Кремний (Si)	$SiO_{2ТВ}$		$-947000 + 198T$	-608	-604	[50]
	SiO_2	1000-1200	$-347730 - 168,37T$	-636	-640	[53]
		1200-1690	$-342158 - 163,74T$	-623	-626	[53]
		1690-1996	$-311735 - 145,72T$	-561	-564	[53]
5) Лантан (La)	La_2O_3	1000-2586	$-1784000 + 278T$	-1308	-1302	[50]
6) Магний (Mg)	$MgO_{ТВ}$		$-729000 + 204T$	-380	-375	[50]
	MgO	923-1360	$-608949 + 115,98T$	-410	-408	[53]
		1376-3098	$-727598 - 202,21T$	-381	-377	[53]
7) Стронций (Sr)	SrO	1000-1041	$-584317 + 93,89T$	-423	-422	[53]
		1041-1641	$-590549 + 99,87T$	-419	-417	[53]
		1641-2930	$-721382 + 179,60T$	-414	-410	[53]
8) Титан (Ti)	TiO_2	1156-2000	$-936000 + 176T$	-635	-631	[50]
9) Церий (Ce)	CeO	100-1400	$-18263000 + 337T$	-1335	-1305	[48]
10) Цирконий (Zr)	$ZrO_{2ТВ}$		$-1081000 + 176T$	-780	-776	[50]

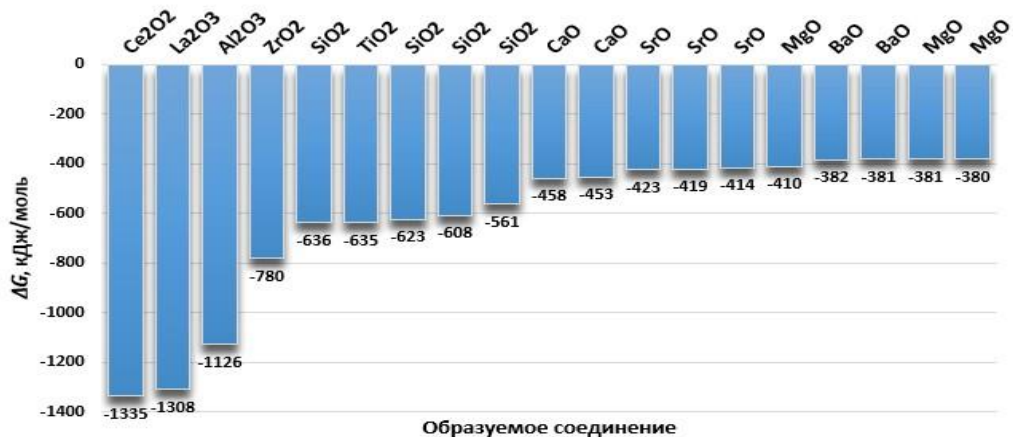


Рисунок 24. Стандартные энергии Гиббса при образовании оксидов
для чугунов марки СЧМ

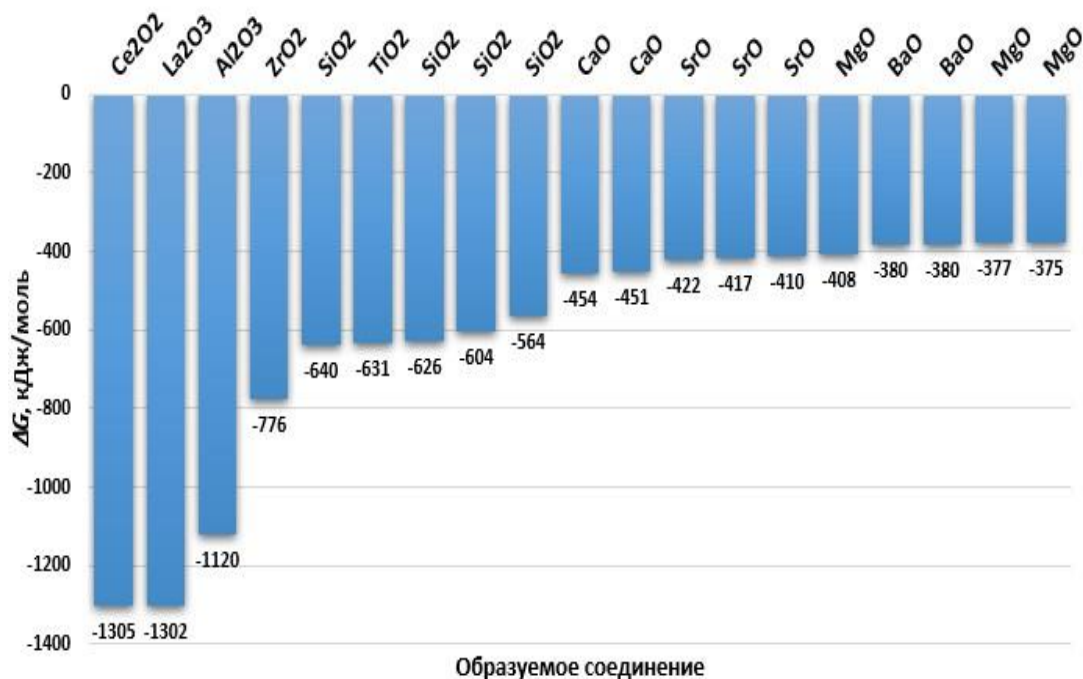


Рисунок 25. Стандартные энергии Гиббса при образовании оксидов для чугунов марки А-ХМ

Проведенный термодинамический анализ стандартных энергий Гиббса при образовании оксидов для чугунов марки СЧМ и А-ХМ показал возможность образования в чугунах следующих соединений: Al_2O_3 , BaO , CaO , SiO_2 , La_2O_3 , SrO , TiO_2 , CeO , ZrO_2 . Анализ кристаллографии данных соединений (приложение 2), показал, что наиболее приоритетными соединениями являются оксиды SiO_2 и La_2O_3 , т.к. параметры кристаллической решетки данных соединений совпадают с параметрами кристаллической решетки графита, что говорит о возможности их использования в качестве потенциальных подложек для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

3.2. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании сульфидов

Термодинамический расчет стандартной энергии Гиббса при образовании сульфидов производился при помощи справочных данных из различных книг и справочников по термодинамике [49-52, 54-55, 57]. Результаты расчета показаны в приложении 1, таблице 15 и на рисунках 26, 27.

Определение стандартных энергий Гиббса при образовании сульфидов

Элемент	Образующее соединение	Температура образования, °К	Формула, применяемая для расчета энергии Гиббса	ΔG^0 (СЧМ), кДж/моль	ΔG^0 (А – ХМ), кДж/моль	Литературный источник
1) Алюминий (Al)	Al_2S_3		$-752000 + 212T$	-389	-385	[50]
2) Барий (Ba)	$BaS_{ТВ}$		$-52700\alpha_0 + 110T$	-339	-336	[50]
3) Кальций (Ca)	$CaS_{2ТВ}$		$-691900 + 190T$	-336	-363	[50]
4) Кремний (Si)	$SiS_{Г}$		$-20000 - 44,1T$	-78	-78	[50]
	$SiS_{2Г}$		$-177000 + 27T$	-131	-130	[50]
5) Лантан (La)	LaS		-	-451	-451	[57]
	LaS_2		$-606680 + 184,7T$	-923	-927	[48, 52, 57]
6) Магний (Mg)	$MgS_{2ТВ}$		$-535000 + 187T$	-215	-211	[50]
7) Стронций (Sr)	SrS		$-452290 + 57,6T$	-354	-352	[48, 52, 57]
8) Титан (Ti)	TiS_3	465-600	$-31400 - 34,5T$	-379	-381	[57]
9) Церий (Ce)	CeS	298-2200	$-133500 + 20T$	-415	-413	[57]
10) Цирконий (Zr)	ZrS		$-184514 - 57,6T$	-391	-393	[48, 52, 57]
11) Марганец (Mn)	MnS		$-276000 + 63 T$	-168	-167	[50]
12) Железо (Fe)	FeS		$-135000 + 43,2T$	-61	-60	[50]



Рисунок 26. Стандартные энергии Гиббса при образовании сульфидов для чугунов марки СЧМ

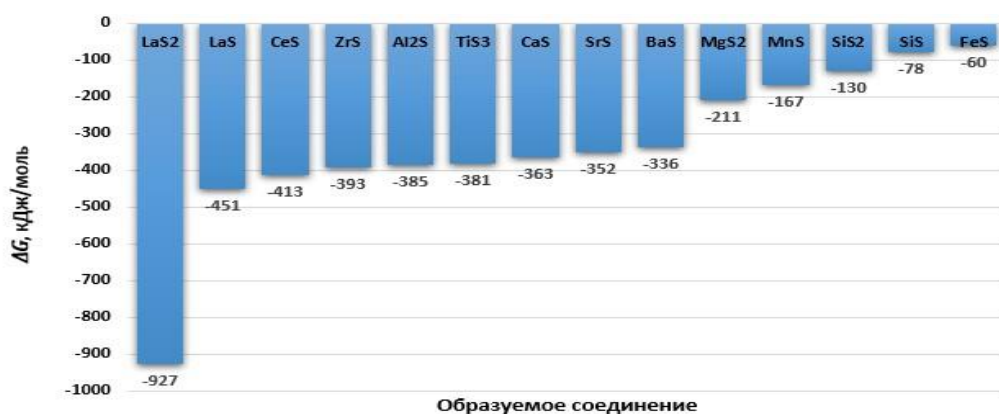


Рисунок 27. Стандартные энергии Гиббса при образовании сульфидов для чугунов марки А-ХМ

Проведенный термодинамический анализ стандартных энергий Гиббса при образовании сульфидов для чугунов марки СЧМ и А-ХМ показал возможность образования в серых чугунах следующих соединений: Al_2S_3 , BaS , CaS_2 , SiS , LaS , LaS_2 , SrS , TiS_3 , CeS , ZrS , MnS . Кристаллографический анализ данных соединений (приложение 2), показал, что параметры кристаллической решетки сульфида алюминия Al_2S_3 совпадают с параметрами кристаллической решетки графита, что говорит о возможности использования его в качестве потенциальной подложки для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

3.3. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании нитридов

Термодинамический расчет стандартной энергии Гиббса при образовании нитридов производился при помощи справочных данных из различных книг и справочников по термодинамике [49-52, 55-56]. Результаты расчета показаны в приложении 1, таблице 16 и на рисунках 28, 29.

Таблица 16

Определение стандартных энергий Гиббса при образовании нитридов

Элемент	Образующее соединение	Температура образования, °К	Формула, применяемая для расчета энергии Гиббса	ΔG^0 (СЧМ), кДж/моль	ΔG^0 (А – ХМ), кДж/моль	Литературный источник

1) Алюминий (Al)	$AlN_{ТВ}$		$-330000 + 117T$	-130	-127	[50]
	AlN	298-933	$-318612 + 105,98T$	-137	-135	[56]
		933-2793	$-327190 + 115,35T$	-130	-127	[56]
	$AlN_{Г}$	298-933	$435590 - 82,34T$	295	293	[56]
933-2793		$411175 - 56,17T$	315	314	[56]	
2) Барий (Ba)	Ba_3N_2	298-1000	$-364008 + 240,16T$	47	52	[56]
		1002-1275	$-375807 + 274,51T$	94	100	[56]
		1067-1275	$-375683 + 239,50T$	35	39	[56]
		1273-1500	$-333020 + 221,77T$	47	51	[56]
3) Кальций (Ca)	$Ca_3N_{2ж}$		$-918400 + 490T$	-79	-69	[50]
	Ca_3N_2	298-737	$-439512 + 209,74T$	-80	-76	[56]
		298-1112	$-435136 + 198,74T$	-95	-91	[56]
		298-1103	$-439320 + 209,2T$	-81	-77	[56]
		737-1123	$-442324 + 213,55T$	-77	-72	[56]
		1123-1468	$-467972 + 236,4T$	-63	-58	[56]
		1468-1765	$-400962 + 190,75T$	-74	-70	[56]
4) Кремний (Si)	Si_3N_4		$-922000 + 457T$	-139	-130	[50]
		298-1685	$-181125 + 78,66T$	-46	-45	[56]
		298-1686	$-182817 + 79,89T$	-46	-44	[56]
		298-1689	$-180560 + 78,74T$	-46	-44	[56]
		298-1690	$-197330 + 94,56T$	-35	-33	[56]
		1685-1973	$-218614 + 101,25T$	-45	-43	[56]
		1686-2200	$-219675 + 101,75T$	-45	-43	[56]
		1690-2200	$-231330 + 114,68T$	-35	-33	[56]
5) Лантан (La)	LaN	298-1193	$-299400 + 83,936T$	-156	-154	[56]
		1193-3160	$-301250 + 85,48T$	-155	-153	[56]
6) Магний (Mg)	$Mg_3N_{2ТВ}$		$-855000 + 504T$	8	18	[50]
	Mg_3N_2	298-922	$-461110 + 201,92T$	-115	-111	[56]
		922-1376	$-489377 + 232,5T$	-91	-86	[56]
		1376-2500	$-864200 + 504,55T$	0,095	10	[56]
	$MgN_{Г}$	298-922	$287458 - 91,84T$	130	128	[56]
		922-1376	$271910 - 75,06T$	143	142	[56]
		1376-2500	$140658 + 20,29T$	175	176	[56]
7) Стронций (Sr)	Sr_3N_2	298-1041	$-382418 + 212,97T$	-18	-13	[56]
		1041-1300	$-420730 + 249,79T$	7	12	[56]
		1300-1650	$-355730 + 199,79T$	-13	-9	[56]
		1650-2000	$-724196 + 423,11T$	0,6	9	[56]
8) Титан (Ti)	$TiN_{ТВ}$		$-334500 + 93T$	-175	-173	[50]
	TiN	298-1155	$-335840 + 93,35T$	-176	-174	[56]
		1155-1944	$-336400 + 93,81T$	-176	-174	[56]
9) Церий (Ce)	$CeN_{ТВ}$		$-336800 + 114T$	-142	-139	[50]
	CeN	298-1071	$-324340 + 87,78T$	-174	-172	[56]
		1071-2848	$-335320 + 98,03T$	-167	-165	[56]
10) Цирконий (Zr)	$ZrN_{ТВ}$		$-360200 + 90T$	-206	-204	[50]
	ZrN	298-1143	$-364410 + 92,59T$	-206	-203	[56]
		1143-2123	$-363510 + 91,8T$	-206	-204	[56]
11) Хром (Cr)	Cr_2N	1000-2180	$-115000 + 64T$	-5	-4	[49, 50, 56]

12) Молибден (Mo)	Mo_2N	298-2000	$-71550 + 58T$	27	29	[49, 50, 56]
13) Железо (Fe)	$Fe_4N_{(\alpha)}$	298-1184	$-4707 + 40,38T$	64	65	[56]
	$Fe_4N_{(\gamma)}$	1184-1665	$-8435 + 43,51T$	66	70	[56]
	$Fe_4N_{(\delta)}$	1665-1809	$-8577 + 43,60T$	66	67	[56]
	$Fe_8N_{(\alpha)}$	298-1184	$-11340 + 67,53T$	104	105	[56]
	$Fe_8N_{(\gamma)}$	1184-1665	$-18910 + 73,93T$	107	109	[56]
	$Fe_8N_{(\delta)}$	1665-1809	$-26440 + 78,45T$	108	110	[56]

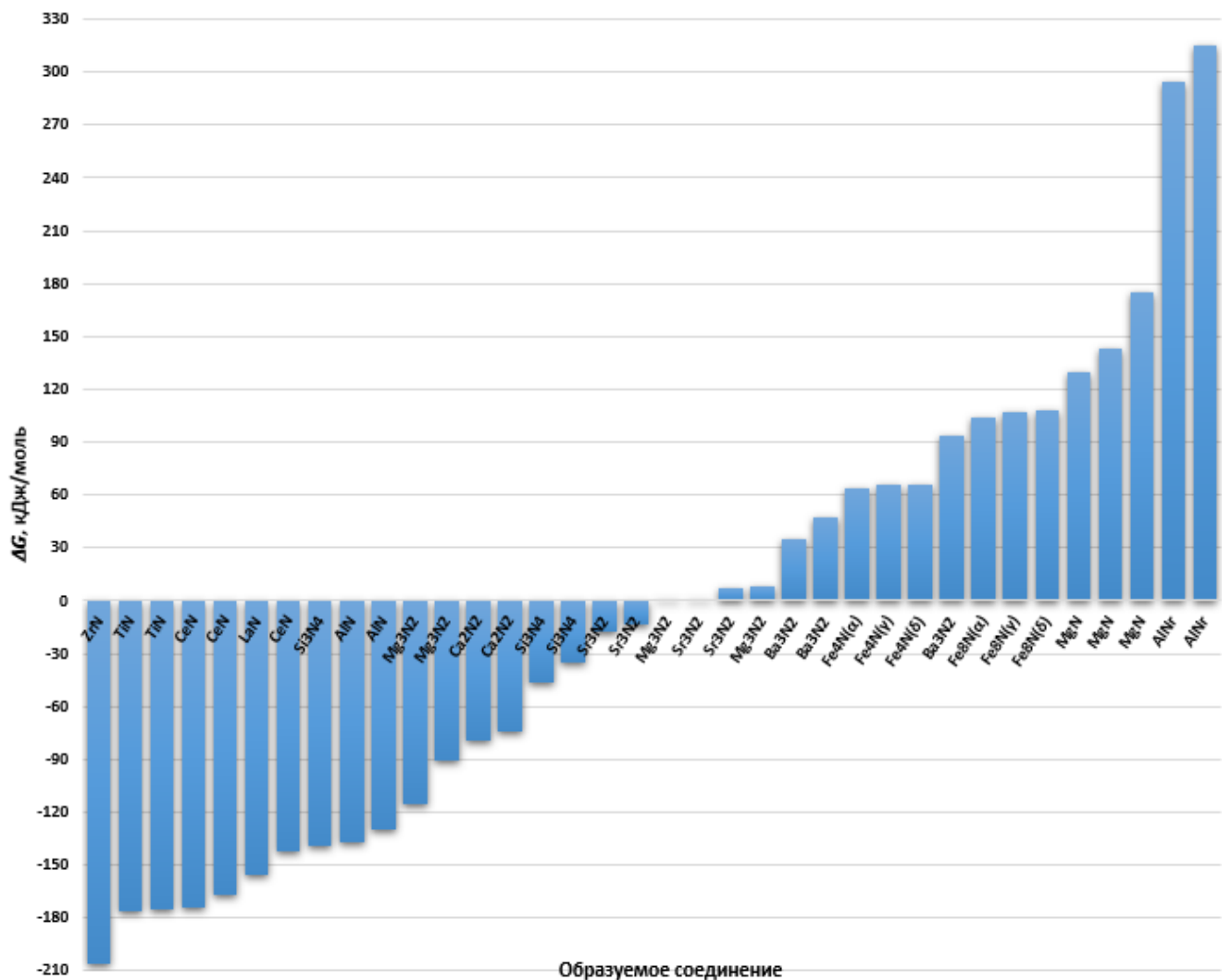


Рисунок 28. Стандартные энергии Гиббса при образовании нитридов для чугунов марки СЧМ

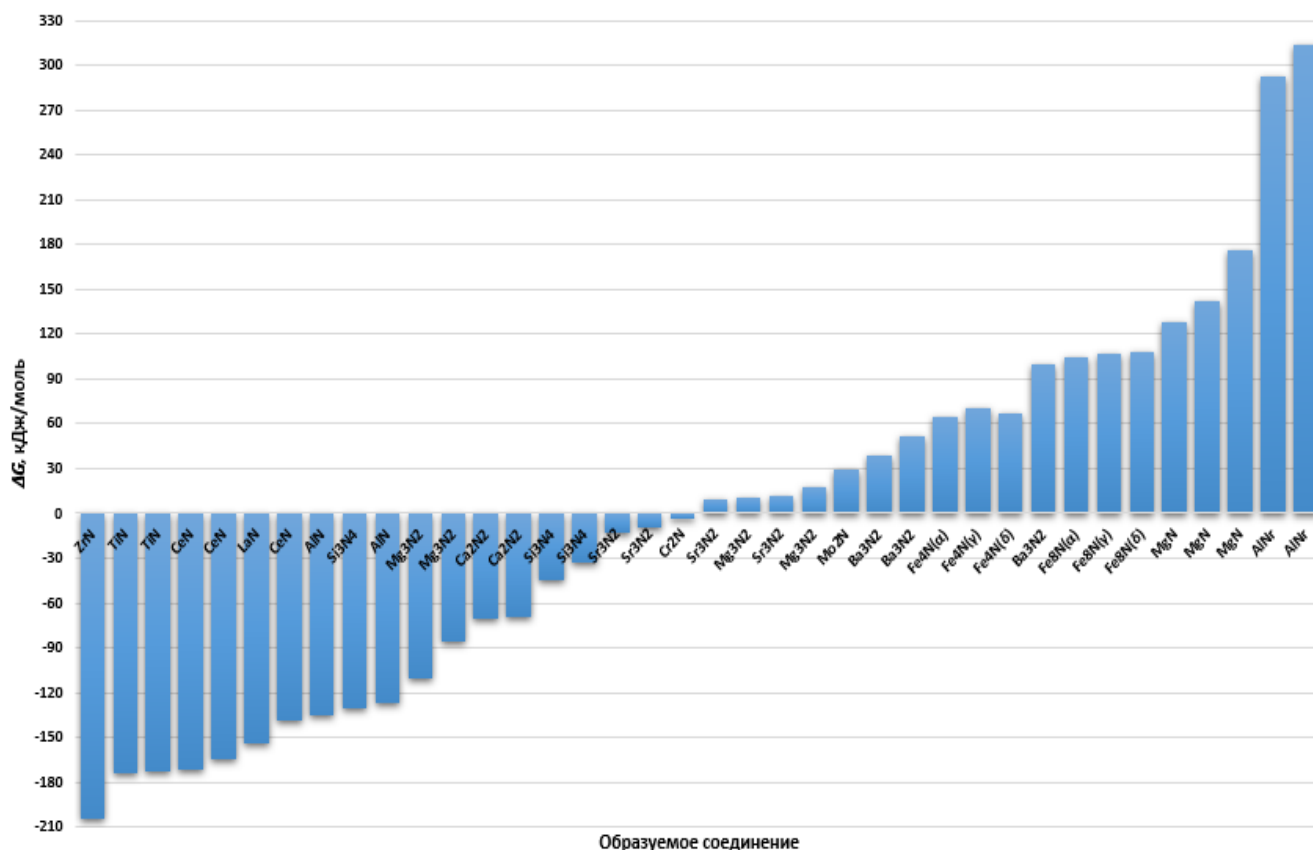


Рисунок 29. Стандартные энергии Гиббса при образовании нитридов для чугунов марки А-ХМ

Проведенный термодинамический анализ стандартных энергий Гиббса при образовании нитридов для чугунов марки СЧМ и А-ХМ показал возможность образования в чугунах следующих соединений: AlN, Ca₃N₂, Si₃N₄, LaN, Sr₃N₂, TiN, CeN, ZrN. Стоит отметить, что при плавке расплав насыщен железом и азотом, однако нитриды железа при температурах модифицирования не обладают достаточной стабильностью, что подтверждают их положительные значения энергии Гиббса ΔG^0 (таблица 16 и приложение 1). Анализ кристаллографии данных соединений (приложение 2), показал, что параметры кристаллической решетки нитридов AlN, Ca₃N₂, Si₃N₄, Sr₃N₂ совпадают с параметрами кристаллической решетки графита, что говорит о возможности их использования в качестве потенциальных подложек для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

3.4. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании карбидов

Термодинамический расчет стандартной энергии Гиббса при образовании карбидов производился при помощи справочных данных из различных книг и справочников по химической термодинамике [49-52, 54, 56] Результаты расчета продемонстрированы в приложении 1, таблице 17 и на рисунках 30, 31.

Таблица 17

Определение стандартных энергий Гиббса при образовании карбидов

Элемент	Образующее соединение	Температура образования, °К	Формула, применяемая для расчета энергии Гиббса	ΔG^0 (СЧМ), кДж/моль	ΔG^0 (А – ХМ), кДж/моль	Литературный источник
1) Алюминий (Al)	Al_4C_{3TB}		$-258000 + 97T$	-92	-90	[50]
	Al_4C_3	298-933	$-215894 + 41,42T$	-145	-144	[56]
		500-933,6	$-208024 + 44,17T$	-132	-131	[56]
		933-2000	$-266102 + 96,65T$	-101	-99	[56]
		933-2273	$-264972 + 95,06T$	-102	-100	[56]
	933,6-2400	$-256739 + 96,34T$	-92	-90	[56]	
2) Барий (Ba)	BaC_2	1002-1473	$-89540 + 2,09T$	-86	-86	[50]
3) Кальций (Ca)	CaC_{2TB}		$-213000 + 61T$	-109	-107	[50]
	CaC_2	298-737	$-56275 - 25,86T$	-101	-101	[56]
		737-1123	$-49664 - 34,73T$	-109	-110	[56]
		1123-1763	$-59413 - 26,11T$	-104	-105	[56]
	1112-1757	$-60250 - 26,28T$	-105	-106	[56]	
4) Кремний (Si)	SiC_{TB}		$-123000 + 38T$	-58	-57	[50]
5) Лантан (La)	LaC_2	298-550	$-75275 - 16,97T$	-104	-105	[56]
		550-1193	$-72408 - 22,18T$	-110	-111	[56]
		1193-2500	$-70804 - 23,53T$	-46	-46	[56]
6) Магний (Mg)	MgC_{2TB}		$-49800 + 102T$	125	127	[50]
	MgC_2	298-923	$87860 - 57,51T$	-11	-12	[56]
7) Стронций (Sr)	SrC_2		$60250 - 25,10T$	17	17	[50]
8) Титан (Ti)	TiC_{TB}		$-179000 + 15T$	-153	-153	[50]
	TiC	298-1155	$-187360 + 13,43T$	-164	-164	[56]
		298-1193	$-182840 + 10,08T$	-166	-165	[56]
		298-1943	$-184765 + 12,55T$	-163	-163	[56]
		1155-1950	$-187570 + 14,18T$	-163	-163	[56]
	1193-1973	$-186600 + 13,22T$	-164	-164	[56]	
9) Церий (Ce)	CeC	813-950	$-116734 + 34,31T$	-58	-57	[56]
	Ce_2C_3	1071-1473	$-188280 - 14,64T$	-214	-214	[56]
	CeC_2	1071-2523	$-85228 - 26,99T$	-131	-132	[56]
10) Цирконий (Zr)	ZrC_{TB}		$-200000 + 12T$	-179	-179	[50]
	ZrC	298-2125	$-196648 + 9,2T$	-181	-181	[56]

11) Железо (Fe)	$Fe_3C_{(\alpha)}$	298-1000	29037 – 28,03Т	–19	–20	[56]
	$Fe_3C_{(\beta)}$	463-1184	27780 – 24,64Т	–14	–15	[56]
		1184-1665	12070 – 11,39Т	–7	–8	[56]
		1665-1809	7610 – 8,72Т	–7	–8	[56]
		1809-2000	–39860 + 17,52Т	–10	–10	[56]
	$Fe_3C_{(\gamma)}$	1000-1410	11234 – 11,00Т	–8	–8	[56]



Рисунок 30. Стандартные энергии Гиббса при образовании карбидов для чугунов марки СЧМ



Рисунок 31. Стандартные энергии Гиббса при образовании карбидов для чугунов марки А-ХМ

Проведенный термодинамический анализ стандартных энергий Гиббса при образовании карбидов для чугунов марки СЧМ и А-ХМ показал возможность образования в чугунах следующих соединений: Al_4C_3 , BaC_2 , CaC_2 , SiC , LaC_2 , Ce_2C_3 , CeC_2 . Анализ кристаллографии данных соединений (приложение 2), показал, что только параметры кристаллической решетки карбида кремния SiC , совпадают

с параметрами кристаллической решетки графита, что говорит о возможности использования его в качестве потенциальной подложки для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

3.5. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании силицидов

Термодинамический расчет стандартной энергии Гиббса при образовании силицидов производился при помощи справочных данных из различных книг и справочников по термодинамике [51-52, 57]. Результаты расчета показаны в приложении 1, таблице 18 и на рисунках 32, 33.

Таблица 18

Определение стандартных энергий Гиббса при образовании силицидов

Элемент	Образуемое соединение	Температура образования, °К	Формула, применяемая для расчета энергии Гиббса	ΔG^0 (СЧМ), кДж/моль	ΔG^0 (А – ХМ), кДж/моль	Литературный источник
1) Кальций (Ca)	$CaSi$	298-1123	$-36000 - 0,5T$	-154	-154	[57]
2) Магний (Mg)	Mg_2Si	400-600	$-19150 + 7,065T$	-29	-29	[57]
3) Титан (Ti)	Ti_5Si_3	1700-2000	$-726000 + 432T$	58	95	[57]
			$-540000 + 348T$	234	264	[57]
	$TiSi$	1600-2000	$-135000 + 87T$	59	66	[57]
			$-120000 + 78T$	57	63	[57]
	$TiSi_2$	1550-2000	$-131400 + 87T$	74	81	[57]



Рисунок 32. Стандартные энергии Гиббса при образовании силицидов для чугунов марки СЧМ



Рисунок 33. Стандартные энергии Гиббса при образовании силицидов для чугунов марки А-ХМ

Проведенный термодинамический анализ стандартных энергий Гиббса при образовании силицидов для чугунов марки СЧМ и А-ХМ показал возможность образования в чугунах следующего соединения: CaSi. Анализ кристаллографии данного соединения (приложение 2), выявил, что параметры кристаллической решетки силицида кальция CaSi значительно отличаются от параметров кристаллической решетки графита, что исключает возможность применения данного соединения в качестве потенциальной подложки для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

3.6. Возможность образования других комплексных соединений

Оценивалась возможность образования следующих комплексных соединений: оксикарбиды, оксинитриды, интерметаллиды, использовались справочные данные из различных книг и справочников [57-71].

Оксикарбиды – тип комплексного соединения, содержащий в своем составе кислород и углерод, которые не связаны друг с другом, а объединены с другими элементами.

Оксинитриды – тип комплексного соединения, который содержит в своем составе кислород и азот, не связанные друг с другом, а объединенных с другими элементами.

Интерметаллиды (интерметаллические соединения, интерметаллидные включения [7, 64]) представляют собой химические соединения двух или более металлов.

Основной особенностью данного типа комплексных соединений, является то, что они образуются при более высоких температурах, нежели проанализированные ранее оксиды, карбиды, нитриды, сульфиды, силициды. Рассмотрим некоторые основные комплексные соединения:

1) Оксикарбид циркония. Температура образования согласно данным [57, 59] составляет 1800-2000°K и 1900-2500°K

2) Оксикарбид титана. Температура образования согласно данным [57, 59] составляет 1600°С = 1873°K.

3) Оксинитрид циркония. Температура образования согласно данным [57, 59] составляет 1500°С = 1773°K.

4) Оксинитрид титана. Температура образования согласно данным [57, 59] составляет 1500°С = 1773°K.

В нашем случае, максимальная температура заливаемого в ковш расплава составляет: для чугуна марки СЧМ – 1713°K, для чугуна марки А-ХМ – 1733°K, таким образом, образование данных типов комплексных соединений в условиях конкретного производства маловероятно.

Рассмотрим основные соединения на базе легирующих элементов, образование которых в расплаве чугуна возможно:

В двойной системе Ti-Cr, возможно образование трех интерметаллидных соединений типа $TiCr_2$, с температурой образования 1273-1643 °K в зависимости от типа (низкотемпературный, среднетемпературный, высокотемпературный) [63, 65, 70].

В система Cr-Nb образуются 2 интерметаллидных соединения типа $NbCr_2$ [63, 65], высокотемпературная модификация имеет температуру кристаллизации 1993-1863 °K, однако является неустойчивой. В свою очередь, образование низкотемпературного интерметаллидного соединения $NbCr_2$ возможно в интервале температур 293-1863 °K;

Кристаллическая решетка интерметаллидного соединения $TiCr_2$ по данным [63, 65], совпадает по параметрам с кристаллической решеткой графита, что говорит о возможности использования данного соединения в качестве потенциальной подложки для зарождения графита согласно принципу Данкова-Конобеевского. Для высокотемпературной модификации интерметаллидного соединения $NbCr_2$ также характерно совпадение параметров кристаллической решетки, однако данное соединение является неустойчивым, а в низкотемпературной модификации $NbCr_2$ кристаллическая решетка – кубическая (ОЦК), поэтому оно не сможет выступать в качестве потенциальной подложки для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуна.

Для некоторых двойных систем не характерно образование интерметаллидов, в таких случаях образуются непрерывные ряды твердых растворов. Непрерывный ряд твердых растворов – это система, в которой компоненты неограниченно растворяются друг в друге в твёрдом состоянии, образуя однородную фазу с непрерывным изменением состава.

В частности образование непрерывных рядов твердых растворов характерно для систем: Ti-Mo (температурой образования соединения от 1943-2896 до 1153°K) [63,66]; Cr-Mo (при температуре 1153-2093 °K, однако согласно данным [65], эти фазы в литых сплавах не встречаются); Cr-V (при T ниже 2136-2041°K) [65]; Mo-Nb (при T ниже 2896-2742 °K) [66]; Mo-V (при T ниже 2896-2183 °K) [66]; Nb-V (при T ниже 2742-2133 °K) [66], однако, анализ кристаллографии данных соединений [63, 65, 66], отрицает возможность их использования в качестве потенциальных подложек для зарождения графита, т.к. для всех рассмотренных непрерывных рядов твердых растворов характерна кубическая кристаллическая решетка (ОЦК), параметры которой значительно отличающаяся от параметров кристаллической решетки графита.

В тройных системах типа Ti-Mo-Nb и Ti-Cr-Mo возможно образование непрерывных рядов твердых растворов с кубической кристаллической решеткой, однако температуры образования данных рядов выше 2173 °K.

При рассмотрении тройных систем особое внимание следует уделить системе Ti-Nb-Cr, в которой возможно образование непрерывных рядов твердых растворов $TiCr_2 - NbCr_2$ при температурах от 2173 до 1673 °К, которые могут находиться в 2 модификациях: с гексагональной или с кубической кристаллической решеткой [63]. Модификация с гексагональной кристаллической решеткой, может потенциально быть подложкой для зарождения графитовой фазы, согласно приложению 2.

На базе вводимых в расплав чугуна легирующих элементов возможно образование большого количества различных интерметаллидных соединений, в большинстве случаев данные соединения образуются при высоких температурах (порядка 2000 °К и выше), однако важным является стабильность данных соединений при температурах модифицирования чугуна (1700-1800 °К), что делает возможным применения данных соединений в качестве потенциальных подложек для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

Таким образом, проведенный анализ показал возможность образования в чугуне интерметаллидных соединений и непрерывных рядов твердых растворов на базе легирующих элементов модификаторов, однако наибольшее внимание следует уделить следующим соединениям: $TiCr_2$ и $TiCr_2 - NbCr_2$, температуры образования которых близки к температурам модифицирования, а также параметры кристаллической решетки которых схожи с параметрами кристаллической решетки графита. На основании сопоставления кристаллографических плоскостей и их размеров (приложение 2) были выявлены совпадения по базисной плоскости между интерметаллидным соединением $TiCr_2$ и графитом, что говорит о возможности данного соединения выступать в качестве потенциальной подложки для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ, применяемых для производства поршневых колец, согласно принципу структурного (ориентационного) и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

На следующем этапе были проведены экспериментальные исследования различных составов модификаторов для выбора наиболее подходящих при производстве чугунов для поршневых колец.

3.7. Экспериментальная проверка различных составов модификаторов

Были проведены более 50 опытных плавок на АО «КЗПК», исследовалось влияние различных составов комплексных модификаторов на основе ФС60-ФС75 с добавками бария, кальция, церия, алюминия, циркония, стронция и лантана, состав применяемых модификаторов указан в приложении 3. Результаты экспериментальных работ представлены в приложениях 4, 5.

После проведенного анализа, были составлены таблицы соответствия полученных маслотно-жировых заготовок поршневых колец из чугунов марок СЧМ и А-ХМ согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008. Оценивались три основных параметра: химический состав, микроструктура и механические свойства. Полученные данные указаны в таблицах 19, 20.

Таблица 19

Соответствие полученных маслотно-жировых заготовок из чугуна марки СЧМ согласно ТТМ 39-76

№ модификатора (приложение 3)	Активные элементы	Параметр соответствия		
		Хим. состав	Микроструктура	Механич. свойства
Исходная технология	Si, Mg, Ca, Al, Ti	–	–	–
№3 (500 гр.)	Si, Ba, Ca, Al	–	–	–
№4 (300 гр.)	Si, Ce, Ca, Al	–	–	–
№1 (400 гр.) + №5 (300 гр.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr	+	–	+
№5 (800 гр.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr	–	+	–
№5 (400 гр.) + №4 (400 гр.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr, Ce	–	+	-
№5 (375 гр.) + №4 (375 гр.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr, Ce	–	+	-
№8 (600 гр.) + №9 (200 гр.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr, Ce, La, Mg	–	+	-
№8 (500 гр.) + №9 (300 гр.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr, Ce, La, Mg	+	–	+
№8 (600 гр.) + №9 (300 гр.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr, Ce, La, Mg	+	–	-

№8 (700 гр.) + №9 (100 гр.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr, Ce, La, Mg	–	+	+
№8 (800 гр.)	Si, Ca, Al, Sr	–	+	+
№8 (900 гр.)	Si, Ca, Al, Sr	–	+	+
№8 (800 гр.)	Si, Ca, Al, Sr	+	+	+
№8 (400 + 300 гр.)	Si, Ca, Al, Sr	+	+	+

Согласно данным из таблицы 19, всем требованиям по химическому составу, микроструктуре и механическим свойствам согласно ТТМ 39-76 удовлетворяют маслотно-заготовки поршневых колец, полученные из чугуна марки СЧМ при помощи модификатора №8, состоящего из следующих активных компонентов: Ca, Al, Sr.

Таблица 20

Соответствие полученных маслотно-заготовок из чугуна марки А-ХМ согласно ТИ 78.008

№ модификатора (приложение 3)	Активные элементы	Параметр соответствия		
		Хим. состав	Микроструктура	Механич. свойства
Исходная технология	Si, Mg, Ca, Al, Ti	–	–	–
№1 (11кг.) + №2 (4 кг.)	Si, Ca, Al, Zr, Ba	+	–	–
№4 (2,5 кг.)	Si, Ca, Al, Ce	+	–	+
№3 (4,5 кг.)	Si, Ca, Al, Ba	–	–	–
№3 (5,5 кг.)	Si, Ca, Al, Ba	–	+	–
№6 (2,5 кг.) + №8 (2,5 кг.)	Si, Ca, Al, Zr, Sr	+	–	–
№7 (3+2 кг.)	Si, Ca, Al, Ba, Sr, Zn, Mg, Ce	+	–	–
№7 (3 кг.)	Si, Ca, Al, Ba, Sr, Zn, Mg, Ce	+	–	–
№8 (3,5 кг.) + №9 (1,5 кг.)	Si, Ca, Al, Sr, Ce, Mg, La	–	–	–
№8 (4 кг.) + №9 (1 кг.)	Si, Ca, Al, Sr, Ce, Mg, La	–	–	–
№8 (5 кг.)	Si, Ca, Al, Sr	–	–	–

№8 (5 кг.) + №9 (0,5 кг.)	Si, Ca, Al, Sr, Ce, Mg, La	–	–	–
№8 (5,5 кг.)	Si, Ca, Al, Sr	–	–	–
№8 (4,5 кг.)	Si, Ca, Al, Sr	–	+	+
№8 (4 кг.)	Si, Ca, Al, Sr	+	+	+
№8 (3,5 кг.)	Si, Ca, Al, Sr	+	+	+

Согласно данным из таблицы 20, всем требованиям по химическому составу, микроструктуре и механическим свойствам согласно ТИ 78.008 удовлетворяют маслотно-заготовки поршневых колец, полученные из чугуна марки А-ХМ при помощи модификатора №8, состоящего из следующих активных компонентов: Ca, Al, Sr.

При проведении дальнейших экспериментальных исследований оценивалась возможность изменения концентрации следующих основных (Si) и активных (Al, Ca, Sr) элементов модификатора по методике, описанной в главе 2.6. Анализ результатов экспериментальных исследований производился по 3 основным параметрам соответствия НТД: структуре графитовой фазы, металлической матрице и твердости материала поршневых колец. Согласно данным из таблиц 10-13, обеспечить показатели по структуре и свойствам (равномерно распределенный пластинчатый графит с длиной включений 45-90 мкм, перлитная металлическая матрица, дисперсностью ПД 0,5-1, фосфидная эвтектика типа ФЭ1-ФЭ3, твердость – 217-302 НВ) возможно только при использовании следующего состава комплексного модификатора: Si – 74-75%, Ca – 0,2-0,4%, Sr – 0,9-1,0%, Al – 0,4-0,5%, Fe – ост.

Выводы к главе 3

1. Проведен термодинамический расчет, заключающийся в определении стандартных энергий Гиббса при образовании следующих химических соединений: сульфидов, оксидов, нитридов, силицидов, карбидов и других комплексных соединений для активных элементов модификаторов, использованных при проведении экспериментальных работ.

2. Выделены следующие соединения, которые могут образовываться в расплаве чугуна : оксиды – Al_2O_3 , BaO , CaO , SiO_2 , La_2O_3 , SrO , TiO_2 , CeO , ZrO_2 ; сульфиды – Al_2S_3 , BaS , CaS_2 , SiS , LaS , LaS_2 , SrS , TiS_3 , CeS , ZrS , MnS ; нитриды – AlN , Ca_3N_2 , Si_3N_4 , LaN , Sr_3N_2 , TiN , CeN , ZrN ; карбиды – Al_4C_3 , BaC_2 , CaC_2 , SiC , LaC_2 , Ce_2C_3 , CeC_2 ; силициды – CaSi , интерметаллиды – TiCr_2 и NbCr_2 и непрерывные ряды твердых растворов $\text{TiCr}_2 - \text{NbCr}_2$.

3. Анализ кристаллографии химических соединений показал, что наиболее предпочтительными являются те из них, параметры кристаллической решетки которых совпадают с параметрами кристаллической решетки графита, а именно: оксиды SiO_2 и La_2O_3 , сульфид алюминия Al_2S_3 , карбид кремния SiC , нитриды AlN , Ca_3N_2 , Si_3N_4 , Sr_3N_2 , а также интерметаллидное соединение TiCr_2 и непрерывный ряд $\text{TiCr}_2 - \text{NbCr}_2$, что говорит о возможности использования данных соединений в качестве потенциальных подложек для зарождения графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ.

4. Были проведены экспериментальные исследования различных составов модификаторов, которые показали, что всем требованиям по химическому составу, микроструктуре и механическим свойствам согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008 удовлетворяют маслотное заготовки поршневых колец, полученные из чугуна марок СЧМ и А-ХМ при помощи комплексного модификатора следующего состава: $\text{Si} - 74-75\%$, $\text{Ca} - 0,2-0,4\%$, $\text{Sr} - 0,9-1,0\%$, $\text{Al} - 0,4-0,5\%$, $\text{Fe} - \text{ост.}$

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ СЕРЫХ ЧУГУНОВ

4.1. Оценка взаимосвязи твердости со структурой легированных серых чугунов с пластинчатым графитом, применяемых для изготовления поршневых колец

Согласно ГОСТу 9515-81 «Поршневые кольца для двигателей внутреннего сгорания» и ТИ 78.008 поршневые кольца должны удовлетворять следующим требованиям по твердости – 217-302 НВ (96,5-106 HRB). Обеспечить необходимые показатели по структуре и твердости можно при использовании технологий модифицирования чугуна и рациональном выборе составов модификаторов.

Твердость принято считать интегрирующим показателем механических, а также некоторых технологических (обрабатываемость, ковкость) [72 – 74] и эксплуатационных (износостойкость) [75 – 78] свойств материалов. Существуют эмпирические соответствия между значением твердости и некоторыми механическими характеристиками [79 – 80].

При производстве маслотноных заготовок поршневых колец, следует большое внимание уделять показателям твердости полученных образцов, так как это в дальнейшем сказывается на других свойствах чугуна, в частности на обрабатываемости.

Твердость связана с обрабатываемостью обратной зависимостью, т.е. при увеличении твердости обрабатываемость ухудшается, модифицированный чугун хорошо обрабатывается при твердости не выше 300 НВ. При этом нижний предел твердости также следует регулировать, т. к. уменьшение твердости, за счет увеличения длины графитовых включений, ведет к увеличению шероховатости поверхности [93]. При этом обрабатываемость серых чугунов можно оценить по параметрам структуры по следующей эмпирической зависимости, представленной уравнением линейной регрессии [81]:

$$M = 195,5 - 1,26V_{\Pi} + 11,7V_{\Gamma} + 1,2S_{\Gamma}, \quad (3)$$

где $V_{\text{п}}$ – объем перлита в металлической матрице чугуна; $V_{\text{г}}$ – объем графита в структуре; $S_{\text{г}}$ – длина графитовых включений в чугуне. По ГОСТ 3443-87 именно количество и размер включений графитовой фазы может быть оценен численно, в то время как распределение и форма графита имеют качественное описание.

В англоязычной литературе для оценки взаимосвязи структуры и твердости серого чугуна предложено использовать правило аддитивности. Например, в справочном руководстве ASM для определения твердости чугуна по известной его структуре можно применять следующую зависимость [82]:

$$HB = HB_{\text{ф}}f_{\text{ф}} + HB_{\text{п}}f_{\text{п}} + HB_{\text{г}}f_{\text{г}} + HB_{\text{ц}}f_{\text{ц}}, \quad (4)$$

где

$$HB_{\text{ф}} = HB_{\text{Fe}} + \sum_i C_i \cdot \%X_i, \quad (5)$$

и

$$HB_{\text{п}} = C_1 + \sum_i C_i \cdot \%X_i + C_2 \cdot \lambda_{\text{п}}^{-n}. \quad (6)$$

Здесь $HB_{\text{ф}}$, $HB_{\text{п}}$, $HB_{\text{г}}$, $HB_{\text{ц}}$, и HB_{Fe} – соответственно твердости феррита, перлита, графита, цементита и чистого железа; $\lambda_{\text{п}}$ – степень дисперсности перлита, определяемая величиной межпластинчатого расстояния феррита и цементита; C_i и n – константы, которые определяются экспериментально. В соответствии с предложенной методикой предполагается, что в расчете твердости чугуна необходимо использовать твердости структурных составляющих, например, представленные в таблице 21 [83 – 84].

Таблица 21

Твердость структурных составляющих серого чугуна [83 – 84]

Структурная составляющая	Твердость	
	HB	HV
Графит [83]	2 – 5	
Железо	70	
Феррит, легированный кремнием (0,82 % Si)	88	
Феррит, легированный кремнием (2,28 % Si)	124	
Феррит, легированный кремнием (3,4 % Si)	150	

Перлит зернистый		130 – 180	
Перлит пластинчатый (феррит, легированный кремнием + цементит) в зависимости от степени дисперсности (λ_n)		175 – 330	
Аустенит			239 – 450
Цементит			800 – 1080
Легированный цементит (при концентрации < 10 % Cr) $(Fe, Cr)_3C$			830 – 1370
Карбид хрома (при концентрации > 13 % Cr) $(Fe, Cr)_7C_3$			1227 – 1475
Фосфид- ная эв- тектика	Псевдодвойная (ФЭ1 – ФЭ2 по ГОСТ 3443)		420 – 740
	Тройная с иглами цементита (ФЭ4)		720 – 820
	Тройная с пластинами цементита (ФЭ5)		810 – 835

Однако еще в работе В.К. Григоровича было доказано, что правило аддитивности не может быть использовано для расчета твердости, так как на это свойство помимо объемного содержания структурных составляющих оказывают влияние морфологические особенности строения различных фаз и их дисперсность. Согласно данным, указанным в справочнике Н.Г. Гиршовича [62], считается, что твердость напрямую зависит от размера графитовых включений (чем меньше размер графитовых включений, тем выше твердость), при этом практического доказательства данного утверждения нет, в частности для серых чугунов, работающих в узлах трения, которые считаются наиболее чувствительными к структуре материалами.

В свою очередь, размер и количество графитовых включений, как же, как и при определении обрабатываемости по зависимости (3), оказывает существенное воздействие на упругие свойства чугуна. В сером чугуне модуль упругости в значительной мере зависит от размеров графитовых включений, причем это влияние

превышает даже влияние количества графита [62]. Уменьшение длины графитовых включений ведет к увеличению модуля упругости. Таким образом, тема взаимосвязи между количественными параметрами графитовой фазы серых чугунов с механическими, эксплуатационными и технологическими структурнозависимыми свойствами является безусловно актуальной.

Методики определения твердости для серых чугунов весьма разнообразны. Наиболее широко используемыми для чугунов являются два метода определения твердости:

1) Определения твердости по Бринеллю (индентор – металлический шарик, нагрузка $P=750\text{кгс}$, $d_{\text{ш}}=5\text{ мм}$, $t=10\text{ сек}$);

2) Определение твердости по Роквеллу (индентор – стальной шарик нагрузка $P=100\text{кгс}$, шкала В) [62].

Определение твердости методами Роквелла, Шора, Виккерса и др. является менее эффективным, т. к. при большом размере графитовых включений возможны большие расхождения в показателях твердости. Эти показатели, согласно Н.Г. Гиршовичу [62], тем больше, чем меньше площадь измерения по тому или иному способу определения твердости и чем крупнее графит.

Анализ производили более чем на 50 маслотно-графитных заготовках поршневых колец, полученных в результате экспериментальных и опытно-промышленных плавов, на АО «КЗПК». Маслоты представляют собой втулочные заготовки, которые на предприятии получают литьем в ПГФ [94]. Работы проводились с двумя марками серых чугунов – СЧМ и А-ХМ, химический состав данных чугунов указан в таблице 5.

Определяли твердость методом Бринелля, по средней линии на трех участках маслотно-графитной заготовки. Число твердости определяли как среднее арифметическое трех полученных результатов [4]. В качестве экспериментальной установки для измерения твердости использовали стационарный твердомер по Бринеллю ТБ 5004.

Далее из готовых маслотно-графитных образцов отбирались образцы для микроструктурных исследований. Производилось дополнительное механическое шлифование и полирование торцевой поверхности образцов для подготовки шлифов.

Изучали размерно-топологические параметры графитовой фазы на нетравленных шлифах. Структура оценивалась по результатам исследований образцов не менее чем в 3-х полях зрения. Исследование и фотофиксацию изображений микроструктуры проводили на металлографическом микроскопе ММР-2.

Микроструктура образцов была исследована согласно ГОСТу 3443-87 «, оценивались 4 основных показателя графитовой фазы: форма, длина, распределение и количество, далее для уточнения данных был проведен дополнительный количественный анализ длины и количества графитовых включений в программе ImageJ [85]. Основные стадии анализа в программе ImageJ показаны на рисунке 34.

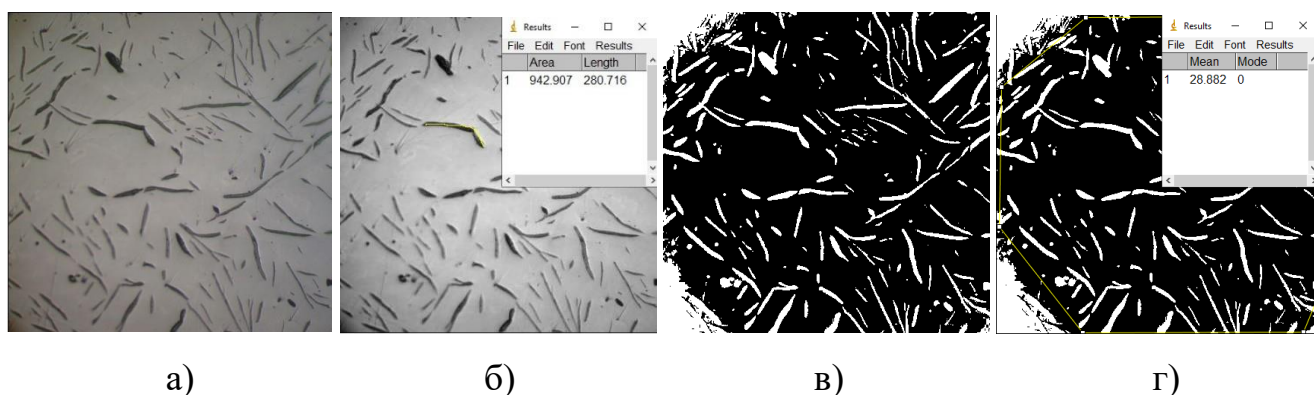


Рисунок 34. Анализ изображений в программе ImageJ: а – исходное изображение; б – определение длины графитовых включений; в – бинарное изображение; г – определение количества графитовых включений

Полученные данные измерения твердости и микроструктурного анализа образцов были систематизированы в программе Excel (приложение 6). Был посчитан коэффициент корреляции:

$$r = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sum\sqrt{(x - \bar{x})^2}\sum(y - \bar{y})^2}, \quad (7)$$

где x, y – значения исследуемых признаков, \bar{x}, \bar{y} – средние значения исследуемых признаков.

Проводили оценку корреляции для следующих взаимосвязей твердости со следующими показателями размерно-геометрических параметров графитовой фазы: твердость (НВ) – форма включений графита, твердость – длина включений

графита, твердость – распределение включений графита, твердость – количество включений графита. Результаты оценки коэффициентов корреляции представлены в таблице 22.

Таблица 22

Значения коэффициентов корреляции (r) для оценки взаимосвязей твердость (НВ) – размерно-геометрический параметр графитовой фазы

Размерно-геометрический параметр графитовой фазы	Марка легированного чугуна с пластинчатым графитом	
	СЧМ	А-ХМ
Форма включений	0,18	0
Длина включений	- 0,87	- 0,88
Распределение включений	- 0,28	0,04
Количество включений	- 0,06	0,71

Проанализировав полученные результаты математического моделирования, можно сделать следующие выводы:

1. Отсутствуют сильные корреляционные зависимости во взаимосвязях твердости маслотно-заготовок, полученных из чугуна марки СЧМ - форма, распределение и количество графитовых включений, из чугуна марки А-ХМ форма и распределение, т.к. значение коэффициента корреляции близкое к нулю говорит о слабой взаимосвязи между переменными;

2. Для чугуна марки А-ХМ прослеживается прямая зависимость твердости от количества графитовых включений, о чем говорит положительное значение коэффициента корреляции $r = 0,71$. Фактически по результатам наших исследований твердость повышается при увеличении количества графитовых включений (рисунок 35, а).

При этом выявлено существенное противоречие, ведь согласно данным работ [7, 81,83,85, 93], твердость напротив должна повышаться при уменьшении количества графитовых включений. Обосновать полученную зависимость в чугуне марки А-ХМ можно следующим образом: данный тип чугунов дополнительно легируют сильными карбидообразующими элементами (Cr и Mo), кроме того, данный чугун

имеет большую степень насыщенности за счет более высокой концентрации кремния.

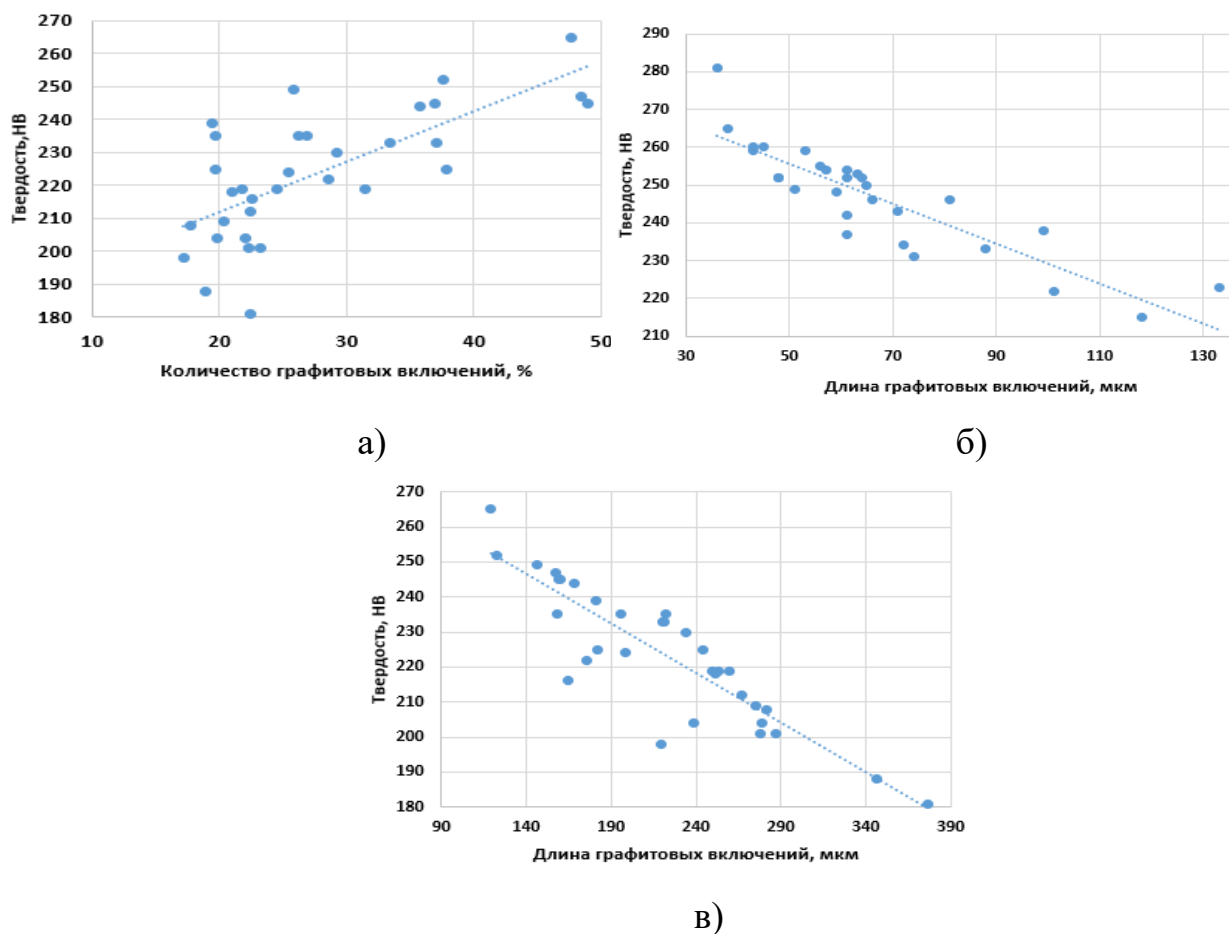


Рисунок 35. Зависимость твердости от: а – количества включений графита в А-ХМ; б – длины включений графита в СЧМ; в – длины включений графита в А-ХМ

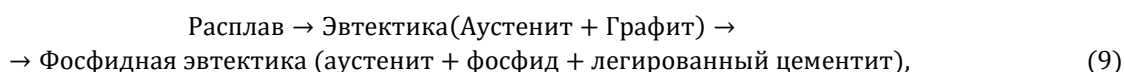
Степень насыщенности рассчитывается по формуле [93]:

$$S_c = \frac{\%C}{4,3 - \frac{1}{3}(\%Si + \%P)}, \quad (8)$$

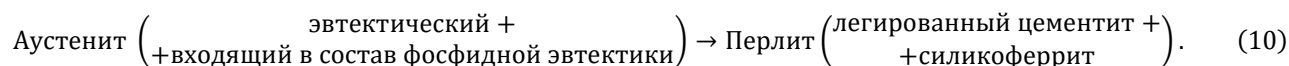
где $\%C$, $\%Si$ и $\%P$ – концентрации углерода, кремния и фосфора в чугуна соответственно. Чем ближе степень насыщенности к 1, тем более эвтектическая будет кристаллизация. На основании расчета степень насыщенности чугуна А-ХМ находится в диапазоне $[0,83; 0,98]$, а для чугуна марки СЧМ $[0,78; 0,9]$. Таким образом на основании проведенного расчета можно утверждать, что чугун марки А-ХМ склонен к формированию стабильной графитно-аустенитной эвтектики, а в доэвтектическом чугуна марки СЧМ на первой стадии формирования структуры происходит выделение дендритов аустенита из расплава.

При этом необходимо учесть, что в процессе формирования структуры протекает конкуренция между отдельными фазами за углерод, растворенный в чугуне. На первой стадии формирование структуры чугуна А-ХМ происходит преимущественно путем эвтектической кристаллизации, в которой ведущую роль играет графит, а не аустенит. Эвтектический аустенит обогащен легирующими элементами: карбидообразующими (Mn, Cr, Mo) и ферритизирующим (Si). Карбидообразующие элементы понижают термодинамическую активность углерода в чугуне, а кремний напротив повышает ее, в этих условиях аустенит оказывается обогащен углеродом. Фосфидная эвтектика формируется на заключительном этапе стадии затвердевания, при этом количество ее будет также напрямую зависеть от количества графитовой фазы. Так как чугун марки А-ХМ склонен к эвтектической кристаллизации, то количество графитовой фазы в нем больше, чем в СЧМ. В чугунах фосфидная эвтектика выделяется из маточного расплава в периферийной области между эвтектическими зернами, которые в структуре чугуна могут быть определены по окончаниям графитовых пластин. То есть для данного легированного чугуна характерна взаимосвязь, в соответствии с которой эвтектические зерна определяют графитовой фазы, а та, в свою очередь, оказывает влияние на формирование тройной фосфидной эвтектики. На второй стадии из эвтектического аустенита, а также аустенита, входящего в состав тройной фосфидной эвтектики, выделяется перлит, состоящий из легированного цементита $(Fe, Cr, Mo)_3C$ и феррита, легированного кремнием (силикоферрита). Легированный цементит и феррит, легированный кремнием, имеет большую твердость чем нелегированный (Fe_3C) и нелегированный феррит (см. таблицу 21). Схематично описанные процессы можно представить в следующем виде:

I стадия:



II стадия:



Таким образом рост количества графита в структуре чугуна компенсируется выделением более твердых структурных составляющих перлита (легированного цементита и силикоферрита), что объясняет рост твердости с увеличением количества графита в чугунах марки А-ХМ. При большом количестве графита, которое как правило проявляется в увеличении длины и толщины его пластин возрастает насыщение аустенита углеродом (при вторичной кристаллизации избыток углерода выделяется в виде графитовых осадений на уже имеющихся включениях графитовой фазы), увеличивается количество легированного цементита в составе перлита и фосфидной эвтектики. При этом количество выделившегося графита определяется его общей концентрацией в чугуне и оказывает влияние на формирование эвтектических ячеек и объем тройной фосфидной эвтектики. В чугуне марки СЧМ данное явление менее ярко выражено, по причине меньшей степени насыщенности (8) данного чугуна он классифицируется как доэвтектический, поэтому на первой стадии (9) из расплава происходит выделение дендритов первичного аустенита. Легирующие элементы (Mn, Cr, Ni), используемые для перлитизации металлической матрицы чугуна марки СЧМ не могут обеспечить повышение микротвердости легированного цементита сопоставимой с эффектом, наблюдаемым в чугуне А-ХМ. Кроме того, в чугуне СЧМ меньше содержание кремния чем в А-ХМ, и как следствие меньше твердость феррита, входящего в состав эвтектоида.

3. Длина включений графита напрямую влияет на показатели твердости маслот, полученных из обоих марок чугуна. Значение величины приближенное к единице показывает, что данные величины находятся в сильной корреляционной зависимости, при этом знак минус указывает на характер связи: твердость находится в обратной зависимости от длины графитовых включений (как показано на рисунке 35, б, в), т.е. наилучшие показатели твердости будут достигнуты при наименьшей величине графитовых включений:

- для чугунов марки СЧМ – наилучшими показателями твердости 260-280 НВ обладают образцы с длиной графитовых включений 45 мкм (рисунок 36, а), а при длине включений графита 90 мкм (рисунок 36, б) наблюдается значительное

снижение твердости – минимальный показатель 215 НВ, уравнение регрессии имеют следующий вид:

$$HB = -0,53S_r + 282,06 \quad (11)$$

Коэффициент детерминации $R^2 = 0,76$, значение данного коэффициента означает, что расчетные параметры модели на 76 % объясняют зависимость между изучаемыми параметрами;

• для чугунов марки А-ХМ – наилучшими показателями твердости 250-265 НВ обладают образцы с длиной графитовых включений 90 мкм (рисунок 37, а), при увеличении длины включений графита показатели твердости значительно падают, при длине 180 мкм (рисунок 37, б) – максимальное значение твердости составляет 249 НВ, а при длине 350 мкм (рисунок 37, в) – всего 219 НВ, , уравнение регрессии имеют следующий вид:

$$HB = -0,23S_r + 0,68V_r + 254,89 \quad (12)$$

коэффициент детерминации $R^2 = 0,84$, следовательно расчетные параметры модели на 84 % объясняют зависимость между изучаемыми параметрами.

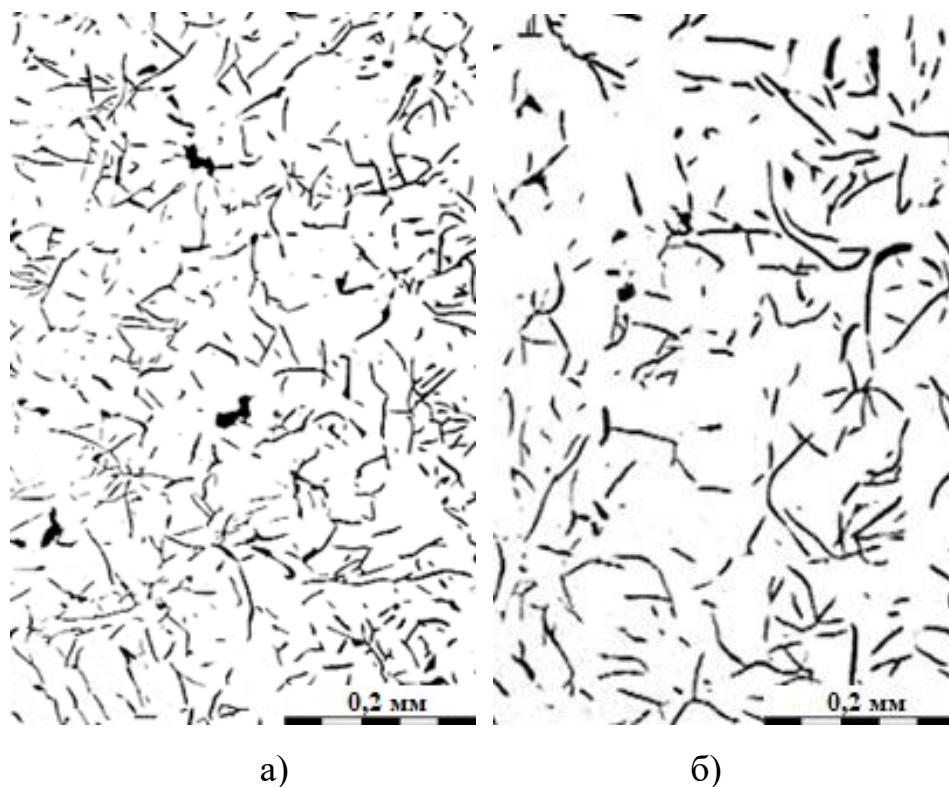


Рисунок 36. Микроструктура графитовой фазы в чугуне марки СЧМ (образцы не травлены), $\times 100$: а) 45 мкм, б) 90 мкм

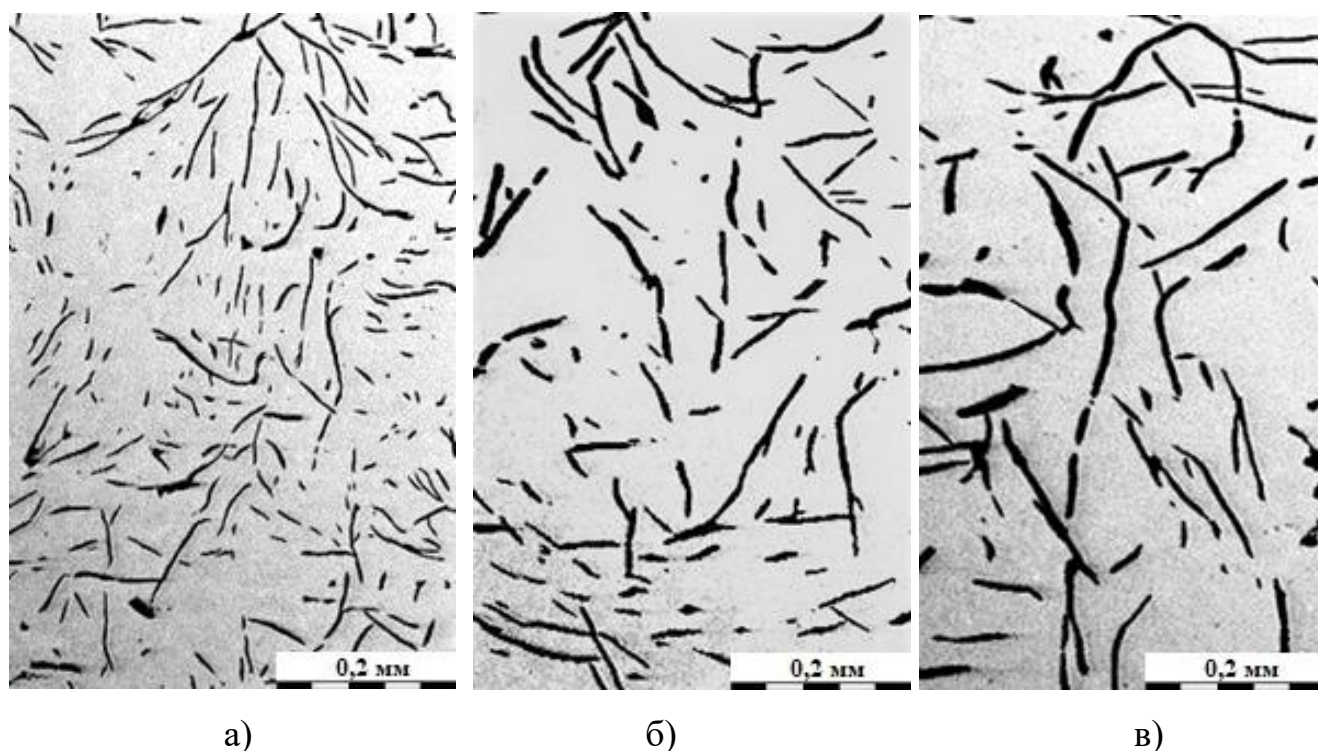


Рисунок 37. Микроструктура графитовой фазы в чугунах марки А-ХМ (образцы не травлены), $\times 100$: а) 90 мкм, б) 180 мкм; в) 350 мкм.

На основании полученных результатов экспериментально доказано, что твердость напрямую зависит от длины графитовых включений в легированном чугуне с пластинчатым графитом: при уменьшении длины графитовых включений увеличивается твердость. При этом оптимальные показатели твердости достигаются в чугунах марки СЧМ при длине включений графита 45 мкм, в чугунах марки А-ХМ при 90-180 мкм, в свою очередь такие показатели графитовой фазы, как форма, распределение и количество в меньшей мере оказывают влияние на твердость.

Для чугуна марки А-ХМ объяснена корреляционная зависимость повышения твердости с увеличением количества графитовой фазы. Причина данного явления объясняется комплексом факторов. Во-первых, морфологическими особенностями строения, как показал расчет степени насыщенности чугунов, марка А-ХМ относится к эвтектическим, а СЧМ к доэвтектическим, что сказывается на различии в строении этих сплавов. Во-вторых, чугуны А-ХМ и СЧМ имеют разные схемы легирования. Легирующие элементы, присутствующих в чугуне марки А-ХМ, которые представлены одновременно сильными карбидообразующими компонентами (Cr, Mo) и относительно высокой концентрацией графитизирующего элемента –

кремния. Такое легирование чугуна приводит к формированию в перлите и фосфидной эвтектике структурной составляющей – легированного цементита (Fe, Cr, Mo)₃C, который превосходит по твердости цементит (Fe_3C), и силикоферрита, обладающего большей твердостью чем нелегированный феррит. При большем количестве графита возрастает насыщение аустенита углеродом, что способствует увеличению легированного цементита и силикоферрита в составе перлита и фосфидной эвтектики и как следствие сказывается на увеличении твердости чугуна А-ХМ.

4.2. Формирование включений графитовой фазы в чугуне марок СЧМ и А-ХМ

Рассмотрению вопроса формирования включений графитовой фазы в серых чугунах уделяется огромное значение, основные исследования по данной тематике связаны с работами зарубежных исследователей Т. Скаланда, И. Рипозана, М. Чизамера М., С. Стана [2, 3, 23, 91]. Согласно их исследованию, было обнаружено, что в серых чугунах мелкие частицы преимущественно оксидов выступают в роли ядер или центров включений типа Mn(X)S , которые, в свою очередь, являются основными центрами кристаллизации включений пластинчатого графита при небольших степенях переохлаждения. В отечественном материаловедении чугунов результаты исследований в рамках данной концепции были опубликованы к.т.н. О.С. Камаровым и В.Д. Тульевым в 1984 году [92]. Согласно современному подходу, представленному в работе В.Я. Гольдштейна и В.Ю. Новикова [93], гетерогенному зарождению центров кристаллизации могут способствовать любые твердые частицы, присутствующие в расплаве.

Однако авторы, придерживающиеся данной теории, рассматривают влияние модификаторов для серого чугуна только с позиции модификаторов I группы согласно классификации П.А. Ребиндера [18, 19]. То есть тех модификаторов, которые, растворяясь, образуют в расплаве высокодисперсную взвесь различных неметаллических включений (НМВ), выступающие в качестве потенциальных подложек для зарождающейся фазы. Напротив, модификаторы II группы, которые влияют на рост новой фазы, абсорбируясь на определенных кристаллографических

гранях возникающих кристаллов и замедляя их рост, не рассматривают. Формирование включений графитовой фазы на базе модификаторов I группы возможно только при высоком содержании серы, которая расходуется на образование промежуточной подложки $Mn(X)S$ для выделяющейся на ней графитовой фазы. Ряд предприятий на территории нашей страны используют в качестве шихты переделанные десульфурированные чугуны и стальную обрезь Ст3, что обеспечивает при переплавлении в индукционной печи концентрацию серы менее 0,02 % [94]. При таком относительно низком содержании серы данный подход не работает.

Между тем хорошо известно, что компоненты модификаторов, внесенные в жидкий чугун перед заливкой, существенно изменяют физические свойства расплава, в частности поверхностное натяжение [95]. Детально исследовал влияние поверхностного натяжения на особенности формирования графитовой фазы в чугунах Б.С. Мильман со специалистами ЦНИИТМАШ [96-98]. В их работах доказано, что разные кристаллографические плоскости графита имеют разные значения поверхностного натяжения, это позволило выявить следующие закономерности:

для чугуна с пластинчатым графитом:

$$\sigma_{Gr(00l)-ж} > \sigma_{Gr(hk0)-ж}; \quad (13)$$

для чугуна с шаровидным графитом:

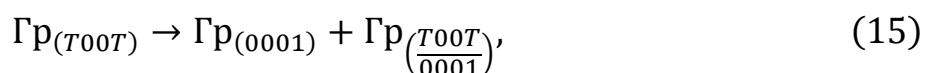
$$\sigma_{Gr(00l)-ж} < \sigma_{Gr(hk0)-ж}, \quad (14)$$

где $\sigma_{Gr(00l)-ж}$ и $\sigma_{Gr(hk0)-ж}$ – межфазное натяжение на границе раздела жидкого чугуна с базисными и призматическими плоскостями решетки графита соответственно. Основной акцент в работах ученых ЦНИИТМАШ был сделан на оценке взаимосвязи поверхностного натяжения с формой графитовых включений в чугунах. В современной работе китайских исследователей из Харбинского университета науки и технологии [99] были точно определены диапазоны изменения поверхностного натяжения в чугуне (с химическим составом, в масс. %: 3,7–4,2 % С, 2,2–3,0 % Si, 0,3–0,5 % Mn, P < 0,06 %, S < 0,02 %, Re > 0,035 %, Ca < 0,02 %, дополнительно модифицирован ферросилицием марки ФС75 и в разных количествах (для изменения формы графита лигатурой 1RETiMg10-5) в зависимости от преобладающей формы графитовых включений (таблица 23).

Взаимосвязь поверхностного натяжения с формой графитовых включений в чугунах [99]

Поверхностное натяжение (в $\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$)	Форма графитовых включений
$\sigma \leq 990$	Пластинчатая
$990 < \sigma \leq 1108$	Вермикулярная (небольшой объем) + Пластинчатая (преобладающий объем)
$1108 < \sigma \leq 1283$	Вермикулярная
$1283 < \sigma < 1385$	Шаровидная (небольшой объем) + Вермикулярная (преобладающий объем)
$\sigma \geq 1385$	Шаровидная

Б.С. Мильман с сотрудниками [96] утверждали, что выявленная ими взаимосвязь поверхностного натяжения с формой графитовых включений, представленная в соотношениях (13 и 14), обусловлена удалением серы и кислорода из расплава вследствие десульфурации и раскисления вводимыми присадками, что в свою очередь объясняется преимущественной десорбцией элементов с призматических плоскостей зародышей графита. Аналогичной гипотезы придерживались украинские исследователи [100, 101]. В частности А.В. Черновол в качестве дополнительного условия к рафинированию расплава от серы и кислорода указывает на необходимость в переохлаждении расплава в момент образования графитовой фазы, а А.А. Баранов указывает на возможность перестройки атомной упаковки на призматической грани по реакции:



где $\text{Гр}_{(T00T)}$ и $\text{Гр}_{(0001)}$ – призматическая и базисная грани графита; $\text{Гр}_{\left(\frac{T00T}{0001}\right)}$ – межзеренная граница в графите, но обе стороны которой огранены призматической и базисной плоскостями. Исследователи Е.И. Марукович и В.Ю. Стеценко [102-105], представляющие Институт технологии металлов НАН Беларуси, придерживаются гипотезы дендритного роста графитовых включений, в котором ведущую роль так же отводят растворенному и абсорбированному кислороду.

В настоящее время изложенные гипотезы объединены в единую теорию поверхностной адсорбции, ключевые особенности которой представлены в справочнике ASM, посвященном чугунам [106]. Теория объясняет переход от пластинчатой к

шаровидной форме графита, неравномерной адсорбцией поверхностно-активных элементов, таких как сера и кислород, преимущественно на призматической грани графита (1010). В процессе модифицирования расплава такими элементами как магний и церий, они образуют химические соединения с абсорбированными элементами, тем самым очищая плоскость графита (1010). В этом случае рост от данной грани, которая превалирует при образовании пластинчатого графита и обладающей наибольшей плотностью атомов в соответствии с правилом Бравэ перейдет к базисной плоскости графита (0001), которая после рафинирования от кислорода и серы будет иметь меньшее поверхностное натяжение, что приведет к формированию шаровидной формы графита.

В современных работах зарубежных исследователей, изложены результаты экспериментальных работ и компьютерного моделирования, подтверждающие данную теорию [107-111].

Однако данная теория в основном сосредоточена на объяснении эволюции формы графитовых включений от пластинчатой к шаровидной, но она же может быть использована и для обоснования и разработки новых составов графитизирующих модификаторов с целью получения требуемых размерно-геометрических параметров графитовой фазы в серых чугунах с пластинчатым графитом.

Таким образом, целью данного исследования является изучение влияния активных и базовых компонентов модификаторов с позиции теории поверхностной адсорбции на формирование требуемых размерно-геометрических параметров графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ, применяемых в производстве поршневых колец маслотно-способом.

Исследования проводились в литейном цехе ОАО «КЗПК» на антифрикционных серых низкосернистых чугунах, применяемых в производстве маслотно-заготовок поршневых колец. Маслоты представляют собой втулочные заготовки, которые на предприятии получают литьем в песчано-глинистые формы. Работы проводились с двумя марками серых чугунов, химический состав которых представлен в таблице 5.

Исследовалось влияние различных составов комплексных модификаторов на основе ферросилиция марок ФС60-ФС75 с добавками в качестве активных элементов: бария, кальция, церия, алюминия, циркония, стронция и лантана. Из каждой плавки отбирали образцы для микроструктурных исследований. Оценка структур проводили по ГОСТ 3443-87 на оптическом металлографическом микроскопе. Размерно-геометрические параметры графитовой фазы и металлической матрицы согласно требуемой нормативно-технической документации (НТД) для изучаемых чугунов представлены в таблице 7.

Были проведены экспериментальные исследования модификаторов, как отечественных, так и зарубежных производителей, а также экспериментальные составы, приведенные в приложении 3.

Отдельные образцы исследовали на сканирующих электронных микроскопах. Для проведения исследований изготавливались микрошлифы образцов. Резку образцов выполняли на ручном отрезном станке Labotom-5. Для облегчения последующей подготовки и улучшения ее результатов, образцы запрессовывали в фенольную смолу с углеродным наполнителем PolyFast, используя автоматический пресс для горячей запрессовки образцов CitoPress, при следующих показателях: время нагрева-2.5 мин до температуры 180 °С при давлении 250 бар, охлаждение 1,5 мин.

Механическую подготовку микрошлифов проводили на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25. Выравнивание поверхности проводили последовательно на SiC-бумаге различной зернистости (80, 120, 220, 500, 800, 1200) с использованием в качестве СОЖ воды. Тонкое шлифование проводили на диске MD-Largo с использованием алмазной суспензии DP-Suspension 9 мкм. Полировку проводили на сукне MD-Felt с использованием алмазной суспензии DP-Suspension 3 мкм, MD-Nap с использованием алмазной суспензии DP-Suspension 1 мкм. После полирования микрошлифы промывали спиртом и просушивали.

Определение локального элементного состава образцов проведено на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA 10, оснащённом

энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 0.5 нА.

Определение локального элементного состава образцов проведено в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309-2015 (локальность анализа 1 мкм², глубина анализа 1 мкм) с применением калибровки по сертифицированным эталонам. Диапазон регистрируемых элементов для качественного анализа – от Be (атомный номер $Z=4$) до U ($Z=92$), для количественного анализа – от Na (атомный номер $Z=11$) до U ($Z=92$). Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3. Каждое приведённое значение содержания элемента в указанных цифрах в таблицах и на рисунках в точках определено как среднее по 6 – 8 идентичным измерениям.

Изображения микроструктуры образцов получали в режиме обратно отраженных электронов. Контраст изображения структуры в отражённых электронах определяется средним атомным номером фазы: чем выше атомный номер, тем светлее данный участок. По результатам изучения были получены карты распределения легирующих элементов.

Оценка микроструктур, полученных в результате экспериментальных исследований образцов, показала, что наилучшие показатели по структуре, согласно таблице 7, и свойствам достигаются при использовании модификатора №8 для чугуна марки СЧМ и А-ХМ. Основу данных модификаторов составляет ферросилиций с концентрацией кремния 74-75 %, в качестве активных элементов используются алюминий, кальций и стронций. На рисунке 38 показана структура графитовой фазы, полученная при использовании модификаторов на основе этих элементов. Необходимо отметить, что изделия из чугуна А-ХМ в среднем имеют примерно в 2 – 2,5 раза большую толщину стенки, поэтому большая длина графитовых пластин (рисунок 38, б) закономерна, что находит отражение и в НТД (таблица 7).

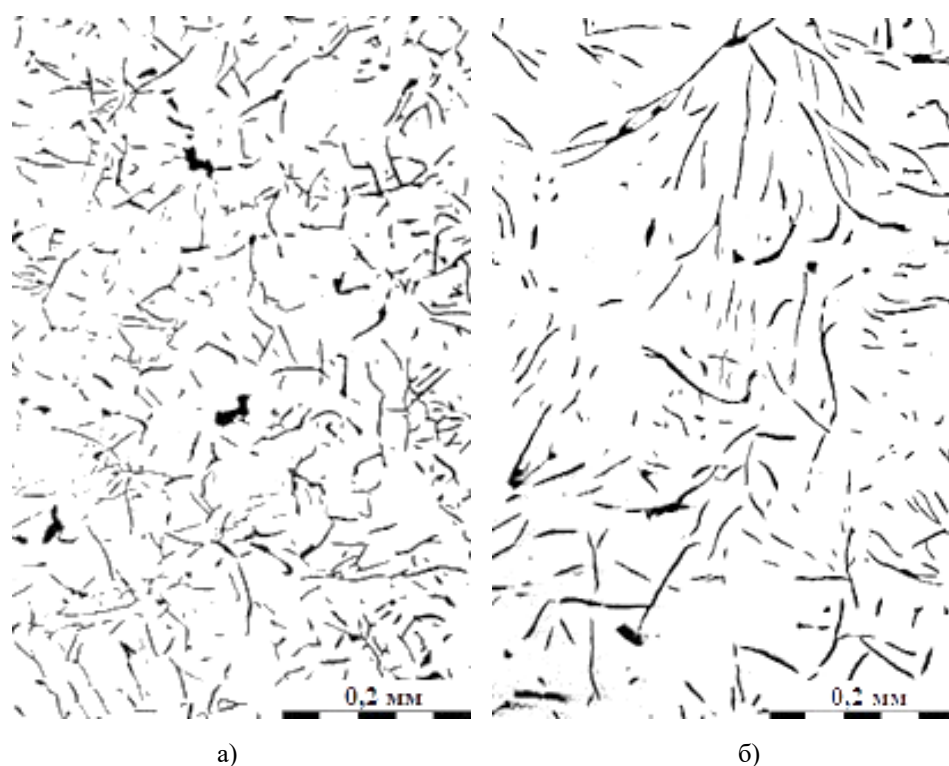


Рисунок 38. Оптимальная по НТД структура графитовой фазы (образцы не травлены), $\times 100$: а) СЧМ – (средняя длина включений графита в соответствии с ГОСТ 3443-87) ПГд45, б) А-ХМ - ПГд90

Посредством электронной микроскопии изучали НМВ, обнаруженные в плоскости шлифа экспериментальных образцов. Результаты исследований представлены на рисунке 39. Основные типы включений, выявленных в ходе исследования экспериментальных образцов – сульфид марганца, интерметаллические включения и нитриды. При этом, как следует из анализа изображений, сульфид марганца может находиться в непосредственном контакте с графитом (рисунок 39, а) или обволакивать интерметаллические соединения (рисунок 39, б). Сульфид марганца по данным качественного ЭЗМА дополнительно содержит кислород, т.е. представляет собой оксисульфид марганца. Интерметаллические соединения в процессе кристаллизации графита могут быть захвачены ими и внедряться в его решетку (рисунок 39, в). Состав выявленных интерметаллических соединений крайне разнородный (см. рисунки 39, б и в), при этом содержит химические элементы, которые преднамеренно не вносятся в расплав в качестве ферросплавов, например, титан, ниобий и ванадий. Наиболее вероятный их механизм попадания в чугун в качестве сопутствующих примесей в ферросплавах (ферромарганец, ферромolibден и феррохром) и/или используемых модификаторах.

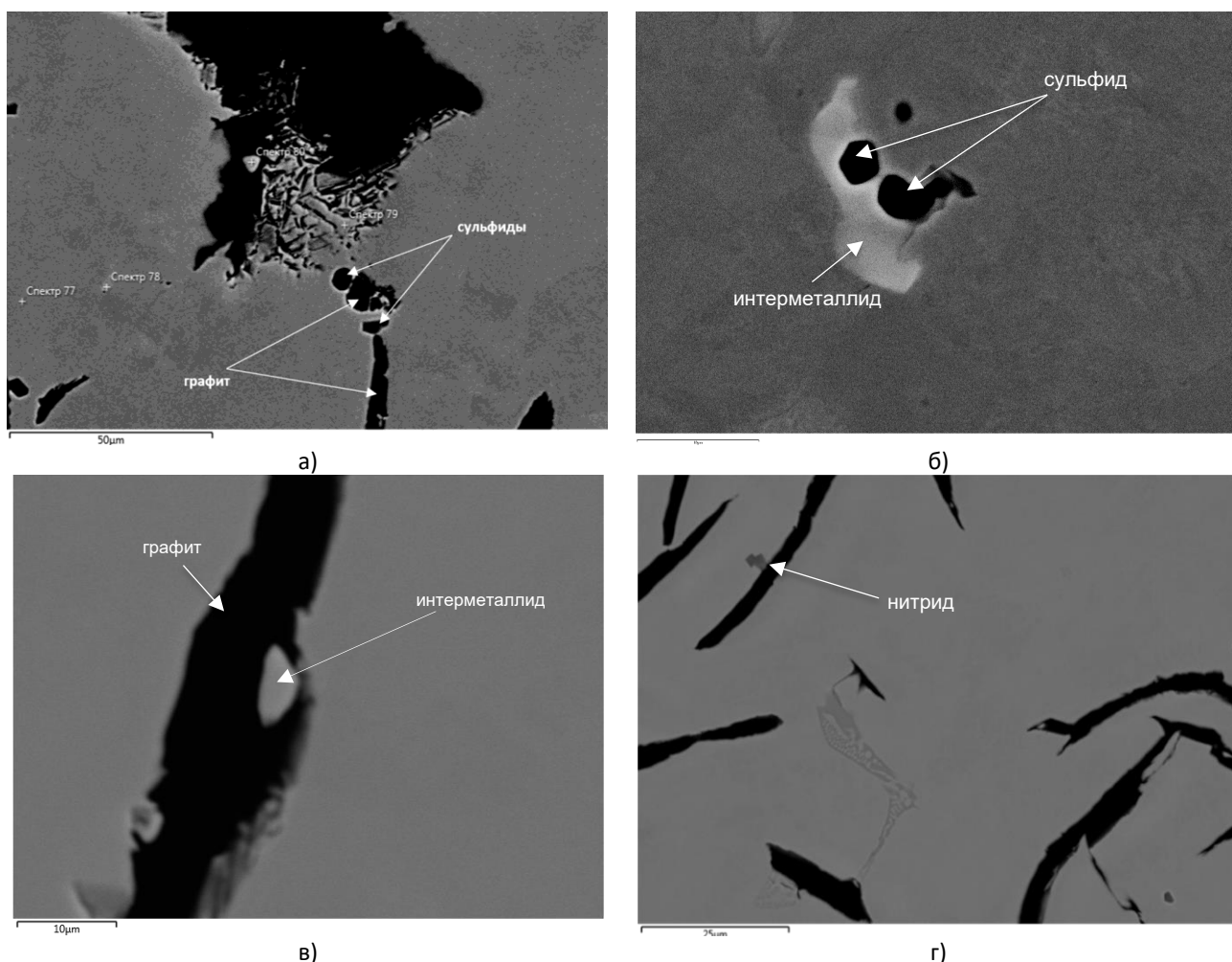


Рисунок 39. Типичные включения, обнаруженные и идентифицированные посредством сканирующей электронной микроскопии: а) – сульфид марганца, контактирующий с графитовой фазой, $\times 2000$; б) – сульфид марганца, контактирующий с интерметаллидом, содержащим Cr, Ti, Nb, Mo, V, $\times 6000$; в) интерметаллид, содержащий в составе Cr, Nb, Mo, окруженный графитовой фазой $\times 5000$; г) нитрид титана, $\times 2000$

При этом в ходе исследований интерметаллические соединения встречаются очень часто, что указывает на несколько факторов. Во-первых, на значительное загрязнение чугуна сопутствующими примесными элементами, многие из которых являются сильными карбидообразующими (V и Nb). При больших концентрациях они могут способствовать формированию недопустимого структурно-свободного цементита. Во-вторых, выявленные интерметаллические включения обладают высокими температурами плавления, что позволяет им сохраняться в расплаве без растворения. В-третьих, как показали наши исследования, выявленные интерметаллические включения часто находятся в контакте с графитовой фазой. Пример (см. рисунок 39, в), что указывает на структурно-размерное соответствие между данной фазой и графитом. Карта распределения легирующих элементов для данного включений показана на рисунке 40.

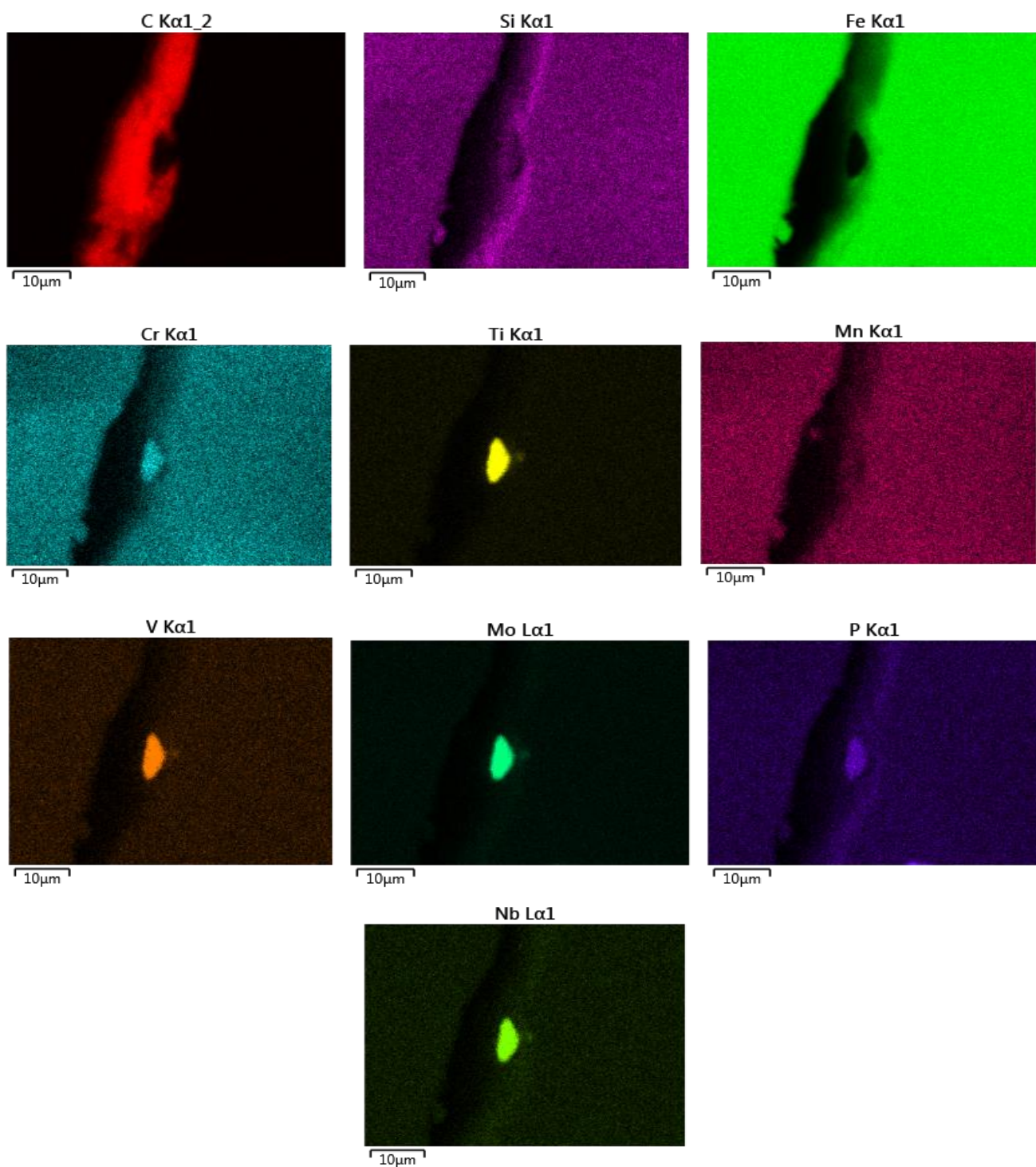


Рисунок 40. Распределение легирующих элементов на участке, $\times 5000$

Анализ кристаллографии соединений (приложение 2) показал, что у ряда соединений параметры кристаллической решетки совпадают с параметрами кристаллической решетки графита, что говорит об их кристаллографическом сродстве, а также подтверждает возможность использования их в качестве подложек согласно принципу структурного и размерного соответствия Данкова-Конобеевского.

Параметры кристаллической решетки показанного на рисунке 40 интерметаллидного соединения $TiCr_2$ совпадают с параметрами кристаллической решетки графита (приложение 2), что подтверждает возможность использования ее в качестве потенциальной подложки для зарождения графита согласно принципу Данкова-Конобеевского.

Подводя промежуточный итог, можно сделать вывод, о том, что выявленные в ходе исследований интерметаллические включения в чугунах играют роль модификаторов I рода, т.е. обладают возможностью выступать в качестве потенциальных подложек для зарождения и роста графитовой фазы. Признаки эпитаксии прослеживаются и при взаимодействии боковой грани кубического включения нитрида титана с базисной плоскостью (0001) графитового включения (рисунок 39, г). Использование TiN и $Ti(CN)$ в качестве потенциальных инокуляторов в графитизированных чугунах обсуждается давно [112, 113], однако, учитывая непредсказуемое поведение титана [17] в расплаве чугуна, модификаторы с использованием Ti в качестве активного элемента используются ограниченно при модифицировании серых чугунов.

Относительно крупных оксидных включений в ходе исследования не было обнаружено, что может быть объяснено их ранним периодом образования (как будет доказано ниже), а также удалением их в шлаковую фазу, размещающуюся над зеркалом металла в ковше. Шлак перед заливкой удаляют с зеркала расплава в ковше.

Дальнейшее исследование экспериментальных образцов заключалось в проведении электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) в режиме отраженных электронов. Результаты ЭЗМА, приведенного на рисунке 41, 42, показывают распределение легирующих элементов по микроструктуре чугуна. Электронно-зондовый микроанализ проводился на образцах, полученных при использовании модификатора №8. Исследование проводилось при напряжении 25 кВ, что позволило идентифицировать присутствие всех активных элементов, введенных с модификатором.

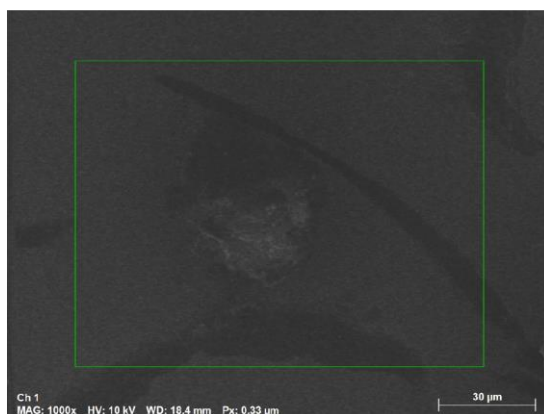


Рисунок 41. Результаты электронно-зондового микроанализа образец, $\times 1000$

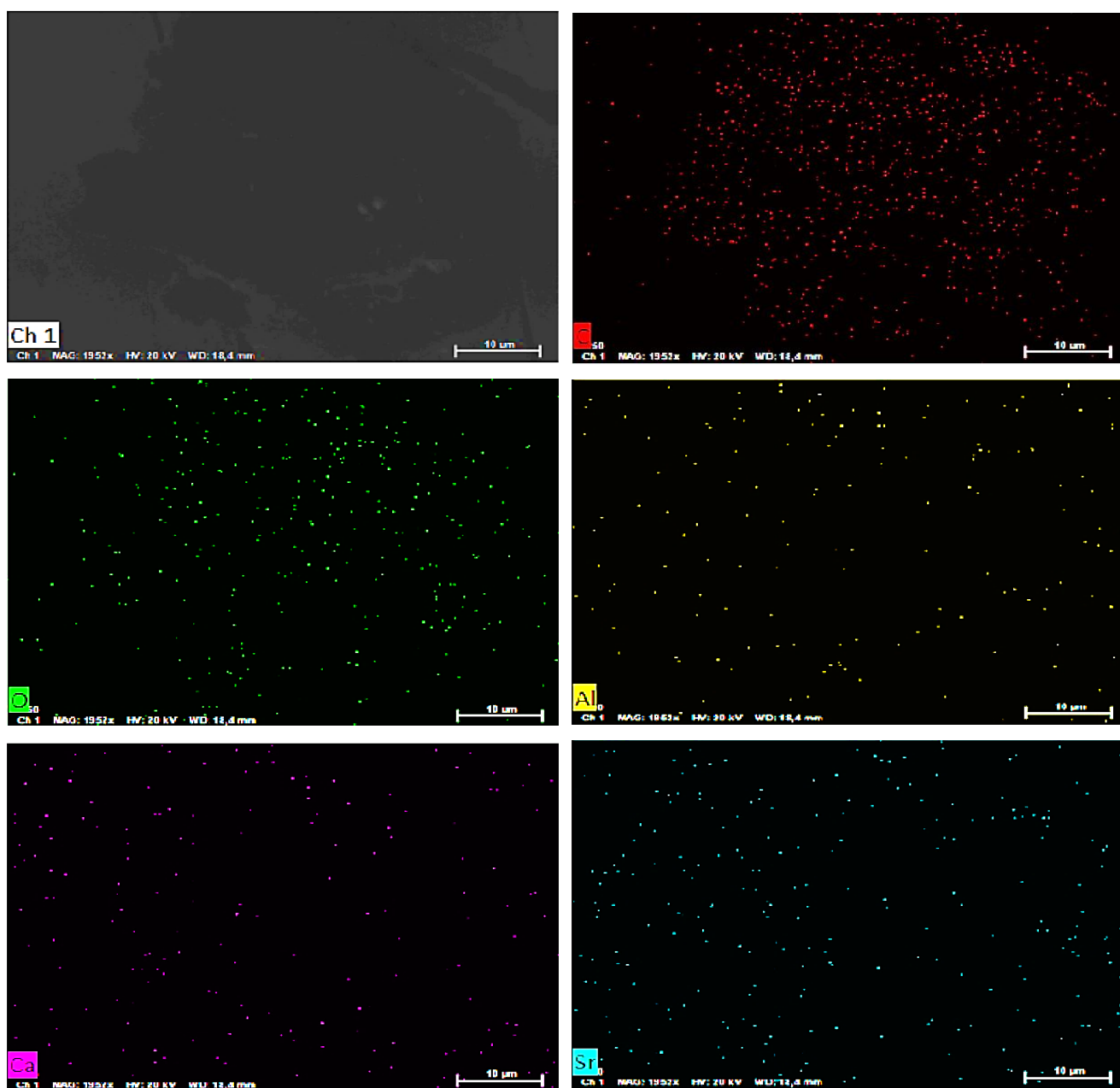


Рисунок 42. Распределение легирующих элементов на участке образца чугуна, $\times 2000$

Для выявления склонности активных элементов модификатора к образованию неметаллических включений проводится термодинамический расчет, который

сводится к определению энергии Гиббса ΔG^0 при образовании следующих соединений: оксидов, нитридов, сульфидов, карбидов из активных элементов модификатора при температурах модифицирования и вплоть до эвтектических температур затвердевания чугунов 1800-1350 К. Результаты расчета указаны в таблице 24.

Таблица 24

Результаты термодинамического расчета энергии Гиббса ΔG^0

Соединение	Энергия Гиббса ΔG^0 , кДж/моль									
	T, °K	1350	1400	1450	1500	1550	1600	1650	1700	1750
Al ₂ O ₃	-1244	-1227	-1211	-1195	-1179	-1163	-1146	-1130	-1114	-1098
CaO	-493	-487	-482	-476	-471	-466	-460	-455	-449	-444
SiO	-563	-571	-580	-588	-596	-604	-552	-559	-567	-574
SrO	-456	-451	-446	-441	-436	-431	-425	-416	-407	-398
AlN	-171	-166	-160	-154	-148	-143	-137	-131	-125	-120
Ca ₂ N ₃	-149	-137	-125	-115	-105	-96	-86	-77	-67	-58
Si ₃ N ₄	-66	-61	-56	-51	-46	-41	-36	-36	-31	-25
Sr ₃ N ₂	-86	-76	-66	-56	-46	-36	-26	-5	16	37
Al ₂ S ₃	-466	-455	-445	-434	-423	-413	-402	-392	-381	-370
CaS ₂	-435	-426	-416	-407	-397	-388	-378	-369	-359	-350
SiS	-80	-82	-84	-86	-88	-91	-93	-95	-97	-99
SiS ₂	-141	-139	-138	-137	-135	-134	-132	-131	-130	-128
SrS	-375	-372	-369	-366	-363	-360	-357	-354	-351	-349
Al ₄ S ₃	-136	-131	-126	-121	-116	-111	-107	-102	-97	-92
CaC ₂	-95	-96	-97	-99	-100	-101	-102	-104	-105	-106
SiC	-72	-70	-68	-66	-64	-62	-60	-58	-57	-55
SrC ₂	26	25	24	23	21	20	19	18	16	15

По полученным в результате термодинамического расчета данным были построены кривые зависимости ΔG^0 от температуры (рисунок 43). При анализе зависимостей ΔG^0 для реакций оксидообразования прослеживается значительная отдаленность системы от состояния равновесия, что говорит о высокой окислительной способности данных элементов, при этом лучше всего раскисляет расплав алюминий, далее кремний, кальций и стронций. Для всех элементов характерно снижение энергии Гиббса при увеличении температуры, при этом даже при 1800 К эти данные высоки, что говорит о высоком сродстве данных элементов к кислороду.

Из анализа зависимостей реакций сульфидообразования следует, что все элементы обладают десульфурующей способностью. Об этом свидетельствуют их

отрицательные значения ΔG^0 , наилучшей десульфурующей способностью обладают алюминий, кальций и стронций, хуже всего кремний.

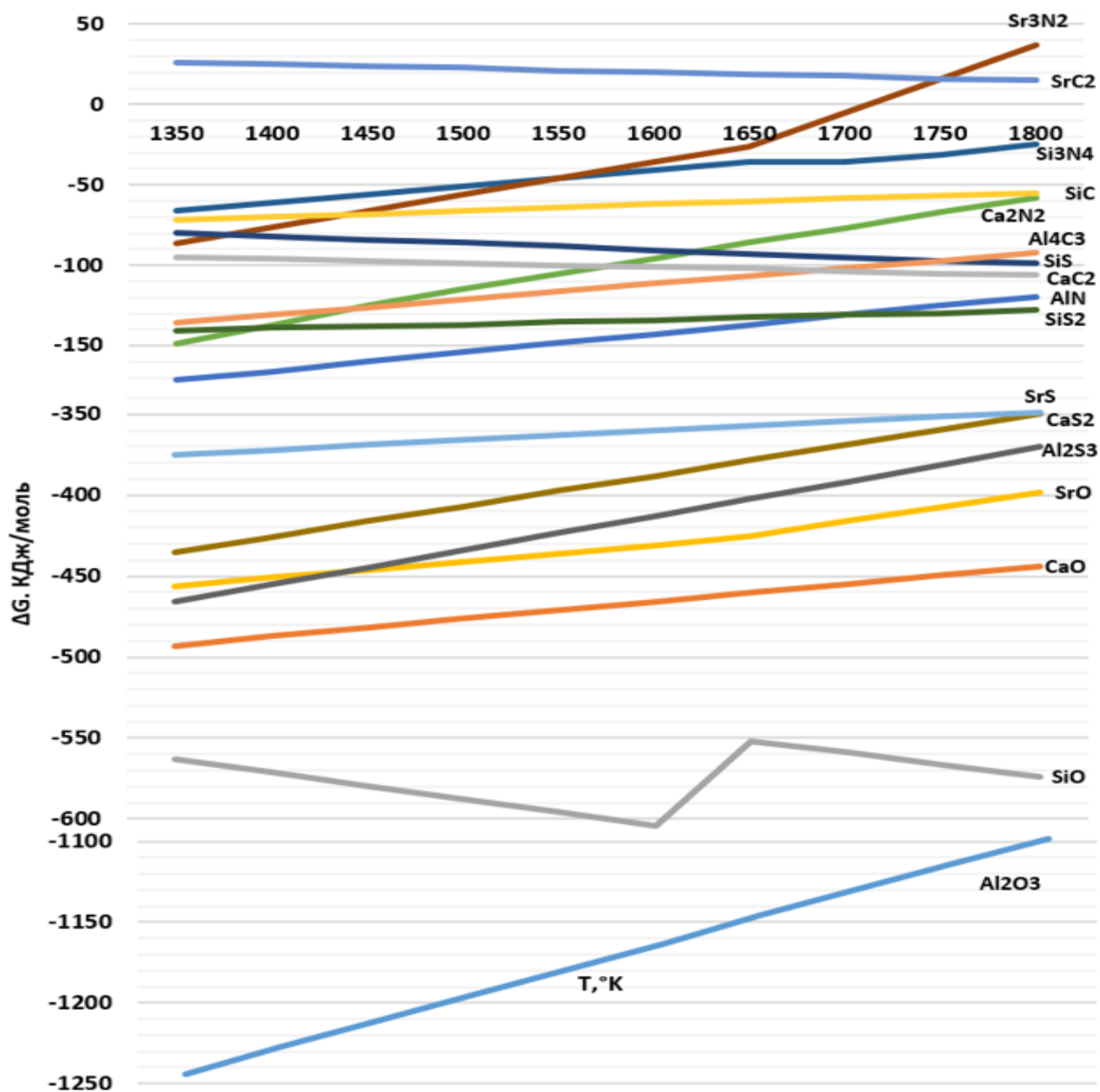


Рисунок 43. Кривые зависимости ΔG^0 от температуры для потенциальных соединений

В свою очередь анализ кривых зависимостей для нитридов и карбидов показал близкие значения к состоянию равновесия, т.е. к нулю, что говорит о плохой способности данных элементов к образованию нитридов и карбидов [114].

Согласно данным [94, 95, 96], кальций, алюминий и стронций обладают высоким сродством к кислороду и сере, а также склонностью к образованию карбидов

и нитридов, поэтому данные элементы могут выполнять не только модифицирующее воздействие, но также раскисляющее и десульфуризирующее за счет образования неметаллических включений, однако анализ кривых распределения (рисунок 43), свидетельствуют о том, что данные элементы модификатора склонны только к образованию оксидов и сульфидов, о чем показывают их отрицательные значения ΔG^0 , в свою очередь анализ реакций нитридо- и карбидообразования показал значения близкие к нулю, что говорит о плохой способности данных элементов к образованию нитридов и карбидов.

Таким образом, все активные элементы (Al, Ca, Sr), вводимые с модификатором, осуществляют рафинирующую функцию, очищая расплав от поверхностно-активных элементов (S и O). При этом Si, являющийся основой любого модификатора, играет роль раскислителя, образуя с кислородом всевозможные модификации кремнезёма [SiO_2] (кварцит, кристобалит, тридимит). Включения последнего удовлетворяют принципу структурного и размерного соответствия и могут служить подложками для кристаллизующегося графита [115].

Однако, по мнению авторов, основное влияние на изменение размерно-геометрических параметров графитовой фазы модифицирование оказывает путем изменения физических свойств расплава, в частности поверхностного натяжения на границе графит – расплав. Рассмотрим данный процесс с позиции математического моделирования роста графитового зародыша. Для этого используем теоретическое уравнение расчета линейной скорости роста граней зародыша ν , которое, по утверждению Н.Г. Гиршовича [62], имеет экспериментальное подтверждение:

$$\nu = \frac{3L^2 D (\Delta T)^2}{4\pi W_a T_{\text{кр}}^2 R T \sigma_\nu}, \quad (16)$$

где L – теплота кристаллизации; D – коэффициент диффузии; ΔT – величина переохлаждения; W_a – атомный объем; $T_{\text{кр}}$ – температура кристаллизации; R – газовая постоянная; T – температура; σ_ν – межфазное натяжение, обусловленное удельной периферийной энергией растущего кристалла.

Используем уравнение Стокса – Эйнштейна, определяющее коэффициент диффузии в жидкости:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (17)$$

где k_B – постоянная Больцмана; η – вязкость расплава чугуна; r – радиус частицы. При этом в качестве частицы может выступать как ион углерода в расплаве, так и углеродный/графитный кластер. С учетом соотношения (16) уравнение (17) приобретает вид:

$$v = \frac{L^2(\Delta T)^2 k_B}{8\pi W_a T_{кр}^2 R \sigma_v \eta r}, \quad (18)$$

Форма кристаллов, как известно, определяется принципом Гиббса – Кюри – Вульфа, который позволяет спрогнозировать приоритетные направления роста кристаллов, исходя из минимума суммарной поверхностной энергии [116]:

$$F = \sigma_1 S_1 + \sigma_2 S_2 + \dots = \min, \quad (19)$$

где σ_1, σ_2 – поверхностное натяжение кристалла вдоль определенных кристаллографических плоскостей; S_1, S_2 – площадь поверхности границы раздела кристалл-расплав для определённой кристаллографической плоскости.

Таким образом, рафинирование влияет не только на поверхностное натяжение, но и на вязкость расплава, чем они меньше, тем с большей скоростью будет расти кристалл графита. Процесс роста графитовых включений в чугунах с пластинчатым графитом будет проходить преимущественно путем присоединения ионов углерода и/или кластеров к призматическим плоскостям, как следует из соотношения (13). Присутствие в промышленных чугунах кислорода и серы не только влияет в целом на физические свойства расплава, но данные поверхностно-активные примеси, абсорбируясь на гранях растущего зародыша графита, будут влиять и на процесс диффузии углерода или его кластеров к графиту, изменяя тем самым морфологию графитовой фазы.

На основании полученных закономерностей и результатов экспериментальных работ можно утверждать следующее, что во время ввода модификатора в расплав действует одномоментно сразу несколько факторов, которые обеспечивают своего рода синергетический эффект, который позволяет улучшить размерно-геометрические параметры графитовой фазы в структуре чугуна. Во-первых, так как

модифицирование расплава чаще всего производится при выпуске расплава из печи в ковш или заливки его в форму, то в момент взаимодействия с относительно холодными ковшом и формой в нем возникает переохлаждение по причине резкого охлаждения расплава. В процессе заливки расплава часть его тепла будет расходоваться на разогрев ковша или формы, а еще часть на расплавление модификатора. Во-вторых, активные компоненты модификатора и сам кремний будут активно реагировать с поверхностно-активными элементами, присутствующими в расплаве, в первую очередь с серой и кислородом, обеспечивая рафинирование расплава и изменяя его физические свойства. В-третьих, безусловно, какая-то часть образовавшихся после модифицирования и ранее присутствующих включений (например, тугоплавкие интерметаллиды или сохранившиеся кластеры графита) будет служить потенциальными подложками для зародышей графита. В-четвертых, при растворении кремнийсодержащих модификаторов происходит локальное повышение Si в объемах промодифицированного расплава, такое расслоение изменяет термодинамическую активность углерода и существенно влияет на процесс зародышеобразования и последующего роста графитовой фазы.

Сочетание вышеобозначенных факторов определяет эффективность процесса модифицирования. В случае, когда начальные условия изменяются, например, когда в производстве используются низкосернистые чугуны, обеспечить синергетический эффект от модифицирования можно, усиливая другие факторы.

4.3. Исследование влияния кремния на процесс формирования графитовых включений в сером низкосернистом чугуне

Изучению влияния кремния на процесс кристаллизации серых чугунов уделяется существенное внимание в работах зарубежных [1] и отечественных [7, 8] ученых. Однако, анализируя данный вопрос следует обратить особое внимание на существующие в настоящее время гипотезы о строении жидкого чугуна. До недавнего времени существовало две основные точки зрения на строения жидкого чугуна, изложенные советскими исследователями в работе [117]. Во-первых, расплав чугуна рассматривается как двухфазная система, дисперсионной средой является

раствор С в жидком железе, а дисперсной фазой – оставшая часть углерода в виде микрочастиц графита, что позволяет классифицировать жидкий чугун как коллоидный раствор. Данную гипотезу активно поддерживает Г.М. Кимстач [118, 119]. В частности, в работе автора [119] приводятся анализы результатов термического анализа, предполагающие наличие в чугунном расплаве δ -фазы, δ , $\delta\gamma$, γ -фазы, однако данные результаты противоречат диаграмме железо-углерод и не объяснимы с точки зрения термодинамики растворов.

Также коллоидной гипотезе строения жидкого чугуна придерживался П.С. Попель [120]. Согласно его данным, не имеется даже косвенных доказательств перехода от однородного к микрогетерогенному состоянию системы при температурах, стремящихся к эвтектическим, это означает, что основными "генами" металлургической наследственности, ответственными за передачу структурных особенностей шихты через жидкое состояние к слитку или отливке могут выступать коллоидные частицы графита.

В современной литературе коллоидная гипотеза отражена в работе В. С. Цепелева, Н. И. Сеницына, О. А. Чиковой, М. Г. Потапова, В. В. Вьюхина [121]. Согласно их мнению, жидкие расплавы представляют микрогетерогенными (коллоидными), в них дисперсные частицы обогащены одним из компонентов взвешены в окружающей среде иного состава и имеют четкую межфазовую поверхность. Авторы подтверждают данную гипотезу расчетами объемной доли дисперсных частиц φ для двух марок чугунов ИЧХ28Н2 ($\varphi = 0,28$, соответствующему размеру частиц ~ 100 нм) и ИЧ310Х24М2Ф4ТР ($\varphi = 0,1$ соответствующему размеру ~ 10 нм). Тем самым утверждая, что жидкий чугун – коллоидная система, которая состоит из дисперсионной среды и включений.

Во-вторых, часть отечественных исследователей представляли чугун как истинный раствор, при этом возникает большая вероятность образования кластеров углерода, однако кластеры не имеют явно выраженной границы раздела и не являются отдельной фазой в расплаве. Данную гипотезу активно поддерживал А.А. Жуков с коллегами [117, 122], развивая данную тему, авторы в работе [123] указывают на существование в жидком чугуне направленного массопереноса, который

приводит систему к состоянию предрасслоения. При этом присутствие графита в расплаве возможно лишь в очень малых количествах в мерцающих зонах (флуктуации Краско-Любова и тонкие оболочки Ричарда-Данилова), которые, в свою очередь, частично покрывают часть неметаллических включений и отвечают согласно принципу Данкова определенным размерным условиям. Данной гипотезы также придерживается Г.П. Анастасиади [124], согласно мнению автора, расплав чугуна представляет собой макроскопически однородное состояние.

Придерживается гипотезы о наличии кластеров в расплаве чугуна И.В. Гаврилин [125, 126]. В своих работах автор, считает, что образование конгломератов кластеров рассматривается как предкристаллизационный процесс, подготавливающий явление избирательной кристаллизации и образование различных фаз [126]. При этом размеры этих кластерных микрогруппировок можно рассчитать, используя уравнение броуновского движения в жидкостях [126]:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3kT \ln C/C_0}{4\pi(\Delta - \delta)gh}}, \quad (20)$$

где r – радиус микрогруппировок, k – константа Больцмана, T – температура, C – равновесная концентрация, C_0 – исходная концентрация данного компонента в расплаве, Δ – средняя плотность расплава, δ – плотность микрогруппировок, g – ускорение силы тяжести, h – высота образца.

Из современных работ по материаловедению чугунов следует уделить особое внимание публикации А.Г. Панова [127], в ней детально рассмотрены различные гипотезы, касающиеся строения расплава чугуна в момент, предшествующий его кристаллизации. В частности, в представленной работе проанализированы следующие гипотезы, изложенные С.В. Давыдовым:

- а) "коллоидная" – макрочастицы кристаллического графита;
- б) "карбидная" – карбидные кластеры;
- в) "полимеризационная" – субмикрорегетерогенная структура на базе углеродных комплексов (углеродные фуллереновые кластеры), которую автор и считает верной.

При анализе гипотез о строении жидкого чугуна следует обратить внимание на роль кремния. В работе белорусского исследователя Л.З. Писаренко [128], касающийся теории истинных растворов, говорится, что при модифицировании в железоуглеродистом сплаве возникают некоторые макрообъемы, которые обогащены кремнием, образовавшиеся при растворении модификатора. В таких макрообъемах повышается термодинамическая активность углерода, что способствует образованию зародышей графита. В свою очередь, в статье Г.М. Кимстача [129] о модифицировании низкокремистых железоуглеродистых, утверждается обратное. Согласно мнению автора, эффект модифицирования создает только кремний, который вводят в расплав модифицирующей присадкой, общее же содержание кремния в расплаве оказывает воздействие только на протяженность эффекта модифицирования, что обуславливает ограниченную длительность этого эффекта.

Экспериментальные исследования теории истинных растворов связаны с работами Ри Хосена [130]. Изучая рентгенограммы чугуна, выдержанного в жидком состоянии и резко закаленного с температур 1200...1400°C, Ри Хосен обнаружил в структуре сплава области с повышенным и пониженным содержанием кремния, т.е. расплав был химически неоднородным. Согласно Г.И Сильману [131], если в расплаве происходит расслоение, то при локальном анализе содержание углерода и кремния будет существенно различаться концентрация этих элементов в макрообъемах жидкого чугуна. Позднее опыты, проведенные Ри Хосеном, опроверг Г.М. Кимстач, повторив данные эксперименты, в результатах которых не было обнаружено областей с разной концентрацией кремния и углерода, т.е. расплав чугуна после модифицирования оставался однородным.

При рассмотрении вопроса о строении расплава чугуна возникает ряд противоречий из чего и складывается цель работы – оценить влияние концентрации кремния на процесс модифицирования чугуна с пластинчатым графитом с точки зрения гетерогенизации расплава.

Экспериментальные исследования были проведены с использованием промышленного оборудования «АО КЗПК» и лаборатории кафедры «МиМ» БГТУ

Брянск. Работы проводились с двумя марками чугунов с пластинчатым графитом, химический состав которых представлен в таблице 5.

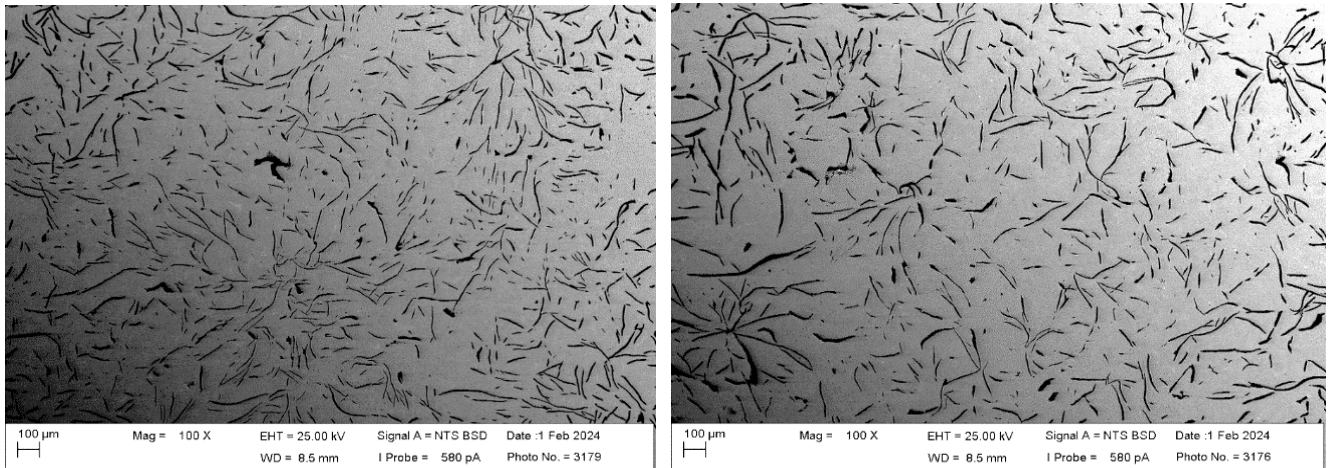
Проверка химического состава чугуна требованиям, приведенным в таблице 5 проводилась на приборе для определения химического состава – Искролайт 100. Проверка твердости производилась на стационарном твердомере по Бринеллю ТБ 5004. Измерения вели по средней линии на трех участках маслотной заготовки, как указано на рисунке 10. Число твердости определяют как среднее арифметическое трех полученных результатов [4, 132].

Определение микроструктуры полученных маслотных заготовок проводят согласно ГОСТу 3443–87. Изучали размерно-топологические параметры графитовой фазы на нетравленных шлифах и особенности структуры металлической матрицы на травленных согласно требуемой нормативно-технической документации (НТД) для изучаемых чугунов представлены в таблице 7. Травление образцов проводилось 4%-ным спиртовым раствором азотной кислоты. Структура оценивалась по результатам исследований образцов не менее чем в 3-х полях зрения. Исследование и фотофиксацию изображений микроструктуры проводили на металлографическом микроскопе ММР-2. Изучение шлифов проводилось в светлом поле при увеличениях $\times 100$ и $\times 500$.

Отдельные образцы подвергались электронно-зондовому микроанализу. Определение локального элементного состава образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Bruker с системой энергодисперсионного микроанализа QUANTAX EDS при ускоряющем напряжении 20 кВ. Диапазон регистрируемых элементов от Be (атомный номер $Z=4$) до U ($Z=92$). Обработка данных производилась в операционном программном обеспечении ESPRIT Compact. Изображения микроструктуры образцов получали в режиме обратно отраженных электронов.

При этом предварительно производилось дополнительное механическое шлифование и полирование торцевой поверхности образцов для подготовки шлифов. Данные процессы выполнялись на шлифовально-полировальном станке МР-2В [132].

При проведении экспериментальных работ использовали модификаторы на основе ферросилиция с различным содержанием кремния 65-68 % и 74-75%. Модификатор укладывали на дно ковша, количество модификатора для чугуна марки СЧМ составляло 800 гр. на ковш в 150 кг, для А-ХМ 4 кг. на ковш в 1т. Из каждой плавки отбирались образцы для анализа химического состава и дальнейшего микроструктурного анализа (рисунок 44).

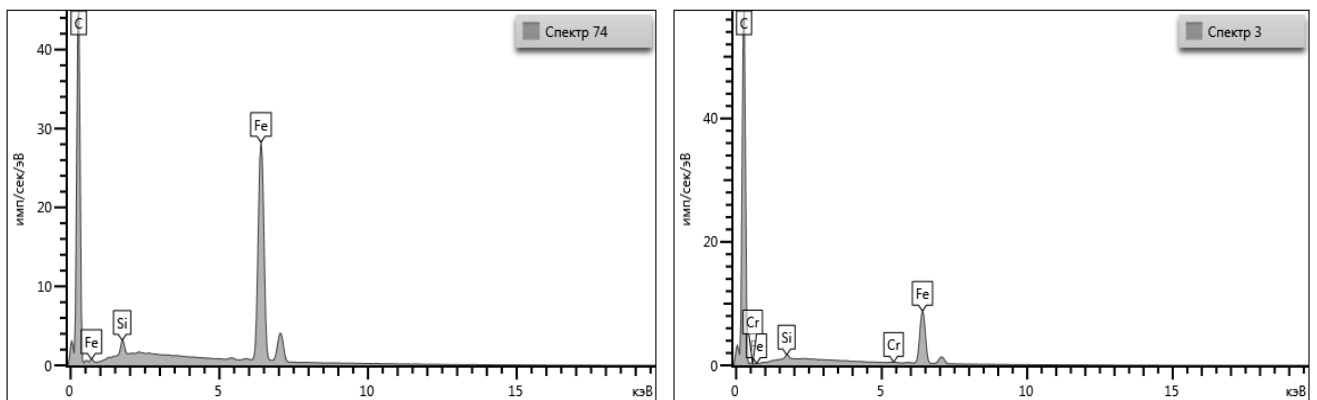


а)

б)

Рисунок 44. Типичная микроструктура чугуна, полученная при использовании модификатора на основе кремния (образцы не травлены, $\times 100$): а – 74-75%, б – 65-68 %

Проводили электронно-зондовый микроанализ на сканирующем электронном микроскопе в результате, которого оценивался спектр характеристического рентгеновского излучения графитовой фазы (рисунок 45).



а)

б)

Рисунок 45. Типичный спектр характеристического рентгеновского излучения графитовой фазы, полученный при использовании модификатора на основе кремния: а – 74-75%, б – 65-68%

Наилучшие по размерно-геометрическим параметрам результаты (таблица 25 и рисунок 44, а) как для чугунов марки СЧМ, так и для А-ХМ, удовлетворяющие требованиям НТД (таблица 7), удалось получить при использовании модификаторов с высоким содержанием кремния порядка 74-75%, в данных образцах кремний присутствует на спектре характеристического рентгеновского излучения графитовой фазы (рисунок 45, а), а в «неудовлетворительных» образцах (рисунок 45, б) на спектре характеристического рентгеновского излучения превалировал хром, который используется в качестве легирующего элемента в антифрикционном чугуне, и железо. Полученные результаты исследования доказывают, при концентрации кремния в модификаторе 74-75% в серых легированных чугунах марки СЧМ и А-ХМ происходит гетерогенизация расплава по химическому составу (Si и C), которая наследуется конечной структурой материала поршневых колец, в отличие от модификаторов, использующих в своем составе 65-68% Si, в котором данное явление не было зафиксировано.

Таблица 25

Результаты экспериментальных исследований

Содержание кремния в модификаторе	Графитовая фаза				Металлическая матрица	Твердость НВ
	форма	длина	распределение	кол-во		
Требования НТД						
СЧМ	ПГф1,2	ПГд45-90	ПГр1,7	ПГ6,10	П-ФЭ1-3-ФЭр1-2	241-302
А-ХМ	ПГф1,2	ПГд45-180	ПГр1,7	ПГ6,10	П-ФЭ1-5-ФЭр1-2	229-269
Результаты экспериментальных исследований						
65-68% (СЧМ)	ПГф1	ПГд90	ПГр6	ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	250
74-75% (СЧМ)	ПГф1	ПГд45	ПГр6	ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр2	265
65-68% (А-ХМ)	ПГф1	ПГд180	ПГр1	ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр1	201
74-75% (А-ХМ)	ПГф1	ПГд90	ПГр1	ПГ10	П-ФЭ3-ФЭр1	265

Объяснить полученные результаты, представленные на рисунках 44, 45 можно при помощи основ геометрической термодинамики, приведенных в работе А.А. Жукова и Р.Л. Снежного [9], которая теоретически объясняет важность использования в качестве базы модификатора ферросилиция с высоким содержанием кремния. Согласно авторам, в жидком чугуне процесс модифицирования кремний-содержащим модификатором сохраняется в течении десятка минут, что говорит о факторах, тормозящих процессы массопереноса и гомогенизации расплава чугуна. А.А. Жуков рассматривал в системе Fe-Si зависимости энтальпии $\Delta H_{см}$ (рисунок

46, а) и энтропии $\Delta S_{\text{см}}$ (рисунок 46, б) смешения в области эквимольного состава $N_{\text{Fe}} \approx 0,5$ и $N_{\text{Si}} \approx 0,5$.

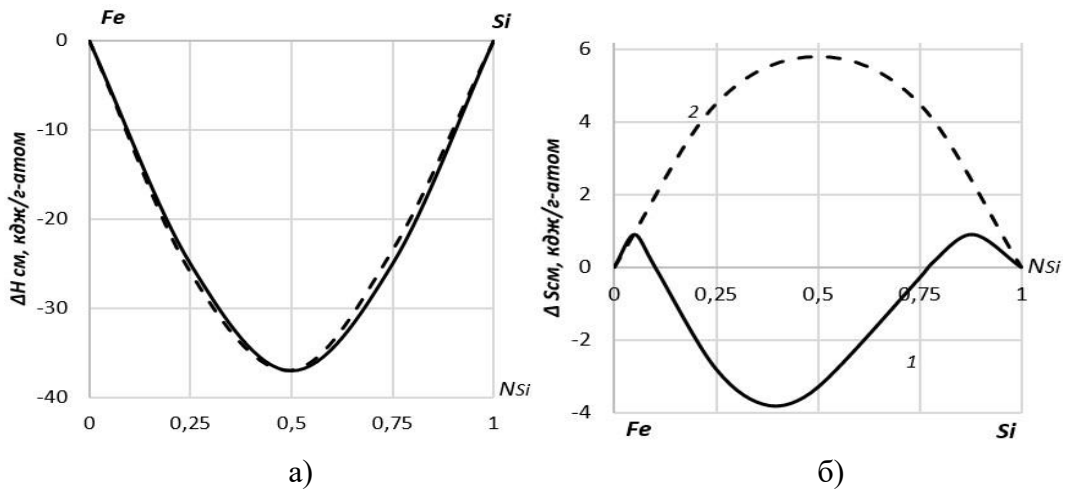


Рисунок 46. Зависимости: а – энтальпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$; б – энтропии смешения $\Delta S_{\text{см}}$ [9]

При этом полученные экспериментально значения $\Delta S_{\text{см}}$ (пунктирная линия) существенно отличаются от значений в совершенных и регулярных растворах. Такое отклонение сказывается на свободной энергии смешения $\Delta G_{\text{см}}$ (рисунок 47). Особенность представленной кривой в том, что ее кривизна на участках I и II повышенная по сравнению с кривизной $\Delta G_{\text{см}}$ для совершенных и регулярных растворов, а в области III кривизна очень мала и близится к нулю, стремление системы к нулю означает приближение системы расплава чугуна к расслоению, именно поэтому зона III является зоной с очень малыми скоростями массопереноса и носит название области индифферентности.

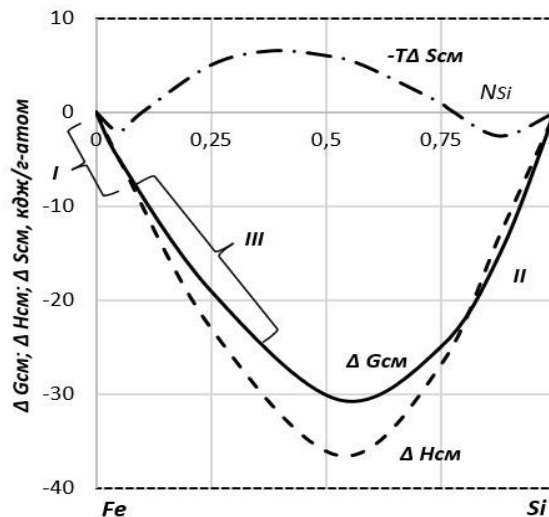


Рисунок 47. Зависимость свободной энергии смешения $\Delta G_{\text{см}}$ [9]

Согласно гипотезы А.А. Жукова преодолеть область индифферентности при использовании модификаторов с низким содержанием кремния легко, чаще всего данный процесс происходит при заполнении ковша, в следствии чего теряется модифицирующее действие. В свою очередь, при высоком содержании кремния отдельные макрообъемы расплава долго не могут преодолеть область индифферентности, поэтому химическая неоднородность металла и эффект модифицирования сохраняется дольше.

В момент, когда расплав находится в состоянии предрасслоения, углерод стремится обособиться в низкокремнистых макрообъемах, а кремний, напротив – в низкоуглеродистых, что стабилизирует систему и способствует процессу графитизации, за счет вытеснения углерода из высококремнистого раствора в виде неравновесного графита. В конечном итоге гетерогенизация, возникающая вследствие растворения высококремнистого модификатора, способствует зарождению большого числа кластеров графита, из которых, на неметаллических включениях, как потенциальных подложках, образовавшихся в результате химического взаимодействия активных компонентов модификатора, начинает формироваться графитовая фаза, являющееся основой для растущих эвтектических ячеек.

4.4. Получение градиентных структур графитовой фазы в серых чугунах марки А-ХМ. Оценка влияния теплофизических свойств на процесс графитизации чугуна

В основе получения функционально-градиентных материалов лежит закономерное изменение структуры, которое обеспечивается путем создания градиента химического и фазового состава сплавов. Как следствие, это отражается на дифференциации их свойств в заданном направлении [133 – 136]. Таким образом, отличительная особенность градиентных материалов – изменение состава, структуры и свойств от поверхности вглубь изделия. В зависимости от условий производства и эксплуатации конкретных изделий можно целенаправленно управлять разными свойствами материала: механическими, эксплуатационными, трибологическими, технологическими или физическими [137 – 139].

Получить градиентную структуру в материале можно различными способами: классическими технологиями (порошковой металлургии или нанесения покрытий) или, например, методом центробежного литья [140 – 142]. Широчайшие возможности получения изделий из функционально-градиентных материалов открывают современные аддитивные технологии [143 – 147].

Чугуны, обладающие широчайшим спектром структурных составляющих и фаз, путем варьирования их размерно-геометрических параметров и сочетаний позволяют эффективно управлять свойствами изделий [148]. Градиентные структуры в чугунах могут быть обеспечены: центробежным способом [149]; нанесением специальных покрытий на поверхность рабочей полости литейной формы. Нанесением таких покрытий осуществляется поверхностное легирование сплава [150, 151], изменяются процессы формообразования графитовой фазы [89] или дисперсность карбидно-аустенитной эвтектики [152].

Графитовая фаза в чугунах согласно ГОСТ 3443-87 регламентируется по размеру, форме, количеству и распределению частиц, целенаправленно управляя которыми можно создавать градиентные структуры. Согласно [7], большое содержание графита и наличие его крупных (180 – 350 мкм) включений снижает прочность и твердость чугуна, тем самым ухудшая обрабатываемость заготовок. В отличие от этого, равномерно распределенный пластинчатый графит с мелкими включениями (45 – 90 мкм), наоборот, обеспечивает высокие прочностные и триботехнические характеристики чугуна, тем самым ухудшая его обрабатываемость. При этом чугун с такой структурой имеет высокие показатели механических и эксплуатационных свойств [153]. Представляет интерес разработать технологию получения функционально-градиентных структур на базе антифрикционных серых чугунов, применяемых для производства поршневых колец из маслотно-заготовок, которые в процессе производства проходят механическую обработку.

Цель настоящей работы – разработка технологии получения градиентной структуры графитовой фазы из антифрикционного серого чугуна для улучшения обрабатываемости маслотно-заготовок поршневых колец.

Экспериментальные работы проводили на ОАО «Клинцовский завод поршневых колец». Химический состав чугуна соответствовал требованиям ТИ 78.008 – 87, % (масс.): 3,0 – 3,3 С; 1,9 – 2,4 Si; 0,6 – 1,0 Mn; 0,5 – 0,8 Mo; 0,5 – 0,7 Cr; 0,25 – 0,4 P; $\leq 0,03$ S. Структура чугуна А-ХМ (таблица 7) также регламентируется ТИ 78.008 – 87.

Технологический процесс получения маслотно-заготовок поршневых колец, применяемый на ОАО «Клинцовский завод поршневых колец», состоит из следующих операций: 1 – плавка; 2 – модифицирование; 3 – разливка чугуна в песчано-глинистые формы в виде втулок (маслот); 4 – контроль химического состава и анализ микроструктуры образцов; 5 – механическая обработка; 6 – термическая обработка; 7 – нанесение покрытий; 8 – контроль качества поршневых колец.

Для внепечной обработки использовали смесь модификаторов двух фракций (приложение 3): №8 (фракция 3 – 10 мм) + №9 (фракция 0,5 – 6 мм) общей массой 3,5 кг. В процессе экспериментов применяли четыре смеси модификаторов, различающиеся по весовому соотношению фракций: 3,0 кг №8 + 0,5 кг №9 (смесь 1); 2,5 кг №8 + 1,0 кг №9 (смесь 2); 2,0 кг №8 + 1,5 кг №9 (смесь 3); 3,5 кг №8 или 3,5 кг №9 (смесь 4).

Металлографический анализ чугуна проводили на нетравленных образцах по ГОСТ 3443-87. С целью получения данных об изменении микроструктуры по толщине стенки маслотно-заготовки проводили ее панорамную съемку. Количество графитовой фазы в разных зонах стенки маслота находили методом цифровой микроскопии, рассмотренным в работе [153]. Химический анализ определяли в конце плавки на отбеленных образцах с использованием спектрометра Искролайн 100. Все экспериментальные плавки по результатам определения химического состава отвечают требованиям ТИ 78.008 – 87 (см. выше). Измерения твердости в разных зонах образцов проводили на твердомере ТР-150Р методом Роквелла, которые в дальнейшем для удобства обсуждений пересчитывали в твердость по Бринеллю.

В процессе механической обработки удаляется припуск с внутренней и внешней сторон маслотно-заготовки, величиной от 4 до 8 мм в зависимости от размера и профиля поршневого кольца (таблица 26).

Параметры поршневых колец из чугуна марки А-ХМ

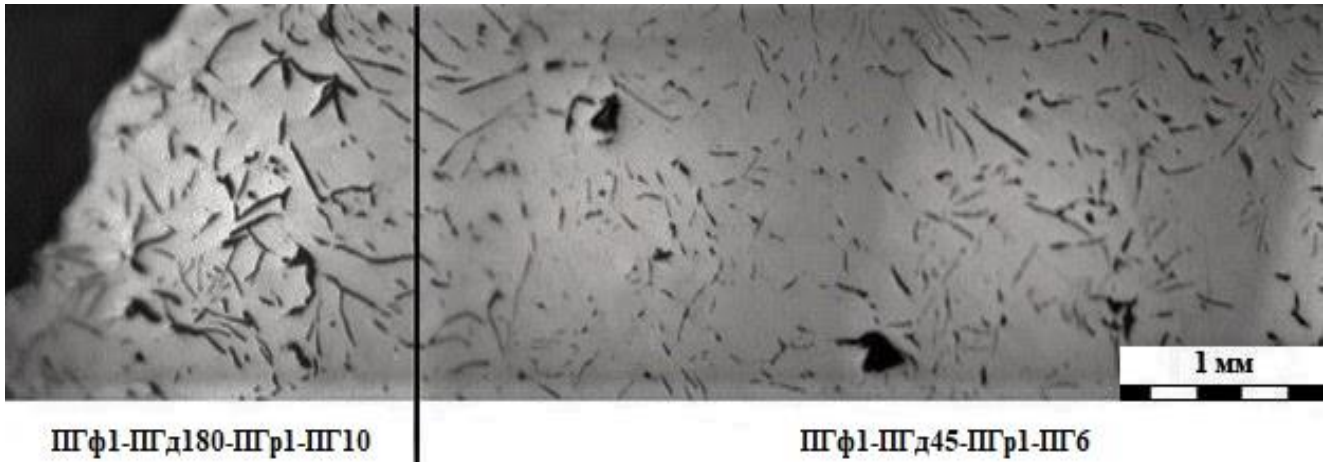
Диаметр, мм	Величина припуска, мм
380	6-8
318	4-6
310	4-6
230	2-4

В соответствии с целью работы планировалось получить в чугуне А-ХМ следующую микроструктуру: в поверхностной зоне (припуск на механическую обработку) – пластинчатый графит с длиной включений 180 – 350 мкм, что значительно улучшит обрабатываемость чугуна; в сердцевине стенки маслотной заготовки – пластинчатый графит с длиной включений 45 – 90 мкм. Такая структура будет соответствовать заданным требованиям (таблица 7).

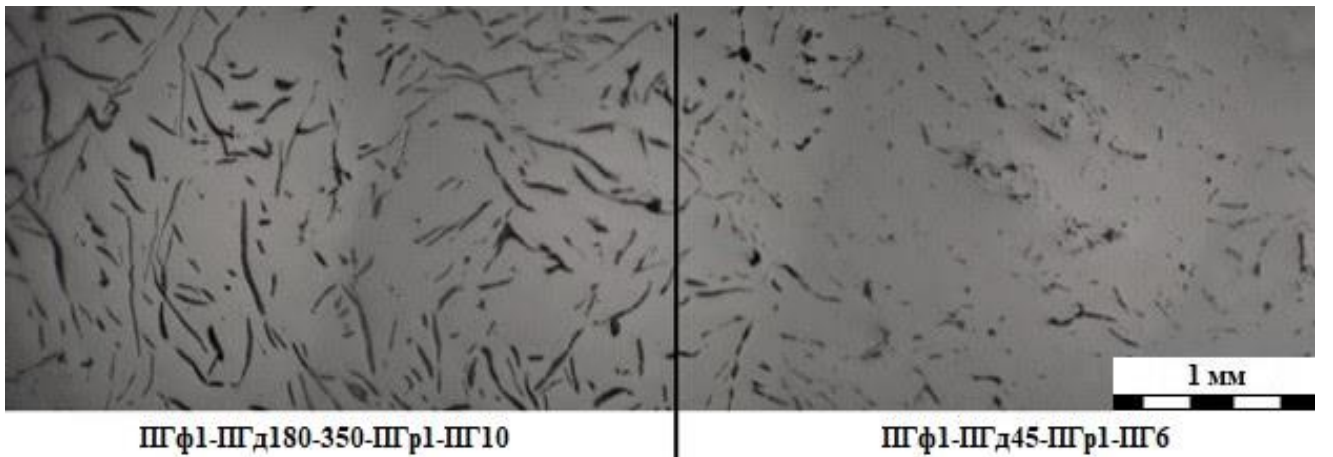
Результаты исследования показывают, что изменение состава модификаторов влияет на градиентные структуры в маслотной заготовках. На рисунке 48 представлены типичные примеры панорамной структуры образцов из чугуна А-ХМ с заданными размерно-геометрическими параметрами графитовой фазы в поверхностной зоне стенки маслоты и в ее сердцевине.

Микроструктурный анализ показал, что наиболее широкая зона с укрупненным графитом пластинчатой формы ≈ 7 мм получена при использовании смеси 3 (рисунок 48, а). Для смеси 2 толщина зоны с крупной аустенитно-графитовой эвтектикой составила ≈ 5 мм (рисунок 48, б), а самый маленький размер (в среднем от 1,5 до 3 мм) зафиксирован у маслотной заготовок, модифицированных смесью 1 (рисунок 48, в). В образцах маслот, полученных с использованием «чистых» модификаторов (только модификатор №8, или только модификатор №9) (смесь 4), градиентных структур не наблюдалось. При анализе микроструктуры обращает на себя внимание характерное для всех случаев изменение длины и количества пластин графитовой фазы. В сердцевине стенок маслоты (по сравнению с ее краями) они характеризуются большей степенью дисперсности, т.е. меньшими размерами и

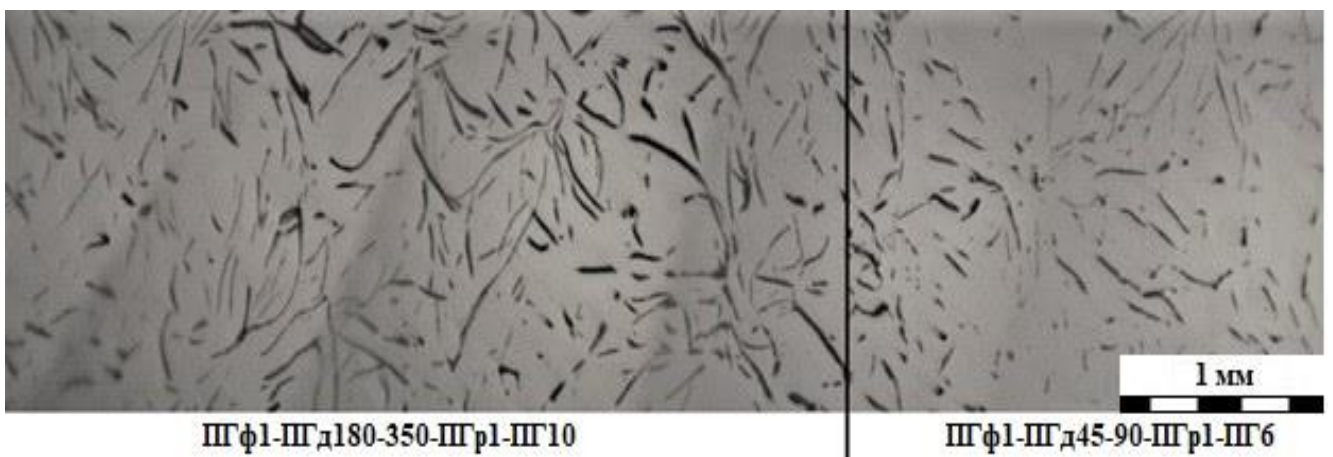
обособленным распределением, которое обусловлено влиянием дендритов аустенита (см. рисунок 48, *а* и *б*).



а)



б)



в)

Рисунок 48. Градиентные структуры ($\times 100$, без травления) графитовой фазы в чугунах А-ХМ, полученном с использованием смеси модификаторов 1 (*а*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*г*)

Дополнительно измеряли твердость по толщине стенки маслотно́х заготовок. На рисунке 49 в качестве примера приведены результаты измерения твердости маслотно́й, обработанной смесью 3 модификаторов. Установлено, что твердость наружной поверхности изменяется в диапазоне 142 – 200 *НВ*, а вблизи внутренней поверхности – от 110 до 200 *НВ*. В сердцевине, т. е. там, где расположен собственно материал поршневого кольца, твердость составляет ≈ 250 *НВ*. Аналогичные закономерности связи выявленных микроструктур и твердости получены и для остальных экспериментальных маслотно́х заготовок [154].

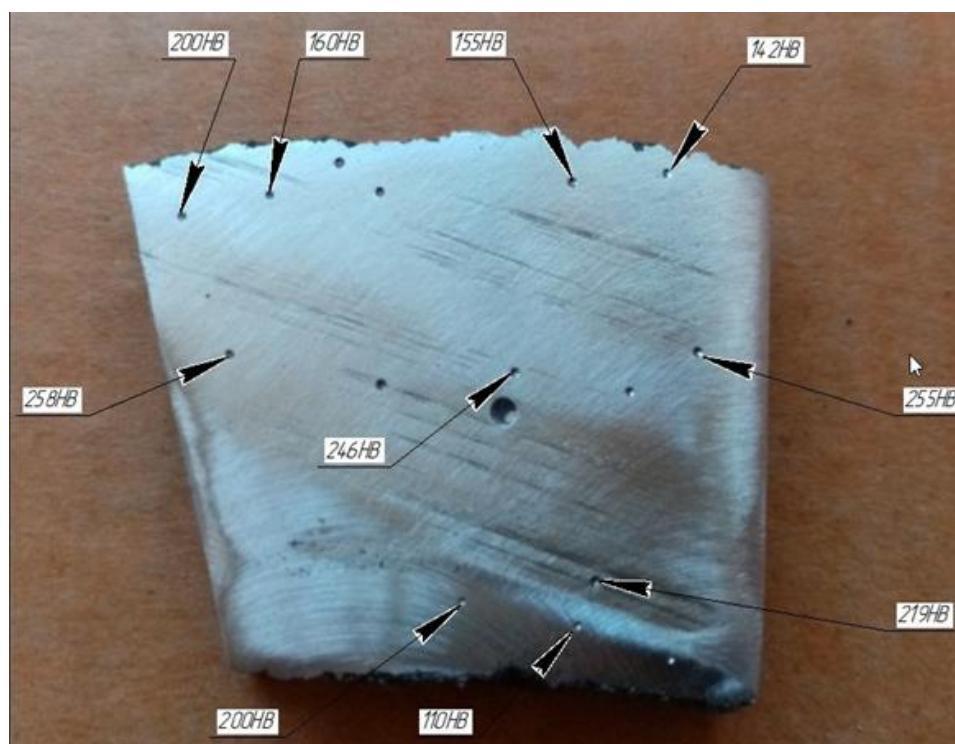


Рисунок 49. Твердость *НВ* в различных точках сечения маслотно́й заготовки, полученной при модифицировании смесью 3

Учитывая положительный результат при использовании смесей модификатора 1, 2, 3, обусловленный снижением твердости поверхностного слоя маслотно́й заготовки, который является припуском, удаляемым при механической обработке, была улучшена обрабатываемость, что позволило уменьшить время токарной обработки маслотно́х заготовок и улучшить экономические показатели при реализации этой операции на производстве.

Известно [155], что затвердевание чугуна с пластинчатым графитом происходит с формированием твердой корочки, т. е. характеризуется последовательной

кристаллизацией [62], в отличие от чугуна с шаровидным графитом, которому свойственно объёмное затвердевание. Процесс зародышеобразования графита, являющегося базисом эвтектической ячейки, определяется термокинетическими параметрами: скоростью охлаждения и скоростью появления зародышей, которые связаны со степенью переохлаждения расплава [156].

При формировании градиентных структур на поверхности маслотно-заготовок возможны два механизма структурообразования чугуна. Первый механизм заключается в том, что при повышении модифицирующей способности за счет использования смеси двух модификаторов создаются условия для роста числа зародышей графита. Это способствует увеличению степени переохлаждения расплава на границе раздела расплав – форма и развитию квазиэвтектической кристаллизации. В результате на поверхности затвердевающей маслоты формируется твердая корочка, состоящая из сросшихся эвтектических ячеек с длиной графитовых пластин 180 – 350 мкм. Скорость охлаждения расплава вблизи границы раздела расплав-форма лимитируется теплопроводностью литейной формы, которая определяет интенсивность теплоотвода. При этом, чем больше зародышей графита возникает, тем медленнее растут ячейки графит – аустенит. При этом скорость охлаждения заготовки существенно влияет на скорость роста эвтектических ячеек. В процессе относительно медленного роста зародышей при малых скоростях охлаждения заготовки интенсивно протекают диффузионные процессы углерода и железа. Это приводит к укрупнению графитовых пластин и в целом количество графитовой фазы в пристеночной области увеличивается. В сердцевине стенки маслотно-заготовки ранее обезуглероженная жидкая фаза затвердевает по механизму кристаллизации доэвтектических чугунов с первоначальным ростом дендритов аустенита. Образование эвтектических ячеек происходит в междендритных пространствах, что обуславливает измельчение графитовых пластин как по толщине, так и по длине от ПГд 180-350 до ПГд 45-90.

Кроме представленного выше механизма формирования градиентных структур на основе графитовой фазы в серых чугунах может развиваться второй механизм структурообразования. По этому механизму, как и по первому, происходит

формирование твердой корочки на границе расплав – форма с эвтектической структурой, содержащей крупные включения графитовой фазы. При низком коэффициенте теплопроводности материала литейной формы теплопередача от металла к форме быстро снижается и в стенке затвердевающей маслotes возникают конвективные потоки расплава. Причина такой конвекции расплава – различие температур пограничной и центральной зон. Конвективные потоки могут расплавить твердую поверхностную корочку. В этом случае структура по сечению стенки будет одинаковой, что и наблюдалось при модифицировании по схеме 4. Промежуточным вариантом является частичное сохранение поверхностной корочки, состоящей из сросшихся эвтектических ячеек с крупными пластинами графита. Такую структуру имеют чугуны, полученные с использованием схем модифицирования 1 и 2 (рисунок 48, а и б).

На рисунке 50 показаны результаты преобразования микроструктуры, приведенной на рисунке 48, с получением акцентированного изображения включений графитовой фазы. Получение таких изображений позволило идентифицировать структурные составляющие и усадочные поры. Появление усадочных пор в отливках из серого чугуна с пластинчатым графитом (рисунок 50, а) возможно только в случае интенсивного роста дендритов аустенита, который зародился на твердой корочке поверхностной зоны, частично оплавившейся ранее и состоящей из частично сохранившихся эвтектических ячеек с крупным графитом. На рисунке 50, в показана структура, которая сформировалась в процессе направленного роста поверхностной зоны, она не расплавилась конвективными потоками и по достижению химическим составом в сердцевине маслotes произошло изменение механизма затвердевания на доэвтектическую кристаллизацию с выделением кристаллов аустенита. Промежуточное состояние с частичным оплавлением ранее сформировавшейся твердой поверхностной корочки представлена на рисунке 50, б.

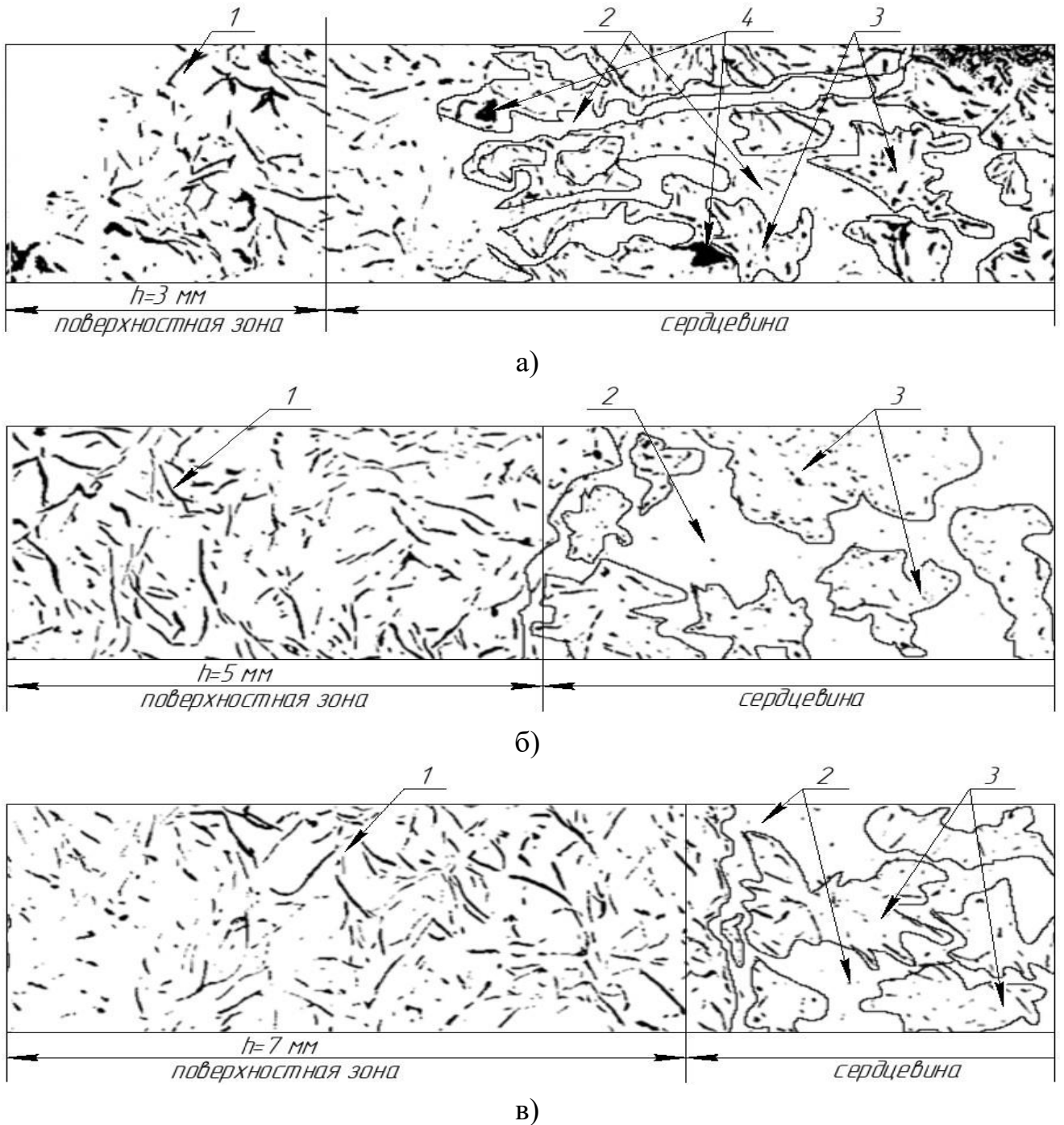


Рисунок 50. Бинарные (черно-белые) изображения микроструктуры чугуна, полученного при модифицировании в смеси 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) (обработка данных рисунка 48 в графическом редакторе): 1 – сросшиеся эвтектические ячейки с крупным графитом (ПГд 180-350); 2 – области, занятые аустенитом и фосfidной эвтектикой; 3 – отдельные эвтектические ячейки с мелким графитом (ПГд 45-90); 4 – усадочные поры

Таким образом, толщина сохранившейся первоначально затвердевшей на поверхности твердой корочки со структурой эвтектических ячеек и относительно крупных включений графитовой фазы, и определяет градиент графитовой фазы $V_1(z)$, который может быть рассчитан по формуле [140]:

$$V_1(z) = \left(\frac{1}{2} + \frac{z}{h} \right)^n, \quad (21)$$

где h – толщина градиента ($h = 3; 5$ и 7 мм для структуры чугуна на рисунке 50, $a, б$ и $в$ соответственно); z – расстояние от поверхности маслота по толщине (общая толщина ее стенки $34 - 36$ мм); n – показатель объемной доли (количество графита, определенное методом цифровой микроскопии: $0,177$ (17,7%), $0,222$ (22,2%), $0,286$ (28,6%), рисунок 50, $a, б, в$ соответственно). Результаты расчета представлены в таблице 27.

Таблица 27

Результаты расчета градиента графитовой фазы в экспериментальных маслотных заготовках

№ смеси	Модификатор	Рисунок	Толщина градиента	$V_1(z)^*$
1	3,0 кг №8 + 0,5 кг №9	50, <i>a</i>	1-3 мм	1,52
2	2,5 кг №8 + 1 кг №9	50, <i>б</i>	4-6 мм	1,52
3	2,0 кг №8 + 1,5 кг №9	50, <i>в</i>	6-8 мм	1,57
4	3,5 кг №8 или 3,5 кг №9	-	-	1

Примечание. * - градиент $V_1(z)$ определяли по формуле (21).

Как следует из анализа результатов расчета для двух первых вариантов экспериментальных смесей модификаторов, градиент графитовой фазы в поверхностном слое идентичен и равен 1,52. Для смеси 3 он больше и равен 1,57. Для «чистых» отдельно используемых модификаторов 4 градиент $V_1(z) = 0,82$, что указывает на отсутствие градиентных структур.

Обращает на себя внимание, что в двух первых экспериментальных сплавах одинаковые значения рассчитанного градиента. Как показал анализ результатов исследования, в этих сплавах формирование градиентных структур происходило через расплавление первоначально сформировавшейся твердой корочки, состоящей из сросшихся эвтектических ячеек с крупными пластинами графита. Такое совпадение может быть обусловлено наличием взаимосвязей процессов структурообразования и методикой оценки полученных градиентных структур.

В результате экспериментальных исследований за счет регулирования процесса кристаллизации при использовании смеси модификаторов получены градиентные структуры графитовой фазы в чугунах: в поверхностном слое – пластинчатый графит с длиной включений 180 – 350 мкм, а в сердцевине – графит с длиной включений 45 – 90 мкм, соответствующие требуемой структуре чугуна при производстве поршневых колец. Выявленная закономерность изменения градиента графитовой фазы находит отражение и в изменении твердости чугуна по сечению, что благоприятно влияет на обрабатываемость маслотовых заготовок при производстве поршневых колец.

Показано, что, изменяя технологию модифицирования, в частности состав модификаторов, можно управлять процессами графитизации в поверхностной зоне и в сердцевине заготовок, что способствует получению градиентных структур графитовой фазы по сечению литого изделия. Разработанная технология получения градиентных структур графитовой фазы может быть использована при производстве маслотовых заготовок поршневых колец крупного сечения, за счет изменения состава модификаторов (смеси 1, 2, 3) можно получить толщину градиента равную величине припуска на механическую обработку, что улучшает обрабатываемость маслотов.

Анализ строения поверхностной зоны позволил описать механизмы структурообразования в поверхностном слое маслотовой заготовки. Один из них базируется на взаимосвязи между процессом модифицирования и его влиянием на термокинетические параметры затвердевания чугуна, которые в совокупности способствуют формированию твердой корочки из сросшихся эвтектических ячеек с крупным графитом (ПГд 180 – 350) на поверхности. Второй механизм получения градиентных структур обусловлен частичным расплавлением твердой корочки и изменением механизма кристаллизации в сердцевине стенки маслотовы, в которой формируется более мелкий графит (ПГд 45-90).

4.5. Формирование фосфидной эвтектики в серых низкосернистых чугунах

Образование легкоплавкой фосфидной эвтектики возможно практически во всех серых промышленных чугунах. Согласно данным [157] даже при содержании фосфора 0,15 % возможно образование фосфидной эвтектики, обусловлено это

сильной микроликвацией фосфора, который концентрируется в последних объемах затвердевающего расплава. В работах [157-158] отмечается, что в условиях медленного охлаждения образование фосфидной эвтектики возможно даже при концентрации фосфора в 0,05-0,06 %. В справочнике А. Д. Шермана и А.А. Жукова [7], приводятся данные о том, что фосфор слабо растворяется в аустените и феррите и практически не растворяется в цементите. В процессе кристаллизации чугуна фосфор концентрируется в маточном расплаве и кристаллизуется в последнюю очередь в виде включений фосфидной эвтектики при температурах 945-953 °С [159].

Особенно важным является наличие фосфидной эвтектики (стедита) в серых чугунах, работа которых связана с узлами трения, например, поршневых кольцах, т.к. в условиях трения скольжения в ней происходит эффект «самофосфотирования», который заключается в том, что компоненты составляющие эвтектику в зоне трения превращаются в фосфаты железа и марганца, которые в значительной степени улучшают триботехнические характеристики материала. Этот процесс является самовозобновляемый, поэтому в процессе изнашивания в зоне трения постоянно возникают новые фосфиды железа и марганца, снижающие коэффициент трения в зоне контакта трущихся деталей [160-161]. Согласно работе [159], фосфидная эвтектика играет существенную роль в образовании поверхностных слоев в зоне контакта, этих слои обладают следующими свойствами: высокая подвижность, задиростойкость и эластичность за счет наличия в них фосфидов и фосфатов, что в свою очередь обеспечивает высокие фрикционные свойства и износостойкость.

Анализ фосфидной эвтектики проводят согласно ГОСТу 3443-87, оцениваются на травленных 4 %-ным спиртовым раствором азотной кислоты образцах следующие показатели ФЭ:

- 1) Строение включений (ФЭ1-ФЭ5);
- 2) Распределение включений (ФЭр1-ФЭр3);
- 3) Диаметр ячеек сетки (ФЭд250-ФЭд1250);
- 4) Площадь включений (ФЭп2000-ФЭп25000).

В метастабильной системе железо-цементит, образуется фосфидная эвтектика типа ФЭ3 и ФЭ4 согласно ГОСТу 3443-87, состоящая из аустенита, цементита

и фосфида железа. В стабильной системе железо-графит, образуется фосфидная эвтектика типа ФЭ1-псевдодвойная эвтектика по ГОСТ 4343-87, состоящая из аустенита и фосфида железа, третьей фазой является графит, который осаждается на поверхности ранее образовавшихся включений графита. Фосфидная эвтектика типа ФЭ2, не должна образовываться в обычных чугунах, редкое ее появление связано с процессами длительной термообработки чугуна [162]. Наличие в структуре серого чугуна фосфидной эвтектики типа ФЭ5 является недопустимым из-за наличия в составе цементита.

Анализируя работы авторов [7, 157-159, 163-167], касающиеся влияния фосфора на процессы образования фосфидной эвтектики в чугунах, можно получить лишь общее представление о фосфидной эвтектике, ее строении, о легирующих элементах в ее составе, однако вопрос о влиянии состава модификатора и технологии его ввода на структуру фосфидной эвтектики остается открытым. Исходя из того, что процесс модифицирования оказывает существенное влияние на затвердевание чугуна, можно создать эффективный инструмент управления процессами структурообразования различных фаз в графитизированных чугунах, в частности размерно-топологическими характеристиками фосфидной эвтектики.

Цель исследования: оценить влияние состава модификатора и технологии модифицирования на процесс формирования и распределения фосфидной эвтектики в серых низкосернистых чугунах, применяемых для производства поршневых колец.

Согласно нормативно-технической документации для поршневых колец, изготовленных из серого легированного чугуна, концентрация фосфора четко регламентируется и должна составлять для СЧМ – 0,3-0,6%, для А-ХМ – 0,25-0,4%. Данная концентрация предполагает получение фосфидной эвтектики в структуре чугунов. Проверка химического состава чугуна требованиям, приведенным в таблице 5 проводилась на приборе для определения химического состава – Искролайт 100.

Фосфидная эвтектика, согласно требованиям ТТМ 39-76 и ТИ 78.008, должна удовлетворять следующим параметрам по площади, строению и распределению,

указанным в таблице 7, при этом не допускается наличие структурно-свободного цементита в составе.

Для модифицирования чугунов марки СЧМ и А-ХМ использовали разработанный модификатор (№8 приложение 3) на основе ферросилиция с дополнительными добавками кальция, стронция и алюминия [162]. Модифицирование проводили по трехстадийной технологии: во-первых, 1/3 порции модификатора засыпается на дно ковша, во-вторых, на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи и в-третьих, 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при выпуске из печи. Отработанная в ходе опытно-промышленных работ и внедренная на предприятии АО «КЗПК» технология обеспечивает наиболее равномерное распределение компонентов модификатора в объеме расплава чугуна и не требует дополнительного специального оборудования и приспособлений.

Проводили сравнение результатов экспериментальных исследований, разработанного модификатора и технологии его ввода с исходной технологией, применяемой на АО «КЗПК» [162]. Были отобраны типичные образцы и замаркированы следующим образом: 1 – исходная технология А-ХМ, 2 – разработанная технология А-ХМ, 3 – исходная технология СЧМ, 4 – разработанная технология СЧМ.

Анализ микроструктуры, полученных в результате экспериментальных исследований образцов проводился в лаборатории кафедры «Машиностроения и материаловедение» БГТУ Брянск, как на нетравленных шлифах по карте распределения легирующих элементов на участке, так и на травленных шлифах согласно ГОСТу 3443-87 при различных увеличениях. Травление производилось 4 %-ным спиртовым раствором азотной кислоты. Определение локального элементного состава образцов и рентгеноструктурного фазового анализа проводилось согласно методике, описанной в главе 2.

Первоначальное исследование структуры бракованных чугунов марок СЧМ и А-ХМ (образцы 1 и 3 соответственно), полученных при использовании исходной технологии модифицирования АО «КЗПК» [162], выявило следующие результаты:

1) Микроструктура графитовой фазы представлена крупными розетками графита, который в соответствии с ГОСТ 3443 – 87 относится к классу ПГд180, ПГд350 (рисунок 1, 2), при рекомендуемых согласно ТТМ 39-76 и ТИ 78.008 ПГд45, ПГд90;

2) Рост ячеек сетки фосфидной эвтектики от Фэд400 до Фэд650, что как следствие, приводит к появлению сплошной фосфидной сетки ФЭр3 (рисунок 51), в которой основным структурным элементом является легированный цементит, наличие которого в составе является недопустимым. Т.к. данные чугуны дополнительно легируют сильными карбидообразующими элементами: СЧМ – Cr и Ni, А-ХМ – Cr и Mo, возникновение легированного цементита в структуре фосфидной эвтектики может привести к существенному повышению твердости поршневых колец, выше заявленных в НТД пределах (твердость поршневых колец варьируется в пределах 241-302 НВ для СЧМ и 229-269 НВ для А-ХМ). При этом сплошная сетка фосфидной эвтектики наряду с увеличением прочностных свойств, делает металл более хрупким, а материал колец при их монтаже и эксплуатации должен обеспечивать упругость.

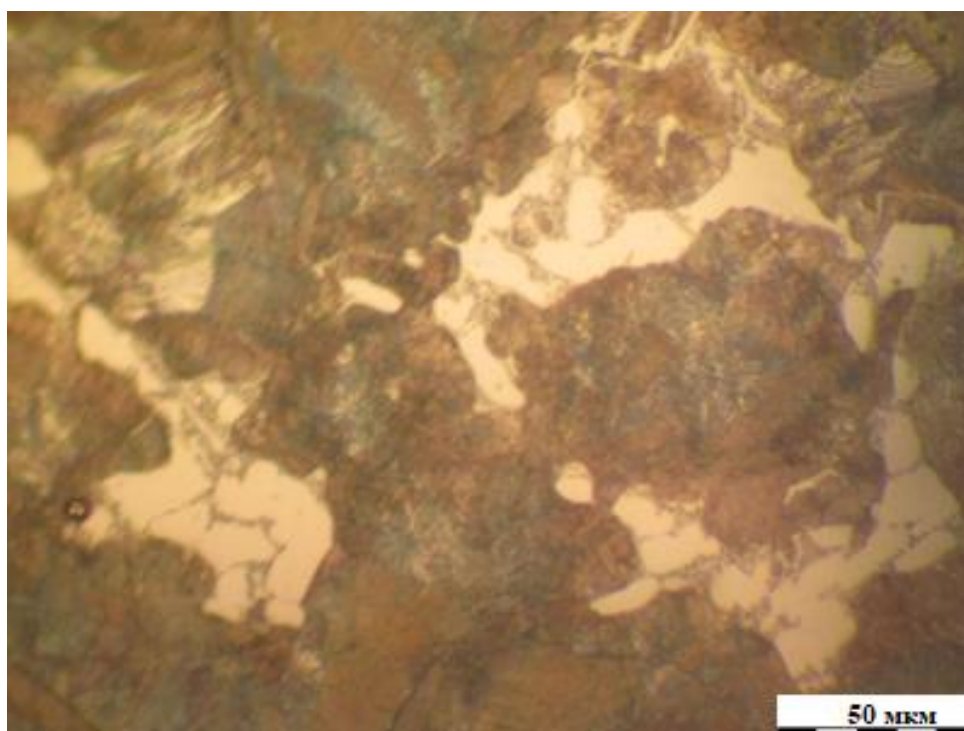


Рисунок 51. Рост сетки ФЭ (травление: 4-х % спиртовой раствор азотной кислоты), $\times 400$

Одной из причин, приводящих к несоответствиям по структуре графитовой фазы и металлической матрицы, являются ликвационные процессы, обусловленные наличием сильно ликвирующего фосфора в составе. Фосфор в легированном сером чугуна образует тройную фосфидную эвтектику, которая помимо фосфида железа Fe_3P и аустенита приводит к возникновению легированного цементита.

Решить все существующие проблемы, приводящие к появлению значительного количества легированного цементита в чугуна возможно при правильном выборе состава модифицирующих компонентов и технологии его ввода. Ликвационные процессы удастся нивелировать за счет образования большого количества графитных включений, возникающих на начальной стадии кристаллизации. Равномерно распределенная мелкая графитная фаза приведет к сокращению размеров фосфидной эвтектики, ускоряет процесс кристаллизации и тем самым нивелирует ликвацию карбидообразующих элементов, которые концентрируются преимущественно в аустените, а затем при эвтектоидном превращении образуют легированный цементит, входящий в состав перлита.

Анализ результатов микроструктурного анализа (таблица 28) показал, что в «неудовлетворительных» образцах из серого низкосернистого легированного чугуна марки СЧМ и А-ХМ, структура фосфидной эвтектики может быть представлена как сплошной сеткой ФЭр3, так и разорванной ФЭр2, однако в обоих случаях обращает на себя внимание значительный размер ячеек сетки фосфидной эвтектики (как показано на рисунке 51), при этом показатели твердости ниже заявленных в нормативно-технической документации пределов за счет крупных включений графитовой фазы в А-ХМ – ПГд350, в СЧМ – ПГд90. В образцах, полученных при использовании разработанной трехстадийной технологии модифицирования, фосфидная эвтектика представлена равномерным распределением типа ФЭр1, за счет образования большого количества мелких равномерно распределенных графитовых включений (в А-ХМ – ПГд90, в СЧМ – ПГд45), удалось сократить размер фосфидной эвтектики, тем самым увеличив твердость поршневых колец до показателей, удовлетворяющим требованиям нормативно-технической документации для чугунов марок СЧМ и А-ХМ.

Результаты микроструктурного анализа

№ образца	Графитовая фаза				Металлическая матрица	Твердость НВ
	форма	длина	распределение	кол-во		
Требования НТД						
СЧМ	ПГф1,2	ПГд45-90	ПГр1,7	ПГ6,10	П-ФЭ1-3-ФЭр1-2	241-302
А-ХМ	ПГф1,2	ПГд45-180	ПГр1,7	ПГ6,10	П-ФЭ1-5-ФЭр1-2	229-269
Результаты экспериментальный исследований						
1 (А-ХМ)	ПГф1	ПГд350	ПГр1	ПГ10	П-ФЭ3-ФЭр2,3	204
2 (А-ХМ)	ПГф1	ПГд90	ПГр1	ПГ10	П-ФЭ3-ФЭр1	252
3 (СЧМ)	ПГф1	ПГд90	ПГр9	ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр2	254
4 (СЧМ)	ПГф1	ПГд45	ПГр6	ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр1	265

Проведенный РСФА помог определить основные фазы в составе серого легированного чугуна:

1) В образцах №1 и №2 из чугуна марки А-ХМ основной фазой является феррит ($\alpha - \text{Fe}$) с кубической решеткой ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$), дополнительными фазами с линиями меньшей интенсивности являются легированный цементит типа $(\text{Fe}, \text{Me})_3\text{C}$ с орторомбической решеткой (Pnma) и углерод в виде графита с гексагональной решеткой (P63mc). Рентгенограмма образцов из чугуна марки А-ХМ показана на рисунке 52.

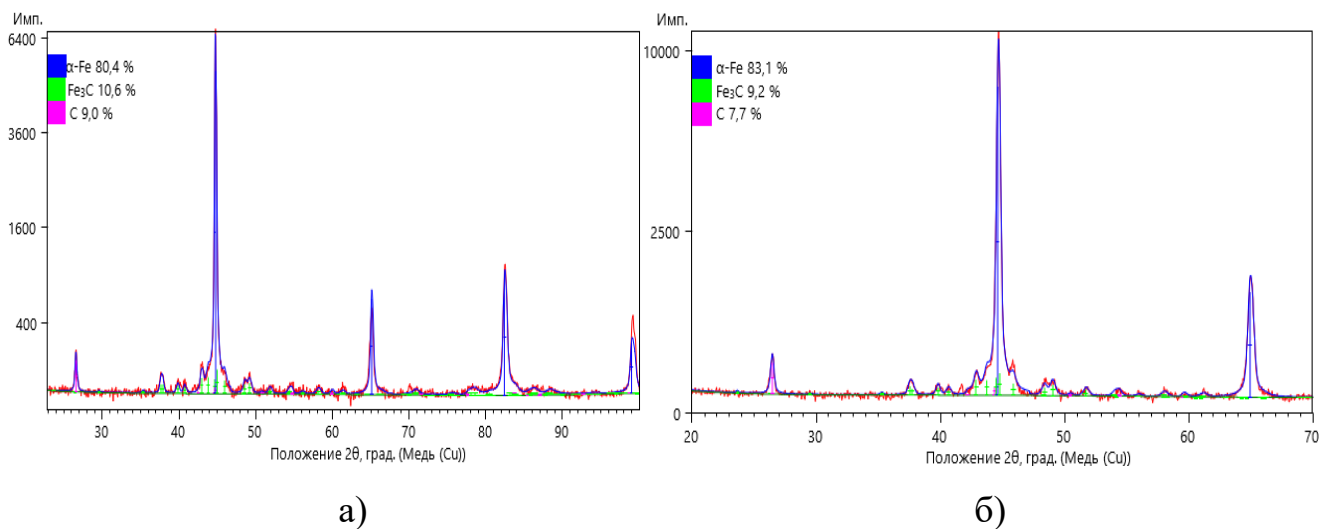


Рисунок 52. Рентгенограмма образцов из чугуна марки А-ХМ: а) образец №1, б) образец №2

2) В образцах №3 и №4 из чугуна марки СЧМ основной фазой является феррит ($\alpha - \text{Fe}$) с кубической решеткой ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$), дополнительными фазами с линиями

меньшей интенсивности являются легированный цементит $(Fe, Me)_3C$ с орторомбической решеткой ($Pnma$) и углерод в виде графита с гексагональной решеткой ($P63mc$), также обнаружена фаза Fe_3P (тетрагональная решетка $I4$) с дифракционными линиями очень низкой интенсивности. Рентгенограмма образца из чугуна марки СЧМ показана на рисунке 53.

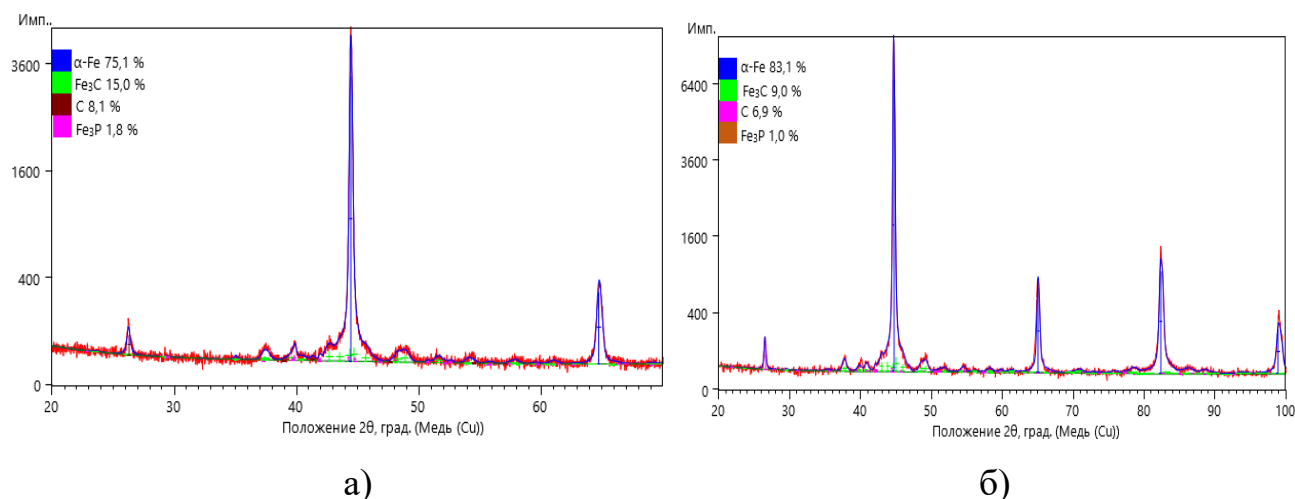


Рисунок 53. Рентгенограмма образцов из чугуна марки СЧМ: а) образец №3, б) образец №4

Методом полнопрофильного анализа по Ритвельду проведен количественный фазовый анализ для образцов из чугуна марки СЧМ и А-ХМ. Результаты приведены в таблице 29.

Таблица 29

Результаты количественного фазового анализа

№ образца	Количество фаз, % масс.			
	$\alpha-Fe$	$(Fe, Me)_3C$	C	Fe_3P
1 (А-ХМ)	80,4	10.6	9.0	-
2 (А-ХМ)	83.1	9.2	7.7	-
3 (СЧМ)	75.1	15.0	8.1	1.8
4 (СЧМ)	83.1	9.0	6.9	1.0

Анализ рентгенограмм, полученных в результате РСФА и данных количественного анализа показывает, что в «неудовлетворительных» образцах (№1 и №3), полученных по исходной технологии, количество легированного цементита и углерода (графита) в составе выше, в свою очередь в образцах №2 и №4, полученных

при использовании разработанной технологии больше углерода находится в структуре металлической матрицы.

Стоит отметить, что определить наличие фосфида Fe_3P удалось только в составе образцов из чугуна марки СЧМ, в А-ХМ Fe_3P обнаружено не было, обусловлено это низким содержанием фосфора (в А-ХМ содержание фосфора в 1,5 раза ниже, чем в СЧМ) – чувствительность прибора не позволяет идентифицировать данную фазу.

На следующем этапе был определен локальный химический (элементный) состав – методом электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА). Изображения микроструктуры образцов получали в режиме обратно отраженных электронов.

В результате проведенного ЭЗМА изображений удалось выявить следующие типичные закономерности для чугуна марки А-ХМ:

1) В состав фосфидной эвтектики Fe_3P в чугуне марки А-ХМ, согласно результатам качественного ЭЗМА, входит Cr и Mn, что качественно подтверждают построенные карты распределения легирующих элементов (рисунки 54, 55).

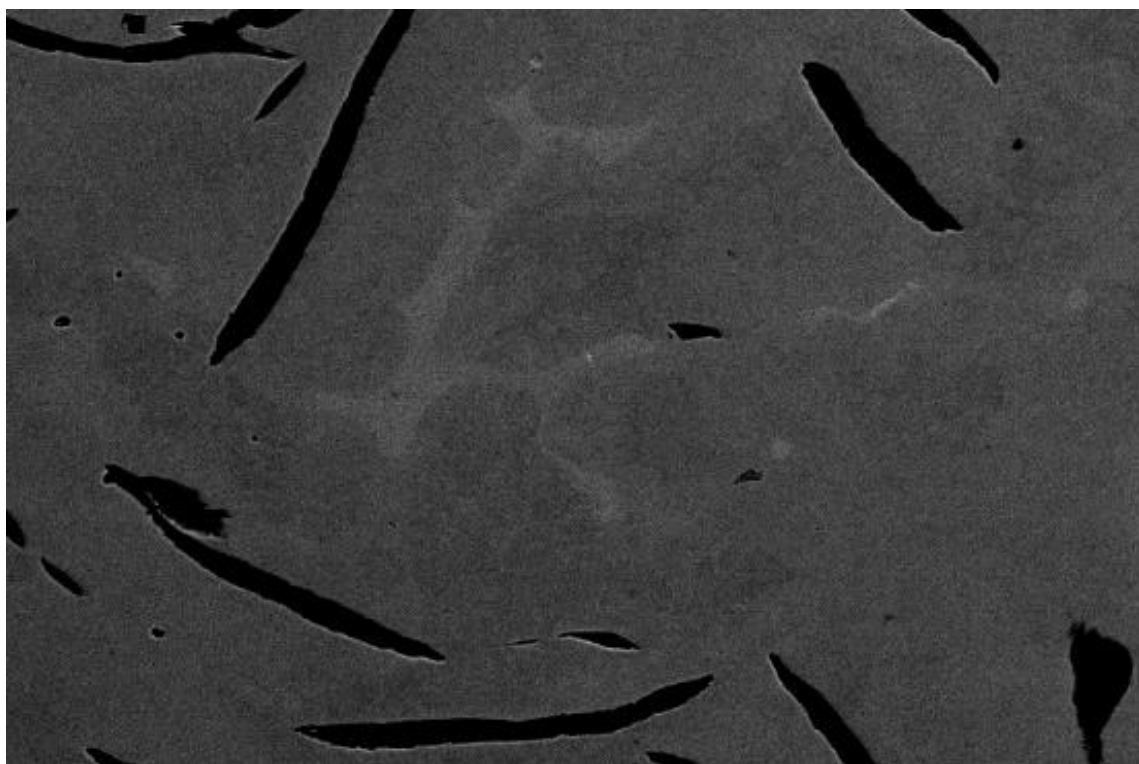


Рисунок 54. Участок построения карты распределения легирующих элементов А-ХМ (не травлено), $\times 1000$ [161].

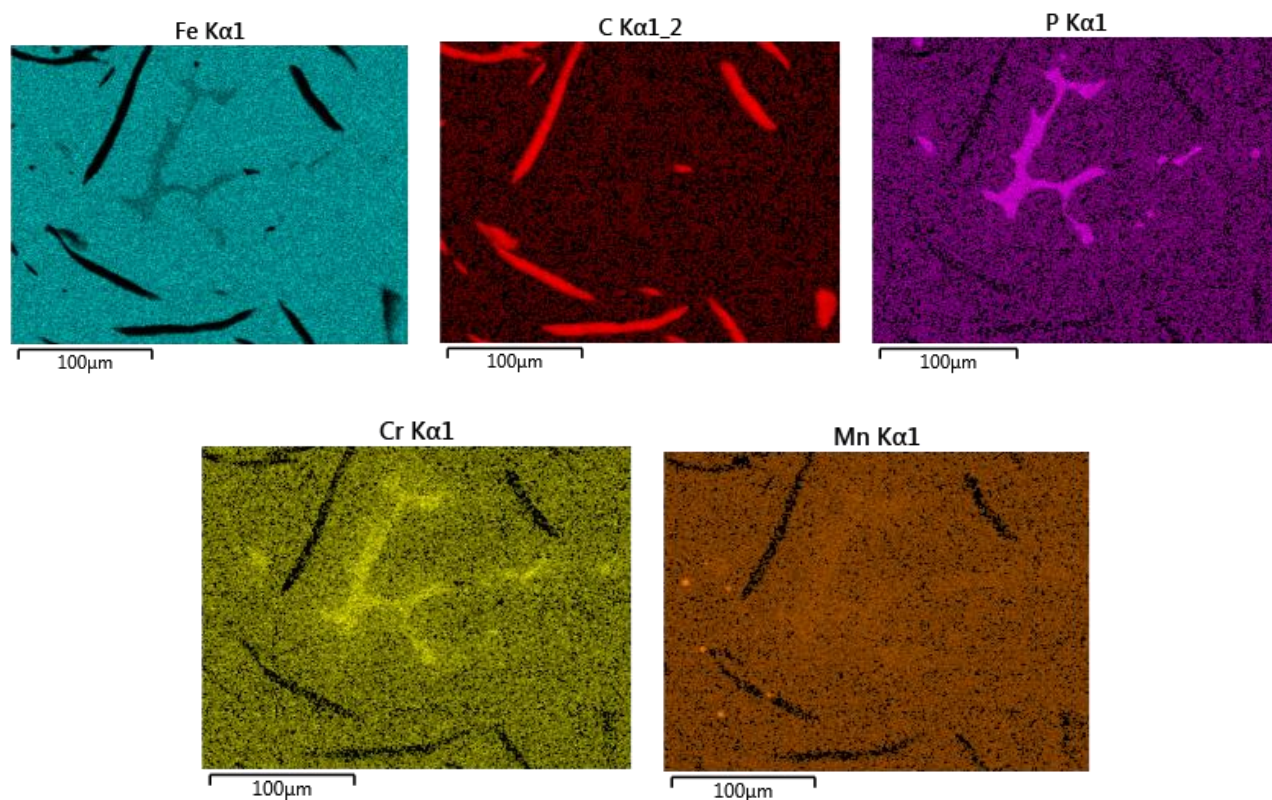


Рисунок 55. Распределение легирующих элементов в А-ХМ [161].

2) В чугунах марки А-ХМ фосфидная эвтектика располагается на периферии относительно графитовых включений (рисунки 54-55).

Типичные закономерности для чугуна марки СЧМ:

1) По данным качественного ЭЗМА в образцах №3 и №4 из чугуна марки СЧМ, в состав фосфидной эвтектики Fe_3P входят Mn, Cr и Si. При этом карбидообразующие элементы (Mn и Cr) входят в состав легированного цементита, являющегося структурной составляющей фосфидной эвтектики. Построенные карты распределения легирующих элементов (рисунки 56, 57) качественно подтверждают описанные выше результаты.

2) Особое внимание следует уделить расположению ФЭ: в чугунах марки СЧМ прослеживается следующая закономерность, показанная на рисунке 56-57: фосфидная эвтектика располагается на вершинах графитовых включений. Это доказывает, тот факт, что после завершения формирования эвтектической ячейки процесс формирования фосфидной эвтектики продолжается от графитовых включений, которые в чугунах являются источником углерода.

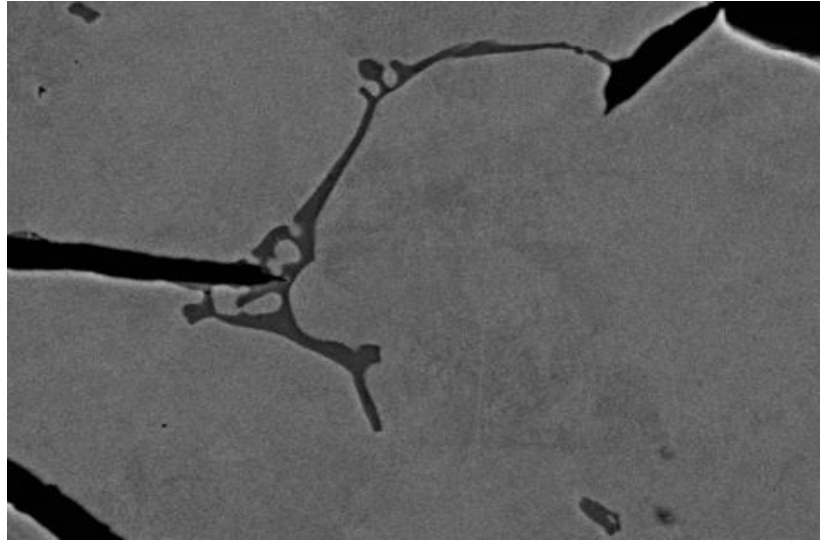


Рисунок 56. Участок построения карты распределения легирующих элементов СЧМ (не травлено), $\times 4000$ [161].

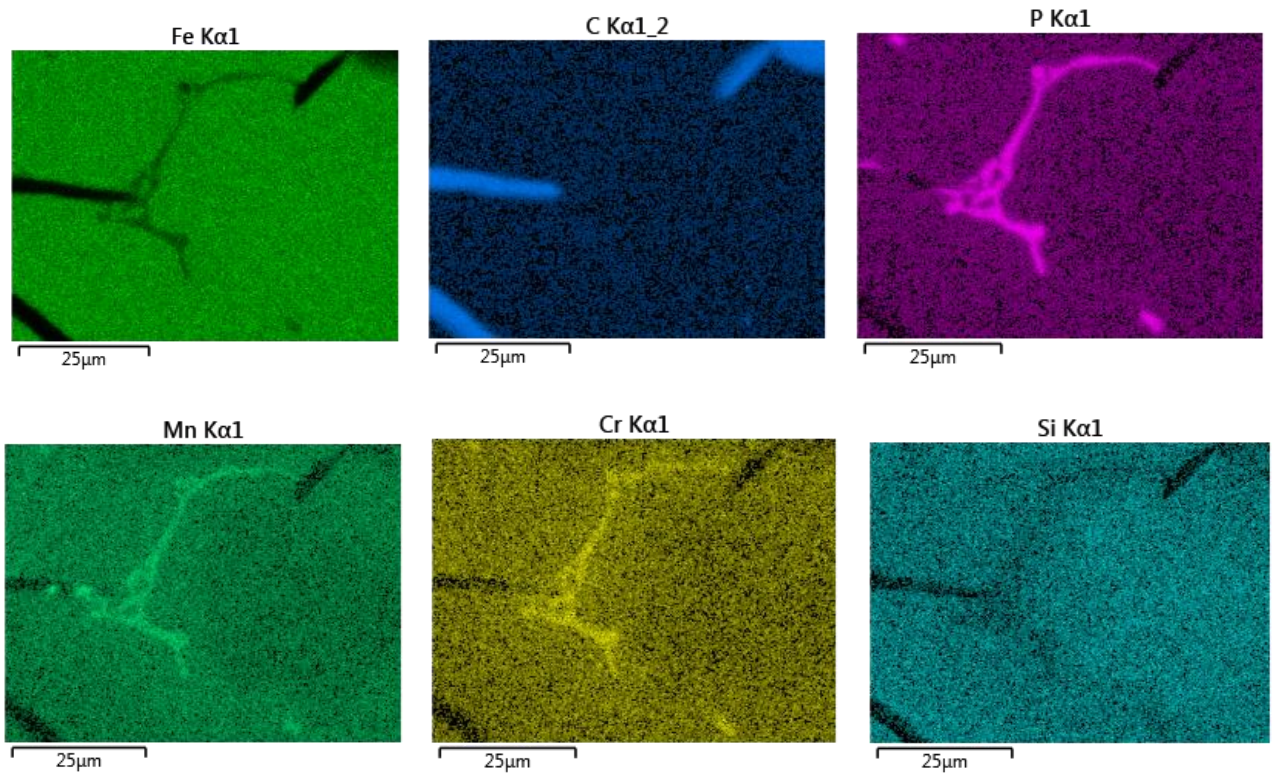


Рисунок 57. Распределение легирующих элементов в СЧМ [161].

3) Анализ локального элементного состава ФЭ (таблица 30), показал, что в образцах, полученных по разработанной технологии модифицирования, содержание легирующих элементов в составе фосфидной эвтектики ниже, это говорит о том, что при кристаллизации расплава данные элементы способствовали

легированию перлитной металлической матрицы, а не формированию легированного цементита в составе ФЭ.

Таблица 30

Локальный элементный состав в образцах из чугуна марки СЧМ

№ образца СЧМ (место анализа)	Содержание элементов, % масс.									∑, % масс
	Si	P	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	V	Ti	
3 (эвтектическая фаза)	0.1	16.3	4.5	9.0	65.3	0.4	0.6	1.3	0.8	98.3
4 (эвтектическая фаза)	н/о	15.7	2.4	6.8	72.0	0.4	0.7	0.4	0.2	98.6

В процессе кристаллизации чугуна фосфор ликвирует на границу эвтектического зерна, усиливая ликвацию карбидообразующих элементов. При этом при завершении процесса кристаллизации по стабильной системе с выделением графитового-аустенитных эвтектических ячеек, процесс изменяется на метастабильную кристаллизацию, обусловленную выделением легированного цементита при локализации в данной зоне карбидообразующих элементов. Из остаточной эвтектической жидкости, обогащенной фосфором, хромом, молибденом, марганцем, на границе эвтектических колоний кристаллизуется фосфидная эвтектика [162], т.к. размер масляных заготовок из чугуна марки СЧМ в 2-2,5 меньше, чем у А-ХМ, то это значительно сказывается на теплофизических условиях формирования фосфидной эвтектики в данной марке чугуна. Проведенный анализ микроструктур серого легированного чугуна марок СЧМ и А-ХМ, показал, что правильный выбор состава модификатора и технологии его ввода способствует получению равномерно распределенной мелкой графитовой фазы, что в свою очередь, приводит к сокращению размеров фосфидной эвтектики, ускоряя процесс кристаллизации и минимизирует ликвацию карбидообразующих элементов.

На основании проведенных экспериментальных работ, рентгеноструктурного фазового анализа, электронно-зондового микроанализа удалось на практике доказать, что оптимальный состав комплексного модификатора и технологии его ввода способствует образования большого количества мелких равномерно распределенных графитовых включений, что сокращает размеры фосфидной эвтектики, улучшая ее распределение, тем самым увеличивая твердость поршневых колец до

показателей, удовлетворяющим требованиям нормативно-технической документации. Стоит отметить, что в серых легированных чугунах марки СЧМ и А-ХМ существует взаимосвязь в расположении фосфидной эвтектики относительно графитовых включений в структуре чугуна. Анализ микроструктур, полученных в результате экспериментальных работ образцов, показал, что рост фосфидной эвтектики происходит на вершинах графитовой фазы в чугунах марки СЧМ, и на периферии в чугунах марки А-ХМ.

Выводы к главе 4

1. Получены статистические зависимости влияния количества и длины графитовых включений на твердость легированного чугуна марки А-ХМ. Для чугуна марки СЧМ получена зависимость влияния длины графитовых включений на твердость сплава. Данные зависимости могут быть использованы не только для прогнозирования твердости чугуна на основе параметров структуры графитовой фазы, но и для оценки их влияния на технологические и эксплуатационные свойства, которые важны при производстве и эксплуатации поршневых колец.

2. В результате проведенных исследований было изучено влияния активных и базовых компонентов модификаторов с позиции теории поверхностной адсорбции на формирование требуемых размерно-геометрических параметров графитовой фазы в сером низкосернистом чугуне марок СЧМ и А-ХМ, применяемых в производстве поршневых колец маслотно-механическим способом.

3. Удалось выявить, что в условиях дефицита серы образование сульфида марганца, являющегося основанием подложки для гетерогенного зародышеобразования графита, проходит ограниченно, что требует перехода на другие принципы модифицирования расплава. Была доказана эффективность использования модификаторов II группы для серых низкосернистых чугунов марок СЧМ и А-ХМ на примере комплексного модификатора. Активные компоненты, входящие в состав разработанного модификатора, оказывают раскисляющее и десульфуризирующее воздействие, снижая концентрации абсорбированных на графитовых зародышах

атомов кислорода и серы и, тем самым, изменяя поверхностное натяжение, что положительно сказывается на морфологии графитовой фазы в серых чугунах.

4. На основании проведенных экспериментальных работ, электронно-зондового микроанализа и анализа термодинамических зависимостей удалось доказать, что концентрация кремния оказывает существенное влияние на кристаллизации серого низкосернистого чугуна. Анализ спектра характеристического рентгеновского излучения графитовой фазы подтвердил наличие кремния на спектре в образцах с наилучшими показателями по структуре и свойствам, полученных при использовании модификаторов с высоким содержанием кремния 74-75%. Данные исследования доказывают, что в серых чугунах, полученных при использовании модификатора с концентрацией 74-75% Si, происходит гетерогенизация расплава по химическому составу (Si и C), которая наследуется конечной структурой материала поршневых колец, в отличие от модификаторов, использующих в своем составе 65-68% Si, в котором данное явление не было зафиксировано.

5. За счет регулирования процесса кристаллизации при использовании смеси модификаторов получены градиентные структуры графитовой фазы в чугуне: в поверхностном слое – пластинчатый графит с длиной включений 180 – 350 мкм, а в сердцевине – графит с длиной включений 45 – 90 мкм, соответствующие требуемой структуре чугуна при производстве поршневых колец. Выявленная закономерность изменения градиента графитовой фазы находит отражение и в изменении твердости чугуна по сечению, что благоприятно влияет на обрабатываемость маслотно-заготовок при производстве поршневых колец. Была выполнена оценка градиента структуры серого чугуна по графитовой фазе в сечении заготовки. Показано, что между полученными расчетными значениями градиента и механизмами структурообразования имеется взаимосвязь.

6. В результате проведенных исследований установлено, что целенаправленный подбор состава комплексного модификатора и оптимальная технология его внедрения способствуют формированию значительного количества дисперсных графитовых включений с равномерным распределением в объеме металлической матрицы. Это приводит к уменьшению размеров и улучшению распределения

фосфидной эвтектики, что, в свою очередь, повышает твердость поршневых колец до уровней, соответствующих нормативным требованиям НТД. В рамках настоящего исследования выявлена закономерность распределения фосфидной эвтектики в серых чугунах, используемых для производства поршневых колец. В чугунах марки СЧМ наблюдается тенденция к преимущественному увеличению размеров включений фосфидной эвтектики на вершинах графитовых пластин. В то же время, в чугунах марки А-ХМ фосфидная эвтектика имеет тенденцию к локализации на периферии эвтектических ячеек без непосредственного контакта с графитовой фазой.

ГЛАВА 5. ВНЕДРЕНИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

5.1. Внедрение и экономическое обоснование технологии трехстадийного модифицирования чугуна марки СЧМ на АО «КЗПК»

Плавку чугуна марки СЧМ проводили в индукционной печи модели ИЧТ 0,6 согласно ТТМ 39-76.

Модифицирование проводили по разработанной трехстадийной технологии модифицирования. Для модифицирования чугунов марки СЧМ использовали модификатор на основе ферросилиция с дополнительными добавками кальция, стронция и алюминия состав модификатора указан в таблице 31. Температура выпуска чугуна из печи – 1440 °С, величина навески модификатора – 700 гр. Фракция модификатора – 1-6 мм.

Таблица 31

Состав модификатора для чугуна марки СЧМ

Химический состав, %				
Si	Ca	Sr	Al	Fe
74-75	0,2-0,4	0,9-1,0	0,4-0,5	ост.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора.

На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи

На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи. При этом печь должна работать для обеспечения перемешивания и равномерного распределения вводимого компонента по объему расплава. Перед выпуском расплава из печи отбирается проба для химического анализа и производится замер температуры. Снимается шлак с зеркала металла.

Выпуск металла производится максимально быстро для обеспечения интенсивного перемешивания его в ковше. Дополнительного ручного перемешивания в ковше не производится.

Разливка проводится максимально быстро, в процессе разливки производится хронометраж. Из последней порции расплава отбирается один образец для

анализа химического состава. Ковш поднимают и производят замер температуры посредством термопары. По результатам проведенной плавки отбираются маслотно-ные заготовки, проводятся металлографические исследования полученных образцов.

В результате использования технологии трехстадийного модифицирования чугуна марки СЧМ с применением модификатора на основе ферросилиция с дополнительными добавками кальция, стронция и алюминия удалось получить следующие результаты (таблица 32): повышение твердости на 11-17% до 252-270 НВ, прочности и упругости на 8%, уменьшение брака на 20%.

Таблица 32

Сравнение свойств поршневых колец из чугуна марки СЧМ, полученных по исходной и новой технологиям модифицирования.

Параметры сравнения	Технология		Изменение параметра в %
	Исходная	Внедренная	
Твердость, НВ	231-240	252-270	11-17
Предел прочности на изгиб, кгс/мм ²	51	55	8
Уровень брака, %	22	2	20

Внедрение трехстадийной технологии модифицирования для чугуна марки СЧМ способствовало измельчению графитовых пластин как по толщине, так и по длине от ПГд 90 (рисунок 58, а) до ПГд 45 (рисунок 58, б)

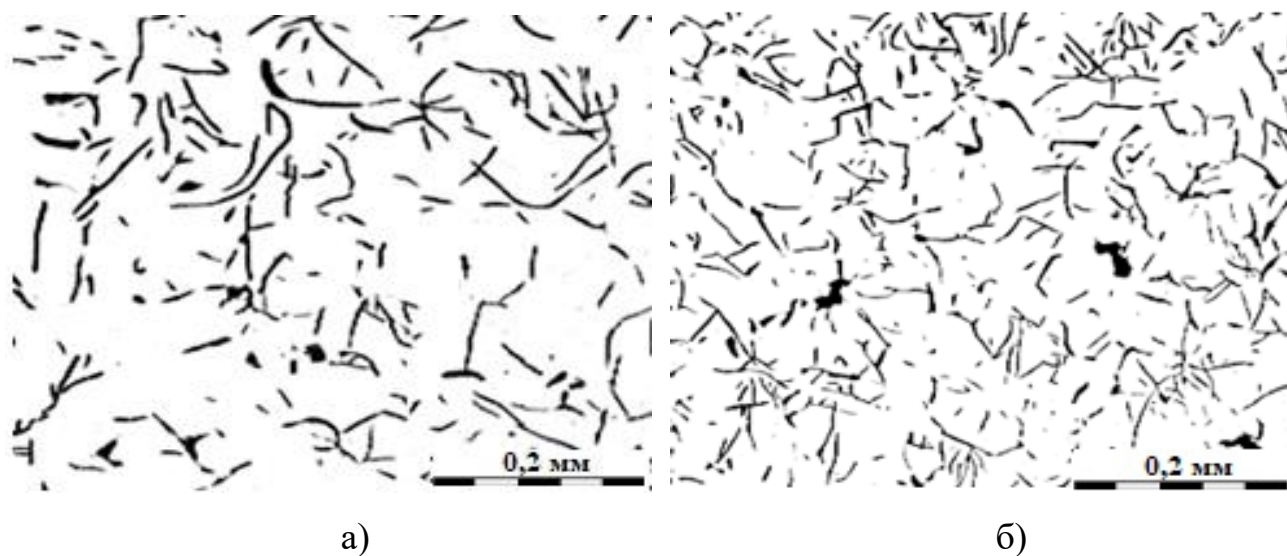


Рисунок 58. Микроструктура графитовой фазы в чугуне марки СЧМ (образцы не травлены), $\times 100$: а) 90 мкм; б) 45 мкм

Экономический эффект от внедрения технологии новой технологии модифицирования и модификатора на период с января 2023 по декабрь 2024 г. составил 1128000 руб.

Результат работ подтвержден актом внедрения (приложение 7).

5.2. Внедрение и экономическое обоснование технологии трехстадийного модифицирования чугуна марки А-ХМ на АО «КЗПК»

Плавку чугуна марки А-ХМ проводили в индукционной печи модели ИЧТ 1 согласно ТИ 78.008.

Модифицирование проводили по трехстадийной технологии модифицирования. Перед разливкой ковш предварительно очищается и подогревается посредством газовой горелки до температуры 200-300 °С. Для модифицирования чугунов марки А-ХМ использовали модификатор на основе ферросилиция с дополнительными добавками кальция, стронция и алюминия, состав модификатора указан в таблице 33. Температура выпуска чугуна из печи – 1460 °С, величина навески модификатора – 3,5 кг. Фракция модификатора – 5-10 мм.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора.

На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи

На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи. После заполнения ковша расплав перемешивается стальной мешалкой и с зеркала снимается шлак.

Таблица 33

Состав модификатора для чугуна марки А-ХМ

Химический состав, %				
Si	Ca	Sr	Al	Fe
74-75	0,2-0,4	0,9-1,0	0,4-0,5	ост.

Разливка проводится максимально быстро, в процессе разливки производится хронометраж. Из последней порции расплава отбирается один образец для анализа химического состава. Ковш поднимают и производят замер температуры

посредством термопары. По результатам проведенной плавки отбираются масляные заготовки, проводятся металлографические исследования полученных образцов.

В результате использования технологии трехстадийного модифицирования чугуна марки А-ХМ с применением модификатора на основе ферросилиция с дополнительными добавками кальция, стронция и алюминия удалось получить следующие результаты (таблица 34): повышение твердости на 20-24% до 252-265 НВ, прочности и упругости на 10-12%, уменьшение брака на 25%.

Таблица 34

Сравнение свойств поршневых колец из чугуна марки А-ХМ, полученных по исходной и новой технологиям модифицирования.

Параметры сравнения	Технология		Изменение параметра в %
	Исходная	Внедренная	
Твердость, НВ	204-212	252-265	20-24
Предел прочности на изгиб, кгс/мм ²	45	50	10-12
Уровень брака, %	27	2	25

Внедрение трехстадийной технологии модифицирования для чугуна марки А-ХМ способствовало измельчению графитовых пластин как по толщине, так и по длине от ПГд 350 (рисунок 59, а) до ПГд 90 (рисунок 59, б).

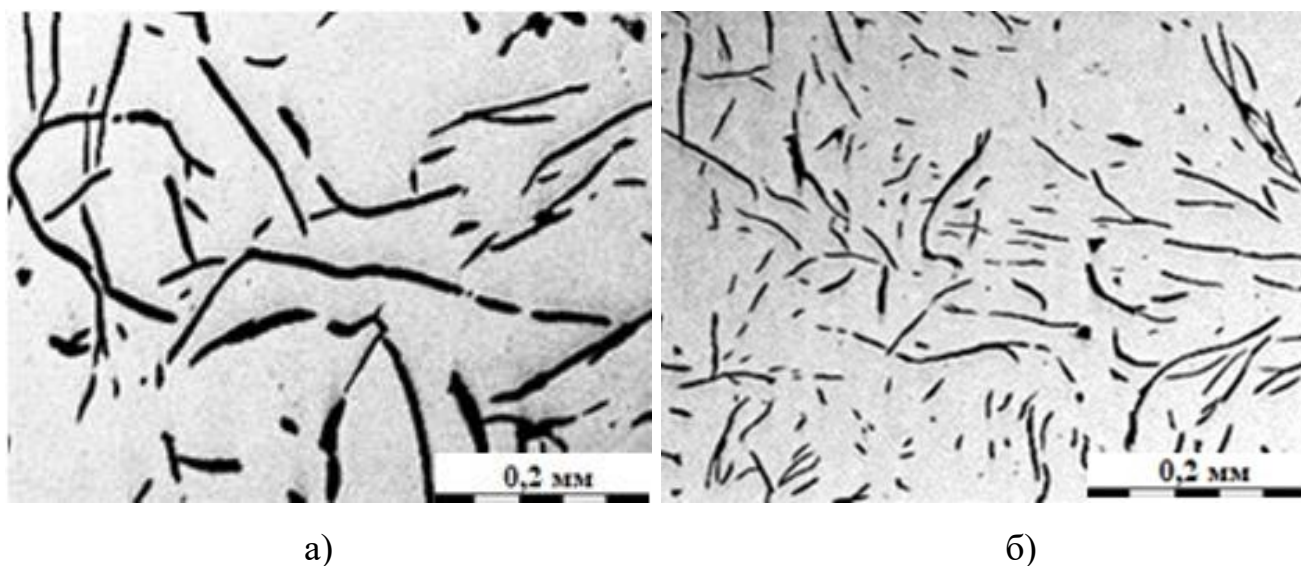


Рисунок 59. Микроструктура графитовой фазы в чугуне марки А-ХМ (образцы не травлены), $\times 100$: а) 350 мкм; б) 90 мкм.

Экономический эффект от внедрения технологии тоже трехстадийного модифицирования на период с января 2023 по декабрь 2024 г. составил 1253000 руб.

Результат работ подтвержден актом внедрения (приложение 8).

Выводы по главе 5

В литейном цехе АО «КЗПК» были внедрены технологии трехстадийного модифицирования для чугуна марок А-ХМ и СЧМ. Внедрение данных технологий позволило повысить для маслотноных заготовок из чугуна марки СЧМ - твердость на 11-17%, прочность и упругость на 8%, снизить брак на 20%, для маслотноных заготовок из чугуна марки А-ХМ - твердость на 20-24%, прочность и упругость на 10-12%, снизить брак на 25%. Суммарный экономический эффект от внедренных технологий на период с января 2023 по декабрь 2024 г. составил 2381000 руб.

Заключение

1. В диссертации было исследовано влияния различных составов модификаторов на структурообразование графитовой фазы и составляющих металлической матрицы в серых легированных чугунах марок СЧМ и А-ХМ, применяемых при производстве поршневых колец.

2. Проведенный расчет термодинамических параметров, помог выделить те соединения, которые могут образовываться в расплаве чугуна, анализ их кристаллографических параметров показал, что принципу структурного (ориентационного) и размерного соответствия Данкова-Конобеевского соответствуют следующие соединения: оксиды SiO_2 и La_2O_3 , сульфид алюминия Al_2S_3 , карбид кремния SiC , нитриды AlN , Ca_3N_2 , Si_3N_4 , Sr_3N_2 , а также интерметаллидное соединение TiCr_2 и непрерывный ряд $\text{TiCr}_2 - \text{NbCr}_2$, параметры кристаллической решетки которых близки к решетке графита. Доказано, что в роли зародышей, инициирующих процесс кристаллизации графитовой фазы, выступают сложные интерметаллидные соединения на основе TiCr_2 , образующиеся из элементов модификаторов и лигатур.

3. На основании результатов экспериментальных исследований было установлено, что в маслотной заготовке, используемой при производстве поршневых колец, формируются градиентные структуры графитовой фазы по её сечению. В поверхностных (наружном и внутреннем) слоях, представляющих собой припуски на механическую обработку, образуется пластинчатый графит с длиной включений 180-350 мкм и твердостью 142-160 НВ, что обеспечивает высокую обрабатываемость материала на стадии механической обработки. В сердцевине заготовки также формируется пластинчатый графит, однако с существенно меньшими размерами включений от 45 до 90 мкм, и более высокой твердостью в пределах 246-258 НВ.

4. Установлена закономерность между геометрическими характеристиками графитовой фазы в структуре легированных серых чугунов и их твердостью. В результате исследований было обнаружено, что оптимальные показатели твердости достигаются при минимальной длине графитовых включений в сочетании с перлитной матрицей: для чугуна марки СЧМ при длине графита ПГд45 твердость составляет 260-280 НВ, тогда как для чугуна марки А-ХМ при длине графита ПГд90

твёрдость находится в диапазоне 250-265 НВ. Дополнительно доказано, что для чугуна марки А-ХМ характерно повышение твёрдости с увеличением количества графитовой фазы и снижением степени ее дисперсности.

5. В результате исследования распределения химических компонентов сплава в конечных структурах чугунов было установлено, что в серых чугунах, полученных с применением модификатора, содержащего 74-75% Si, наблюдается гетерогенность расплава по графитизирующим элементам химического состава, в частности Si и C. Данная гетерогенность наследуется и в конечной структуре материала поршневых колец, в отличие от модификаторов, содержащих 65-68% Si, где подобное явление не было зафиксировано.

6. Разработана технология поэтапного введения модификатора в расплав чугуна, обеспечивающая более равномерное распределение компонентов в объёме материала. На основе проведённых исследований был осуществлён рациональный выбор комплексного модификатора для легированных серых чугунов, следующего состава: Si – 74-75%, Ca – 0,2-0,4%, Sr – 0,9-1,0%, Al – 0,4-0,5%, Fe – ост., что позволяет гарантировать соответствие структуры материала требованиям НТД. В результате внедренной технологии модифицирования и подобранного модификатора в структуре поршневых колец обеспечено формирование равномерно распределенного пластинчатого графита (ПГр1 по ГОСТ 3443-87) с длиной включений в диапазоне 45-90 мкм для чугуна марки СЧМ и 90-180 мкм для чугуна А-ХМ. Металлическая матрица представлена перлитной структурой с дисперсностью перлита в пределах 0,5-1 мкм и фосфидной эвтектикой типа ФЭ1-ФЭ3. Разработанные технологии демонстрируют высокую эффективность, обеспечивая механические свойства чугуна, соответствующие требованиям НТД: твёрдость в пределах 241-302 НВ. Внедрение результатов диссертационных исследований осуществлено на АО «Клинцовский завод поршневых колец», что позволило достичь экономического эффекта, который за период с января 2023 по декабрь 2024 года составил 2 381 000 рублей.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Скаланд, Т. Техническая информация по вопросам применения модификаторов компании "ЭЛКЕМ АСА" для производства отливок из чугуна с различной формой графита / Т. Скаланд. – 2004. – 36 с.
- 2) Графитизация серого и высокопрочного чугуна / Т. Скаланд // Тез. докл. IV съезда литейщиков России. – Москва : Радуница. – 1999. – С. 57–60.
- 3) Центры кристаллизации графита в серых чугунах / И. Рипозан, М. Чизамера, С. Стан, Т. Скаланд // Высокие технологии в литейном производстве. – Москва. – 2006. – № 4. – С. 24–37.
- 4) Методы исследования и экспериментальные установки для оценки триботехнических характеристик поршневых колец / В. О. Сазонов, Е.А. Памфилов // Новые материалы и технологии в машиностроении. – Брянск. – 2023. – С. 93-96.
- 5) Гольдштейн, Я.Е. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали/ Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. – Москва : Металлургия. – 1986. – 264 с.
- 6) Бобро, Ю. Г. Легированные чугуны / Ю. Г. Бобро. – Москва : Металлургия. – 1976. – 288 с.
- 7) Шерман, А.Д. Чугун: справочник / А. Д. Шерман, А.А. Жуков. – Москва: Металлургия. – 1991. – 576 с.
- 8) Худокормов, Д. Н. Роль примесей в процессе графитизации чугунов / Д. Н. Худоркомов. – Минск : Наука и техника. – 1968. – 153 с.
- 9) О малой скорости массопереноса и структурных изменений в жидком модифицированном чугуне / А.А. Жуков, Р.Л. Снежной // Литейное производство. – 1976. – № 11. – С. 4–5.
- 10) Высокопрочный чугун с шаровидным и вермикулярным графитом - оптимальный материал для автомобилестроения / Д. А. Болдырев, Л. И. Попова, С. В. Давыдов // Литейное производство. – 2017. – № 5. – С. 2–4.
- 11) Особенности сфероидизирующего модифицирования высокопрочного чугуна лигатурами на основе меди / А. С. Калиниченко, А. Г. Слуцкий, В. А. Шейнерт, Р. Э. Трубицкий, В. А. Стефанович, В. А. Сметкин // Литье и металлургия. – 2016. – № 2. – С. 110–115.

12) Получение высокопрочного чугуна с использованием сэндвич-процесса / С. А. Сироткин // Литейное производство. – 2018. – № 7. – С. 6–9.

13) Применение микрокристаллических модификаторов при получении отливок из жаропрочного ЧШГ / А. В. Соколов, С. П. Голанов, Р. Г. Усманов, А. И. Труханов // Литейное производство. – 2014. – № 10. – С. 11–12.

14) Повышение стабильности и качества получения ЧВГ в отливках ковшовым модифицированием способом "заливка сверху" ФСМг с пониженным содержанием Mg/PЗМ / Д. А. Болдырев, С. В. Иванов, Л. И. Попова, Н. Н. Сафронов, С. В. Давыдов // Литейное производство. – 2016. – № 6. – С. 2–4.

15) Управляемый экологически безопасный процесс получения чугуна с шаровидным графитом / Е. В. Ковалевич, И. В. Валисовский, А. Г. Казанцев // Заготовительные производства в машиностроении. – 2009. – № 5. – С. 4–7.

16) Модифицирование чугунов ультрадисперсными добавками / Ф.И. Рудницкий, С. А. Куликов // Литье и металлургия. – 2017. – № 1. – С. 11–15.

17) Гольдштейн, Я.Е. Инокулирование железо-углеродистых сплавов / Я. Е. Гольдштейн, В. Г. Мизин. – Москва : Металлургия. – 1993. – 416 с.

18) О классификации модификаторов для получения литейных и деформируемых сплавов / В. И. Никитин, К. В. Никитин // Металлургия машиностроения. – 2020. – №6. С. – 8-17.

19) Ребиндер, П.А. Исследования в области прикладной физической химии поверхностных явлений / П.А. Ребиндер, М.С. Лихтман – Москва : ОНТИ. – 1932. – 135 с.

20) Куманин, И.Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессе затвердевания и охлаждения сплава / И.Б. Куманин. – Москва : Машиностроение. – 1976. – 216 с.

21) Кристаллохимический механизм взаимодействия поверхности кристалла с чужеродными элементарными частицами / П. Д. Данков // Журнал физической химии. – 1946. – Вып. 8. – С. 853–867.

22) Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И. И Новиков. – Москва : Металлургия. – 1978. – 392 с.

23) Inoculation material improves graphite formation in ductile iron / T. Skaland // Modern Casting. – 2001. – №12. – P. 43–45.

24) Механизмы зародышеобразования в высокопрочном чугуна / Т. Скаланд // Высокие технологии в литейном производстве. – 2006. – №. 4. – С. 5–24.

25) Модификаторы для получения чугуна с шаровидным графитом / А. И. Беляков, А. А. Беляков, А. А. Жуков // Заготовительные производства в машиностроении. – 2007. – № 3. – С. 5–15.

26) Тенденции развития модификаторов для чугуна и стали / С. В. Давыдов, А. Г. Панов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2007. – № 1. – С. 3–11.

27) Ясинский А.А., Зеленый Б.Г., Бубликов В.Б., Зеленая Л.А. Влияние предмодифицирующей подготовки расплава на структурообразование высокопрочного чугуна / А. А. Ясинский, Б. Г. Зеленый, В. Б. Бубликов, Л. А. Зеленая // Литейное производство. – 2016. – № 9. – С. 6–15.

28) "Тяжелые" лигатуры для получения отливок из высокопрочного чугуна и их особенности / Д. А. Болдырев, С. В. Давыдов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2008. – № 10. – С. 13–17.

29) Плавление FeSiMg-лигатур в жидком чугуна / В. Б. Бубликов, Ю. Д. Бачинский // Литейное производство. – 2015. – № 3. – С. 7–11.

30) Ударно-абразивная износостойкость высоколегированного хромоникелевого чугуна с шаровидным графитом / Н. С. Гуцин, А. А. Тахиров, Н. Ф. Нуралиев // Литейное производство. – 2021. – № 2. – С. 2–5.

31) Износостойкие легированные хромом чугуны со специальными свойствами / Н. С. Гуцин, В. Н. Куликов, А. А. Тахиров, Н. Ф. Нуралиев // Литейное производство. – 2015. – № 4. – С. 7–11.

32) Внепечное рафинирование валкового чугуна / Н. А. Жижкина // Литейное производство. – 2016. – № 3. – С. 5–8.

33) Отливки из модифицированных хромистых чугунов / Л. Х. Иванова, А. Ю. Калашникова, Ю. О. Юрченко // Литейное производство. – 2016. – № 9. – С. 6–15.

34) Влияние легирующих элементов и термической обработки на механические свойства хромистого чугуна / Е. И. Марукович, В. М. Ильющенко, В. А. Пумпур, В. М. Андриенко, П. Ю. Дувалов // *Литье и металлургия*. – 2020. – № 3. – С. 36–40.

35) Получение износостойких двуслойных чугунных литых деталей / М. А. Фесенко, И. В. Лукьяненко, А. Н. Фесенко, В. А. Косячков, Е. В. Фесенко Е.В. // *Литейное производство*. – 2016. – № 9. – С. 6–15.

36) Комплексно-легируемые чугуны для износостойких отливок с карбонитридным упрочнением / В. А. Алов, О. М. Епархин, А. Н. Попков, М. И. Карпенко, В. М. Карпенко // *Литейное производство*. – 2019. – № 8. – С. 2–6.

37) Специальный модифицированный чугун для фрикционного клина тележек вагонов / А. В. Гебец, А. В. Сухов, Г. А. Филиппов // *Литейное производство*. – 2014. – № 4. – С. 2–4.

38) Разработка и исследование износно-фрикционных серых перлитных чугунов для деталей "Диск переднего тормоза" / Д. А. Болдырев // *Литье Украины*. – 2014. – № 2. – С. 9–17.

39) Легирование ваграночного чугуна медью за счет использования медьсодержащих отходов / О. С. Комаров, В. И. Волосатиков, И. Б. Проворова, Н. Б. Юров, Т. Н. Мельдзюк // *Литье и металлургия*. – 2013. – № 1. – С. 61–65.

40) Структура и свойства высоколегируемых медью чугунов / Д. Г. Рябов, В. С. Радя // *Литейное производство*. – 2008. – № 4. – С. 4–5.

41) Innovative material concepts for lightweight design / E. Wüller, D. Engels, M. Vißer // *2nd Carl Loper cast iron symposium*. – 2019. – P. 1-4.

42) Структура и свойства чугунных отливок, микролегируемых титаном / М. О. Матвеева // *Литейное производство*. – 2013. – № 1. – С. 18–21.

43) Особенности модифицирования и графитообразования до- и заэвтектических серых чугунов / Д. А. Болдырев, С. В. Иванов, Л. И. Попова, С. В. Давыдов, А. Г. Панов // *Литейное производство*. – 2017. – № 2. – С. 6–9.

44) Возможность повышения эксплуатационных свойств чугунных тормозных колодок / В. М. Григорьев, Я. В. Жатченко // Литейное производство. – 2016. – № 3. – С. 2–4.

45) Получение эффективных модификаторов для высокопрочного чугуна и Al-сплавов / Э. Х. Ри Хосен, М. А. Калаушин, С. Н. Химухин, А. В. Гончаров // Литейное производство. – 2017. – № 3. – С. 2–5.

46) Технологические особенности получения чугуна с пластинчатым графитом высоких марок / В. В. Андреев // Литейное производство. – 2021. – № 1. – С. 6–8.

47) Комплексное модифицирование серого чугуна / О. С. Комаров, Е. В. Розенберг, К. Э Барановский // Литье и металлургия. – 2017. – № 1. – С. 16–20.

48) Complex (Mn, X)S compounds – major sites for graphite nucleation in grey cast iron / I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, D. White // China Foundry. – 2014. – vol.6. – no.4. – p. 352-357.

49) Леках, С.Н. Внепечная обработка высококачественных чугунов в машиностроении / С. Н. Леках, Н. И. Бестужев. – Минск: Навука і тэхніка. – 1992. – 269 с.

50) Григорян, В. А. Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В. А. Григорян, Л. Н. Белянчиков, А. Я. Стомахин. – Москва: Металлургия. – 1987. – 272 с.

51) Владимиров, Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций / Л. П. Владимиров. – Москва : Металлургия. – 1970. – 528 с.

52) Крестовников, А.Н. Справочник по расчетам равновесия металлургических реакций / А. Н. Крестовников, Л. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, А. Я. Фишер. – Москва : Металлургиздат. – 1963. – 416 с.

53) Куликов, И.С. Термодинамика оксидов: Справ. изд / И.С. Куликов Москва : Металлургия. – 1986. – 344 с.

54) Могутнов, Б.М. Термодинамика железоуглеродистых сплавов / Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л.А. Шварцман Л.А. – Москва : Металлургия. – 1972. – 328 с.

55) Маракушев, А.А. Термодинамика сульфидов и окислов в связи с проблемами рудообразования / А. А. Маракушев. Н. И. Безмен. – Москва. – 1971. – 229 с.

- 56) Куликов, И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: Справ. изд / и. С. Куликов. – Челябинск : Metallurgy Челябинское отделение. – 1988. – 320 с.
- 57) Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения (справочник) / Г. В. Самсонов, И. М. Веницкий. – Москва : Metallurgy. – 1976. – 560 с.
- 58) Внутриформенное модифицирование чугуна с вермикулярным графитом / Д. А. Болдырев, С. В. Давыдов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2008. – № 2. – С. 7–11.
- 59) Алямовский, С.И. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп / С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнулин, Г. П. Швейкин. – Москва : Наука. – 1981. – 144 с.
- 60) Неижко, И.Г. Графитизация и свойства чугуна / И. Г. Неижко. – Киев: Наук. думка. – 1989. – 208 с.
- 61) Тодоров, Р.П. Графитизированные железоуглеродистые сплавы / Р. П. Тодоров. – Москва : Metallurgy. – 1981. – 320 с.
- 62) Гиршович, Н. Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках / Н. Г. Гиршович. – Москва : Машиностроение. – 1966. – 564 с
- 63) Еременко, В.Н. Тройные системы титана с переходными металлами IV-VI групп / В. Н. Еременко, Л. А. Третьяченко; АН УССР, Институт пробл. материаловедения. – Киев: Наук. Думка. – 1987. – 226 с.
- 64) Хансен, М. Структуры двойных сплавов: справочник. В 2 т. Т1 / М. Хансен, К. Андерко. – Москва: Metallurgizdat. – 1962. – 608 с.
- 65) Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т.2 / Н. П. Лякишев. – Москва: Машиностроение. – 1997. – 1024 с.
- 66) Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т.3(1) / Н. П. Лякишев. – Москва: Машиностроение. – 1997. – 872 с.
- 67) Корнилов, И.И. Титан. Источники, составы, свойства, металлохимия и применение / И.И. Корнилов. – Москва: Наука. – 1975. – 308 с.
- 68) Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т.1 / Н. П. Лякишев. – Москва: Машиностроение. – 1997. – 992 с.

69) Верятин, У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / У. Д. Верятин, В. П. Маширев, Н. Г. Рябцев и др. – Москва: Атомиздат. – 1965. – 460 с.

70) Кржижановский, Р.Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов: справ. книга / Р. Е. Кржижановский, З. Ю. Штерн. – Ленинград: Энергия. – 1973. – 333 с.

71) Самсонов, Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов. – Киев: Наук. Думка. – 1969. – 380 с.

72) Grămescu, T. Machinability by Milling of Gray Cast Iron / Traian Grămescu, Constantin Cărăușu // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – V. 657. – P. 88 – 92.

73) Martin, D. R. Effects of Different Inoculants on the Microstructural Characteristics of Gray Cast Iron gg-25, Hardness and Useful Life of Tools / Martin, Diego Ruben; Sartori Moreno, Joao Roberto; de Albuquerque Vicente, André // *Acta Scientiarum. Technology*. – 2015. – V. 37, № 4. – P. 355 – 360. – doi: 10.4025/actascitechnol.v37i4.27460

74) Aécio G. de Sousa, J. A review on the machining of cast irons / José Aécio G. de Sousa, Wisley Falco Sales, Alisson R. Machado // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2017. – JnlID 170_ArtID 1140_Proof# 1 - 19/09/2017. – Doi: 10.1007/s00170-017-1140-1.

75) Bahari. A., Lewis R, Slatter T. Hardness characterisation of grey cast iron and its tribological performance in a contact lubricated with soybean oil / Adli Bahari, Roger Lewis, Tom Slatter // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. – 2018. – V. 232(1). – P. 190 – 203. – doi: 10.1177/0954406216675895.

76) Wilson, F. Effect of Matrix Structure and Hardness on the Wear Characteristics of an S.G. Cast Iron / F. Wilson, T. S. Eyre // *Wear*. – 1969. – V. 14, Issue 2. – P. 107 – 117.

77) Влияние нанокремниевых добавок на графитизацию и трибологические свойства серого чугуна / А. М. Ускенбаева, А. Т. Волочко, Н. А. Шамельханова, С. П. Королев, А. А. Шегидевич // *Металлург*. – 2016. – № 2. – С. 64 – 69.

78) Влияние комплексного модифицирования на структуру и свойства серого чугуна триботехнического назначения / Д. А. Габеев, А. М. Марков, М. А. Гурьев,

Е. А. Письменный, А. К. Насырова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 4. – С. 165–180. – doi: 10.17212/1994-6309-2022-24.4-165-180.

79) Барон, А. А. Исследование соотношения твердости и прочности серых чугунов с учетом параметров структуры / *Металлы*. – 2017. – № 6. – С. 93 – 98.

80) Дрозд, М. С. Определение механических свойств металла без разрушения / М.С. Дрозд. – М.: *Металлургия*. – 1965. – 171 с.

81) Moore, W. W. Gray Cast Iron Machinability / W.W. Moore, J.O. Lord // *AFS Transactions*. – 1959. – V. 67. – P. 193-198.

82) *ASM Handbook. Vol. 1A. Cast Iron Science and Technology / Vol. Ed.: Doru M. Stefanescu*. – ASM International. – 2017. – 772 p.

83) Григорович, В. К. Твердость и микротвердость металлов / В.К. Григорович. – М.: *Наука*. – 1976. – 230 с.

84) Angus, H. T. Cast Iron: Physical and Engineering Properties / Harold T. Angus. – London-Boston: *Butterworths*. – 1978. – 542 p.

85) Burger, W. Digital Image Processing: An Algorithmic Introduction using Java / Wilhelm Burger, Mark James Burge. – Springer. – 2008. – 564 p.

86) Mahamood, R.M. Functionally graded materials / R.M. Mahamood, E.T. Akinlabi E.T. // *Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering, Series Editor: Carlos P. Bergmann*. – 2017. – 103 p.

87) Sobczak J. Metal based functionally graded materials. Engineering and modeling / J. Sobczak, L. Drenchev. – 2009. – 94 p.

88) Коваленко, В. В. Градиентные структурно – фазовые состояния в сталях: способы формирования, масштабы реализации, закономерности: автореф. дис. док. физ.-мат. наук / В. В. Коваленко, В.В. – Барнаул. – 2012. – 36 с.

89) Поверхностно-активные добавки к стержневым смесям при литье чугуна с вермикулярным графитом / Д. Радебах // *Литейное производство*. – 2009. – № 1. – С.13-19.

90) Баландин, Г. Ф. Основы теории формирования отливки. В 2-х частях. Ч.1. Тепловые основы теории. Затвердевание и охлаждение отливки. Учебное пособие

для машиностроительных вузов по специальности «Машины и технология литейного производства» / Г. Ф. Баландин. – Москва : Машиностроение. – 1976. – 328 с.

91) Riposan, I. The Role of Compounds in Graphite Formation in Cast Iron - A Review / Iulian Riposana, Mihai Chisamerab, Stelian Stan // Materials Science Forum. – 2018. – Vol. 925. – P. 3-11.

92) Комаров, О.С. О роли инородных включений при зарождении графита в чугунах / О.С. Комаров, В.Д. Тульев // Литейное производство. – 1984. – №6. – С. 9-10.

93) О гетерогенном зарождении при затвердевании / В.Я. Гольдштейн, В.Ю. Новиков // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2022. – №9(807). – С. 10-13.

94) Повышение эффективности модифицирования низкосернистых серых чугунов / К.В. Макаренко, В.О. Сазонов // Литейное производство. – 2023. – №2. – С. 28-32.

95) Lacaze, J. Surface Tension, Interfacial Segregation, and Graphite Shape in Cast Irons / J. Lacaze and O. Dezellus // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2022. – Vol. 53B, Feb. – P. 161-177.

96) Межфазное натяжение и форма графита, кристаллизующегося в жидком чугунах / Б.С. Мильман, Н.Н. Александров, В.Т. Соленков, Л.В. Ильичев // Литейное производство. – 1976. – №5. – С. 3-6.

97) Андреев, В.В. Физико-химические основы формирования включений графита в высокопрочных чугунах / В.В. Андреев // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2011. – №1. – С. 16-22.

98) Андреев, В.В. Особенности кристаллизации и морфологии графито-аустенитных эвтектик в чугунах с вермикулярным графитом / В.В. Андреев, Е.В. Ковалевич, Ф.А. Нуралиев // Литейное производство. – 2024. – №2. – С. 2-10.

99) Fast Predicting the Graphite Shape of Cast Iron by Surface Tension / D. Shi, D. Li, G. Gao, L. Wang // Kovove Materialy-Metallic Materials. – 2008. – Vol. 46; Issue 1. – P. 59–61.

100) Черновол, А.В. Влияние чистоты расплава и скорости охлаждения на формообразование графита в процессе кристаллизации / А.В. Черновол, В.Н. Бондаревский, Н.Г. Руденко // Процессы литья. – 1991. – Вып. 3. – С. 49-53.

101) Баранов, А.А. О модифицировании графитизированного чугуна / А.А. Баранов, Д.А. Баранов // Физика металлов и металловедение. – 2006. – Т.102, №4. – С. 410-417.

102) Марукович, Е.И. Модифицирование сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко. – Минск: Беларуская навука, 2009. – 192 с.

103) Марукович, Е.И. Наноструктурные процессы плавки и литья чугуна с пластинчатым графитом / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2017. – №1(86). – С. 7-10.

104) Стеценко, В.Ю. Дендритная кристаллизация чугуна / В.Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2015. – №1(78). – С. 58-61.

105) Стеценко, В.Ю. О механизме модифицирования структуры сплавов при их затвердевании / В.Ю. Стеценко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2009. – №3(645). – С. 42-46.

106) ASM Specialty Handbook. Cast Irons / Ed. By J.R. Davis. - ASM International Handbook Committee, 1996. – 494 p.

107) Ekengård, J. A Study of Oxygen Activities Before the Start of Solidification of Cast Irons / Johan Ekengård, Attila Diószegi, Pär G. Jönsson / International Journal of Metalcasting. – 2016. – Published online: 16 June. – DOI: 10.1007/s40962-016-0067-x.

108) On the Crystallization of Graphite from Liquid Iron-Carbon-Silicon Melts / D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larrañaga, E. De la Fuente, R. Suarez // Acta Materialia. – 2016. – 107. – P. 102-126. – DOI: 10.1016/j.actamat.2016.01.047.

109) Gheribi, A.E. Temperature and Oxygen Adsorption Coupling Effects upon the Surface Tension of Liquid Metals / Aïmen E. Gheribi & Patrice Chartrand // Scientific Reports. – 2019. – Published online: 08 May. – DOI: 10.1038/s41598-019-43500-3.

110) Fima, P. Density and Surface Tension of Molten Cast Irons / P. Fima and N. Sobczak // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. – 2021. – 57(3). – P. 439 – 447. – DOI: 10.2298/JMMB210413040F.

111) Molecular Dynamics Simulations of Iron/Graphite Interfacial Behaviors: Influence of Oxygen / Yajun Yin, Wen Li, Hujun Shen, Jianxin Zhou, Hai Nan, Mingsen Deng, Xu Shen and Zhixin Tu // ISIJ International. – 2018. – Vol. 58, №6. – P. 1022-1027. – DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-667.

112) Structure and Mechanical Properties of Spheroidal Graphite Cast Iron with Nanosized Additives / Julieta Kaleicheva, Valentin Mishev, Zdravka Karaguiozova, Galina Nikolcheva // Proceedings of the 11th International Scientific and Practical Conference. – 2017. – Vol. III. – P. 122-128. – DOI: 10.17770/etr2017vol3.2605.

113) Бадер, Э.И. Нитриды в чугунах и сталях / Э.И. Бадер, В.Я. Дашевский // Литейное производство. – 1974. – №11. – С. 30-31.

114) Исследование влияния процесса модифицирования на формирование графитовой фазы и повышение его эффективности при обработке серого низкосернистого чугуна / В.О. Сазонов, Д.А. Илюшкин К.В. Макаренко // Известия ВолгГТУ. – 2026. – №2(309). – С. 59-66.

115) Технология модифицирования серых чугунов / В.Д. Винокуров, В.А. Васильев, И.А. Дибров, А.В. Козлов, Н.И. Кобелев // Литейное производство. – 1989. – №2. – С. 4-5.

116) Салли, И.В. Физические основы формирования структуры сплавов / И.В. Салли. – М.: Машгиз, 1963. – 220 с.

117) О субмикрорегетерогенном строении чугуна / А.А. Жуков, Р.Л. Снежной, Н.Г. Гиршович, С.В. Давыдов // Литейное производство. – 1980 – № 6. – С. 3–4.

118) О модифицировании низкокремистых графитизируемых Fe-C-сплавов / Г.М. Кимстач // Литейное производство. – 1992. – № 8. – С. 5.

119) Синтетический чугун / Кимстач, Г.М. // Заготовительные производства в машиностроении. – 2007. – №12. – С.7–14.

120) Метастабильное микрорасслоение жидких сплавов и его влияние на структуру отливки / П.С. Попель // Литейное производство. – 1992. – № 7. – С. 3–6.

121) Микрорегетерогенное строение жидких чугунов ИЧХ28Н2, ИЧ310Х24М2Ф4ТР / В. С. Цепелев, Н. И. Синицин, О. А. Чикова, М. Г. Потапов,

В. В. Вьюхин // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2024 – № 5. – С. 279–292.

122) Теоретическое обоснование критериев склонности чугуна к графитизации / А.А. Жуков, И.И. Добровольский // Литейное производство. – 1982 – № 6. – С. 3–5.

123) Взаимодействие и массоперенос в жидком чугуне / А.А. Жуков, В.А. Ильинский, Ю.Ю. Жигуц, Л.В. Костылева // Литейное производство. – 1986. – № 2. – С. 7–8.

124) Химическая микронеоднородность в литейных сплавах / Г.П. Анастасиади // Литейное производство. – 1992. – № 6. – С. 6–7.

125) Распределение углерода в жидком чугуне / И.В. Гаврилин // Литейное производство. – 1982. – № 4. – С. 2–4.

126) Равновесная химическая неоднородность в жидких литейных сплавах / И.В. Гаврилин, Ю.Д. Корогодов, Н.П. Тихонов, В.Н. Шаршин // Литейное производство. – 1986. – № 1. – С. 3–5.

127) О строении чугунных расплавов / А.Г. Панов, Г.Ф. Мухаметзянова // М: Metallургия Машиностроения. 2014, №5, С. 6-12:

128) Роль кремния как модификатора чугуна / Л.З. Писаренко // Литейное производство. – 2000. – № 5. – С. 24.

129) К вопросу о роли кремния как модификатора чугуна / Г.М. Кимстач, Б.М. Драпкин, Д.А. Уртаев, И.Г. Кимстач // Литейное производство. – 2008. – № 7. – С. 12–13.

130) Влияние кремния на строение и свойства модифицированных железоуглеродистых расплавов / Ри Хосен, А. Н. Литвиненко, Н.И. Мостовой // Литейное производство. – 1977. – № 9. – С. 1–12.

131) Сильман, Г.И. Термодинамика и термокинетика структурообразования в чугунах и сталях / Г.И. Сильман. – Москва: Машиностроение. – 2007. – 302с.

132) Оценка взаимосвязи твердости со структурой легированных чугунов с пластинчатым графитом, применяемых для изготовления поршневых колец / В.О.

Сазонов, К.В. Макаренко, А.В. Вдовин // Транспортное машиностроение. – 2025. – №2. – С. 64-76.

133) Иванов Ю.Ф., Коваленко В.В., Козлов Э.В. и др. Градиентные структурно-фазовые состояния в сталях. Новосибирск: Наука. – 2006. – 280 с.

134) Минько Д.В., Белявин К.Е., Шелег В.К. Теория и практика получения функционально-градиентных материалов импульсными электрофизическими методами. Минск: БНТУ. – 2020. – 450 с.

135) Mohammadi M., Rajabi M., Ghadiri M. Functionally graded materials (FGMs): A review of classifications, fabrication methods and their applications // Processing and Application of Ceramics. – 2021. – 15 (4). – pp. 319-343. DOI: 10.2298/PAC2104319M.

136) Zghal S., Dammak F. Functionally Graded Materials: Analysis and Applications to FGM, FG-CNTRC and FG Porous Structures. Boca Raton: CRC Press. – 2025. – 411 p. DOI: 10.1201/9781003483786.

137) Андрианова К.А., Амирова Л.М. Функционально-градиентные материалы: получение, свойства, применение (обзор) // Журнал прикладной химии. 2024. Том 97, № 2. С. 92 – 113. DOI: 10.31857/S0044461824020014.

138) Gururaja Udupa, Shrikantha Rao S., K.V. Gangadharan Functionally Graded Composite Materials: An Overview // Procedia Materials Science. – 2014. – 5. – pp. 1291 – 1299.

139) Jacques Strauss, Natasha Sacks, and Devon Hagedorn-Hansen Directed Energy Deposition of Functionally Graded Materials: Towards Resource and Cost-Effective Manufacturing / Eds.: H. Kohl et al. // GCSM 2023. LNME, 2025. – pp. 738–745. DOI: 10.1007/978-3-031-77429-4_82.

140) Munagala Sai Charan, Ajit Kumar Naik, Navya Kota, Tapas Laha & Siddhartha Roy Review on Developments of Bulk Functionally Graded Composite Materials // International Materials Reviews. 2022. – V. 67, № 8. – P. 797 – 863. DOI: 10.1080/09506608.2022.2026863

141) Bassiouny Saleh, Jinghua Jiang, Reham Fathi, Tareq Al-hababi, Qiong Xu and others 30 Years of functionally graded materials: An overview of manufacturing

methods, Applications and Future Challenges / Composites Part B. – 2020. – 201. 108376. DOI: 10.1016/j.compositesb.2020.108376

142) Burak İkinci Manufacturing Methods of Functionally Graded Materials: A Comprehensive Review // Journal of Ceramics and Composites. – 2025. – 1(1). P. 6-20.

143) Попович А.А. Аддитивные технологии как новый способ создания перспективных функциональных материалов // МиТОМ. – 2020. – № 1. – С. 19 – 25. DOI: 10.30906/mitom.2020.1.19-25

144) Sanjeev Yadav, Sai Liu, Rabesh Kumar Singh, Anuj Kumar Sharma, Prashant Rawat A State-of-Art Review on Functionally Graded Materials (FGMs) Manufactured by 3D Printing Techniques: Advantages, Existing Challenges, and Future Scope // Journal of Manufacturing Processes. – 2024. – V. 131. – P. 2051 – 2072. DOI: 10.1016/j.jmapro.2024.10.026.

145) E. Tenuta, A. Nycz, M. Noakes, S. Simunovic, M.H.A. Piro Material Properties and Mechanical Behaviour of Functionally Graded Steel Produced by Wire-Arc Additive Manufacturing // Additive Manufacturing. – 2021. – Vol. 46. – 102175. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102175.

146) Chi Zhanga, Fei Chena, Zhifeng Huanga, Mingyong Jiaa, Guiyi Chena, Yongqiang Yea and others Additive Manufacturing of Functionally Graded Materials: A Review // Materials Science & Engineering A. – 2019. – 764. – 138209. DOI: 10.1016/j.msea.2019.138209.

147) Ashley Reichardt, Andrew A. Shapiro, Richard Otis, R. Peter Dillon, John Paul Borgonia and others Advances in Additive Manufacturing of Metalbased Functionally Graded Materials // International Materials Reviews. – 2020. DOI: 10.1080/09506608.2019.1709354.

148) Юров В.В., Жогова А.А., Цыганов И.А., Припадчева Н.А. Исследование зависимости механических свойств высокопрочного чугуна с шаровидным графитом от параметров графита и структуры металлической матрицы // МиТОМ. – 2025. – № 6. – С. 4 – 11. DOI: 10.30906/mitom.2025.6.4-11.

149) Вдовин К.Н., Горленко Д.А., Завалицин А.Н., Куряев Д.В. Влияние технологии получения на структуру и свойства рабочего слоя прокатных валков из

чугуна ЛПХНД-71 // МиТОМ. – 2020. – № 4. – С. 7 – 11. DOI: 10.30906/mitom.2020.4.7-11.

150) Усков И.В., Крушенко Г.Г., Миллер Т.Н., Пинкин В.Ф. Формирование и свойства поверхностно-легированного слоя в отливке // Литейное производство. – 1992. – № 11. – С. 3.

151) Овчаренко П.Г., Мокрушина М.И., Лещев А.Ю. Состав и структура поверхностного слоя в композиционных отливках из серого чугуна, сформированного лигатурами системы хром – ферробор // // МиТОМ. – 2024. – № 1. – С. 14 – 20. DOI: 10.30906/mitom.2024.1.14-20.

152) Макаренко К.В., Поддубный А.Н., Тарасов А.А. Литые функционально-градиентные материалы на основе хромистых белых чугунов при производстве мелющих тел // МиТОМ. – 2022. – № 11. – С. 40 – 47. DOI: 10.30906/mitom.2022.11.40-47.

153) Иванов А.М., Цалина Н.Б., Каблов В.Г. Структура и свойства чугунных отливок поршневых колец // МиТОМ. – 1996. – № 10. – С. 23 – 26. DOI: 10.30987/2782-5957-2025-2-65-76.

154) Градиентные структуры графитовой фазы в антифрикционном сером чугун / В.О. Сазонов, К.В. Макаренко, Д.А. Илюшкин, Е.А. Зенцова, Д.Н. Садовский // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2026. – №3. – С. 22-28.

155) Stefanescu D.M. Science and Engineering of Casting Solidification. Springer. 2015. – 556 p.

156) Комаров О.С. Термокинетические основы кристаллизации чугуна. Минск: Наука и техника. 1982. – 262 с.

157) О ликвации фосфора в образовании фосфидной эвтектики в чугунах / Я. Н. Малиночка // Литейное производство. – 1960. – №1. – С. 32-33.

158) Микростроение фосфидной эвтектики в чугуне крупных отливок / В.П. Мельников, К.В. Митюхина // Вестник БГТУ. – 2008. – №1. – С. 10-13.

159) Поведение фосфидной эвтектики чугуна при рабочей температуре тормозных колодок / Б.Л. Левинтов, Т.В. Ларин, Б.М. Асташкевич, Л.А. Башаева // Литейное производство. – 1986. – №3. – С. 5-6.

160) Сазонов, В.О. Разработка комплексного модификатора для изделий из перлитных графитизированных чугунов // Материалы XIII региональной научно-практической конференции молодых исследователей и специалистов "Проведение исследования по приоритетным направлениям современной науки для создания инновационных технологий", Брянск, 2021, с. 114-118.

161) Закономерности в расположении фосфидной эвтектики в серых низкосернистых чугунах / В.О. Сазонов, К.В. Макаренко // «Новые горизонты» сборник материалов и докладов XII научно-практической конференции с международным участием. – Брянск. – 2025. – С. 711-716.

162) Влияние кремния при модифицировании на процесс кристаллизации чугуна с пластинчатым графитом / В.О. Сазонов, К.В. Макаренко // Транспортное машиностроение. – 2026. – №3. – С. 78-87. – DOI: 10.30987/2782-5957-2026-3-78-87.

163) Бунин, К.П. Основы металлографии чугуна / К.П. Бунин, Я.Н. Малиночка, Ю.Н. Таран. – М.: Металлургия. – 1969. – 419 с.

164) Распределение легирующих элементов в фосфористых чугунах / Б.М. Гринберт, А.А. Жуков, В.Л. Родионов, А.Д. Шерман // Литейное производство. – 1978. – №3. – С. 8-9.

165) Исследование фаз фосфидной эвтектики / Б.М. Гринберт, А.И. Ковалев, И.Г. Осада, В.Л. Родионов // Литейное производство. – 1983. – №12. – С. 10.

166) О влиянии фосфора на содержание углерода в эвтектических чугунах / А.А. Жуков, Е.П. Шилина // Литейное производство. – 1986. – №3. – С. 3.

167) Применение фосфористого чугуна для тормозных колодок локомотивов / А.И. Калинин // Труды ВНИТИ. – 1960. – №4. – С. 3-12.

168) Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т.3(2) / Н. П. Лякишев. – Москва: Машиностроение. – 1997. – 448 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Определение стандартных энергий Гиббса при образовании комплексных химических соединений из активных элементов модификаторов, применяемых при проведении экспериментальных исследований

1. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании оксидов

1) Оксид алюминия

А) $Al_2O_{3ТВ}$

$$\Delta G^0 = -1681000 + 324T \quad (22)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-1681000 + 324 * 1713) = -1125988 \text{ Дж/моль} =$$

– 1126 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-1681000 + 324 * 1733) = -1119508 \text{ Дж/моль} =$$

– 1120 кДж/моль

2) Оксид бария

А) $BaO_{ТВ}$

$$\Delta G^0 = -555000 + 101T \quad (23)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-555000 + 101 * 1713) = -381987 \text{ Дж/моль} =$$

– 382 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-555000 + 101 * 1733) = -379967 \text{ Дж/моль} =$$

– 380 кДж/моль

Б) $BaO(1000-2120^\circ\text{К})$

$$\Delta G^0 = -556708 + 102,41T \quad (24)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -556708 + 102,41 * 1713 = -381279,67 \text{ Дж/моль} =$$

– 381 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -556708 + 102,41 * 1733 = -379231,47 \text{ Дж/}$$

моль = – 380 кДж/моль

3) Оксид кальция

А) $CaO_{ТВ}$

$$\Delta G^0 = -790000 + 194T \quad (25)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-790000 + 194 * 1713) = -457678 \text{ Дж/моль} =$$

– 458 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-790000 + 194 * 1733) = -453798 \text{ Дж/моль} =$$

– 454 кДж/моль

Б) CaO (1000-1765°K)

$$\Delta G^0 = -1681000 + 324T \quad (26)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -639342 + 108,6 * 1713 = -453310,2 \text{ Дж/моль} =$$

– 453 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -639342 + 108,6 * 1733 = -451138,2 \text{ Дж/моль} =$$

– 451 кДж/моль

4) Оксид кремния

А) $SiO_{2\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -947000 + 198T \quad (27)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-947000 + 198 * 1713) = -607826 \text{ Дж/моль} =$$

– 608 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-947000 + 198 * 1733) = -603866 \text{ Дж/моль} =$$

– 604 кДж/моль

Б) SiO_2 (1000-1200°K)

$$\Delta G^0 = -347730 - 168,37T \quad (28)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -347730 - 168,37 * 1713 = -636147,81 \text{ Дж/моль} =$$

– 636 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -347730 - 168,37 * 1733 = -639515,21 \text{ Дж/моль} =$$

– 640 кДж/моль

В) SiO_2 (1200-1690°K)

$$\Delta G^0 = -342158 - 163,74T \quad (29)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -342158 - 163,74 * 1713 = -622644,62 \text{ Дж/моль} =$$

– 623 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -342158 - 163,74 * 1733 = -625919,42 \text{ Дж/моль} =$$

– 626 кДж/моль

Г) $SiO_2(1690-1996^\circ K)$

$$\Delta G^0 = -311735 - 145,72T \quad (30)$$

$$\Delta G^0(СЧМ) = -311735 - 145,72 * 1713 = -561353,36 \text{ Дж/моль} =$$

– 561 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -311735 - 145,72 * 1733 = -564267,76 \text{ Дж/моль} =$$

– 564 кДж/моль

5) Оксид лантана

La_2O_3

$$\Delta G^0 = -1784000 + 278T \quad (31)$$

$$\Delta G^0(СЧМ) = (-1784000 + 278 * 1713) = -1307786 \text{ Дж/моль} =$$

– 131 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = (-1784000 + 278 * 1733) = -1302226 \text{ Дж/моль} =$$

– 130 кДж/моль

6) Оксид магния

А) $MgO_{ТВ}$

$$\Delta G^0 = -729000 + 204T \quad (32)$$

$$\Delta G^0(СЧМ) = (-729000 + 204 * 1713) = -379548 \text{ Дж/моль} =$$

– 380 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = (-729000 + 204 * 1733) = -375468 \text{ Дж/моль} =$$

– 375 кДж/моль

Б) $MgO(923-1376^\circ K)$

$$\Delta G^0 = -608949 + 115,98T \quad (33)$$

$$\Delta G^0(СЧМ) = -608949 + 115,98 * 1713 = -410275,26 \text{ Дж/моль} =$$

– 410 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -608949 + 115,98 * 1733 = -407955,66 \text{ Дж/моль} =$$

– 408 кДж/моль

б) MgO (1376 – 3098°K)

$$\Delta G^0 = -727598 - 202,21T \quad (34)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -727598 - 202,21 * 1713 = -381212,27 \text{ Дж/}$$

моль = - 381 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -727598 - 202,21 * 1733 = -377168,07 \text{ Дж/моль} =$$

- 377 кДж/моль

7) Оксид стронция

А) SrO (1000-1041°K)

$$\Delta G^0 = -584317 + 93,89T \quad (35)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -584317 + 93,89 * 1713 = -423483,43 \text{ Дж/моль} =$$

- 423 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -584317 + 93,89 * 1733 = -421605,63 \text{ Дж/моль} =$$

- 422 кДж/моль

Б) SrO (1041-1641°K)

$$\Delta G^0 = -590549 + 99,87T \quad (36)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -590549 + 99,87 * 1713 = -419471,69 \text{ Дж/моль} =$$

- 419 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -590549 + 99,97 * 1733 = -417474,29 \text{ Дж/моль} =$$

- 417 кДж/моль

В) SrO (1641-2930°K)

$$\Delta G^0 = -721382 + 179,60T \quad (37)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -721382 + 179,60 * 1713 = -413727,2 \text{ Дж/моль} =$$

- 414 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -721382 + 179,60 * 1733 = -410135,2 \text{ Дж/моль} =$$

- 410 кДж/моль

8) Оксид титана

А) $TiO_{2\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -936000 + 176T \quad (38)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-936000 + 176 * 1713) = -634512 \text{ Дж/моль} =$$

– 635 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-936000 + 176 * 1733) = -630992 \text{ Дж/моль} =$$

– 631 кДж/моль

9) Оксид церия

А) CeO

$$\Delta G^0 = -430470 - 5,85T * LgT = 87,5T \quad (39)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -430470 - 5,85 * 1713 * Lg1713 + 87,5 * 1713 = -319046$$

кал/моль = –1335 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -430470 - 5,85 * 1733 * Lg1733 + 87,5 * 1733 = -311679$$

кал/моль = –1305 кДж/моль

10) Оксид циркония

А) $ZrO_{2\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -1081000 + 176T \quad (40)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-1081000 + 176 * 1713) = -779512 \text{ Дж/моль} =$$

– 780 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-1081000 + 176 * 1733) = -775992 \text{ Дж/моль} =$$

– 776 кДж/моль

2. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании сульфидов

1) Сульфид алюминия

А) Al_2S_3

$$\Delta G^0 = -752000 + 212T \quad (41)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-752000 + 212 * 1713) = -388844 \text{ Дж/моль} =$$

– 389 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-752000 + 212 * 1733) = -384604 \text{ Дж/моль} =$$

– 385 кДж/моль

2) Сульфид барияА) $BaS_{ТВ}$

$$\Delta G^0 = -527000 + 110T \quad (42)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-527000 + 110 * 1713) = -338570 \text{ Дж/моль} =$$

$$- 339 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = (-527000 + 110 * 1733) = -336370 \text{ Дж/моль} =$$

$$- 336 \text{ кДж/моль}$$

3) Сульфид кальцияА) $CaS_{2ТВ}$

$$\Delta G^0 = -691900 + 190T \quad (43)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-691900 + 190 * 1713) = -336430 \text{ Дж/моль} =$$

$$- 336 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = (-691900 + 190 * 1733) = -362630 \text{ Дж/моль} =$$

$$- 363 \text{ кДж/моль}$$

4) Сульфид кремнияа) $SiS_{г}$

$$\Delta G^0 = -20000 + (-47,1T) \quad (44)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-20000 + (-44,1 * 1713)) = -77543,3 \text{ Дж/моль} =$$

$$- 775 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = (-20000 + (-44,1 * 1733)) = -78425,3 \text{ Дж/моль} =$$

$$- 784 \text{ кДж/моль}$$

Б) $SiS_{2г}$

$$\Delta G^0 = -177000 + 27T \quad (45)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-177000 + (27 * 1713)) = -130749 \text{ Дж/моль} =$$

$$- 131 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = (-177000 + (27 * 1733)) = -130209 \text{ Дж/моль} =$$

$$- 130 \text{ кДж/моль}$$

5) Сульфид лантана

А) Согласно данным, приведенным в справочнике «Тугоплавкие соединения» [122]:

$$\Delta G^0(\text{LaS}) = -107900 \text{ кал/моль} = -451453,6 \text{ Дж/моль} = -451 \text{ кДж/моль}$$

Б) LaS_2

Согласно данным, приведенным в «Справочнике по расчетам равновесия металлургических реакций» [52] $\Delta H^0 = -145 \text{ ккал/моль} = -606680 \text{ Дж/моль}$, $\Delta S^0 = 184,7$ получаем из [48].

$$\Delta G^0 = -606680 + 184,7T \quad (46)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -606680 + 184,7 * 1713 = -923074 \text{ Дж/моль} = -923 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -606680 + 184,7 * 1733 = -926765 \text{ Дж/моль} = -927 \text{ кДж/моль}$$

б) Сульфид магния

А) $\text{MgS}_{2\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -535000 + 187T \quad (47)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-535000 + 187 * 1713) = -214669 \text{ Дж/моль} = -215 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = (-535000 + 187 * 1733) = -210929 \text{ Дж/моль} = -211 \text{ кДж/моль}$$

7) Сульфид стронция

Согласно данным, приведенным в «Справочнике по расчетам равновесия металлургических реакций» [52] $\Delta H^0(\text{SrS}) = -108,1 \text{ ккал/моль} = -452290 \text{ Дж/моль}$, $\Delta S^0 = 57,6$ получаем из [48].

$$\Delta G^0 = -452290 + 57,6T \quad (48)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -452290 + 57,6 * 1713 = -353793 \text{ Дж/моль} = -354 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -452290 + 57,6 * 1733 = -352469 \text{ Дж/моль} = -352 \text{ кДж/моль}$$

8) Сульфид титанаА) $TiS_3(465-600^\circ K)$

$$\Delta G^0 = -31400 + 34,5T \quad (49)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -31400 - 34,5 * 1713 = -90498,5 \text{ кал/моль} = -378645,7$$

Дж/моль = -379 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -31400 - 34,5 * 1733 = -91188,5 \text{ кал/моль} = -381532,7$$

Дж/моль = -381 кДж/моль

9) Сульфид церияА) $CeS(298-2200^\circ K)$

$$\Delta G^0 = -133500 + 20T \quad (50)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -133500 - 20 * 1713 = -99240 \text{ кал/моль} = -415220$$

Дж/моль = -415 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -133500 - 20 * 1733 = -99840 \text{ кал/моль} = -413546,6$$

Дж/моль = -413 кДж/моль

10) Сульфид циркония

Согласно данным, приведенным в «Справочнике по расчетам равновесия металлургических реакций» [52] $\Delta H^0(\text{ZrS}) = -44,1 \text{ ккал/моль} = -184514 \text{ Дж/моль}$, $\Delta S^0 = 120,4$ получаем из [48].

$$\Delta G^0 = -184514 - 57,6T \quad (51)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -184514 - 57,6 * 1713 = -390759 \text{ Дж/моль} = -391 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -184514 - 57,6 * 1733 = -393167 \text{ Дж/моль} = -393$$

кДж/моль

11) Сульфид марганцаа) MnS

$$\Delta G^0 = -276000 + 63T \quad (52)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -276000 + 63 * 1713 = -168081 \text{ Дж/моль} = -168 \text{ кДж/}$$

моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -276000 + 63 * 1733 = -166821 \text{ Дж/моль} =$$

– 167 кДж/моль

12) Сульфид железа

а) FeS

$$\Delta G^0 = -135000 + 43,2T \quad (53)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -135000 + 43,2 * 1713 = -60998,4 \text{ Дж/моль} =$$

– 610 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -135000 + 43,2 * 1733 = -60134,4 \text{ Дж/моль} =$$

– 601 кДж/моль

3. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании нитридов

1) Нитрид алюминия

А) $AlN_{\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -330000 + 177T \quad (54)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-330000 + 117 * 1713) = -129579 \text{ Дж/моль} =$$

– 130 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = (-330000 + 117 * 1733) = -127239 \text{ Дж/моль} =$$

– 127 кДж/моль

Б) $AlN(298-933^\circ\text{К})$

$$\Delta G^0 = -318612 + 105,98T \quad (55)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -318612 + 105,98 * 1713 = -137068,26 \text{ Дж/моль} =$$

– 137 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -318612 + 105,98 * 1733 = -134948,66 \text{ Дж/моль} =$$

– 135 кДж/моль

В) $AlN(933-2793^\circ\text{К})$

$$\Delta G^0 = -327190 + 115,35T \quad (56)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -327190 + 115,35 * 1713 = -129595,45 \text{ Дж/моль} =$$

– 130 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -327190 + 115,35 * 1733 = -127288,45 \text{ Дж/моль} =$$

– 127 кДж/моль

Г) AlN_r (298-933°K)

$$\Delta G^0 = -435590 - 82,34T \quad (57)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = 435590 - 82,34 * 1713 = 294541,58 \text{ Дж/моль} =$$

295 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = 435590 - 82,34 * 1733 = 292894,78 \text{ Дж/моль} =$$

293 кДж/моль

Д) AlN_r (933-2793°K)

$$\Delta G^0 = 411175 - 56,17T \quad (58)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = 411175 - 56,17 * 1713 = 314938,66 \text{ Дж/моль} =$$

315 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = 411175 - 56,18 * 1733 = 313815,06 \text{ Дж/моль} =$$

314 кДж/моль

2) Нитрид бария

А) Ba_3N_2 (298-1000°K)

$$\Delta G^0 = -364008 + 240,16T \quad (59)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -364008 + 240,16 * 1713 = 47386,08 \text{ Дж/моль} =$$

47 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -364008 + 240,16 * 1733 = 52189,28 \text{ Дж/моль} =$$

51 кДж/моль

Б) Ba_3N_2 (1002-1273°K)

$$\Delta G^0 = -375807 + 274,51T \quad (60)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -375807 + 274,51 * 1713 = 94428,63 \text{ Дж/моль} =$$

94 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -375807 + 274,51 * 1733 = 99918,83 \text{ Дж/моль} =$$

100 кДж/моль

В) Ba_3N_2 (1067-1275°K)

$$\Delta G^0 = -375683 + 239,50T \quad (61)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -375683 + 239,50 * 1713 = 34580,5 \text{ Дж/моль} =$$

35 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -375683 + 239,50 * 1733 = 39370,5 \text{ Дж/моль} =$$

39 кДж/моль

Г) Ba_3N_2 (1273-1500°K)

$$\Delta G^0 = -333020 + 221,77T \quad (62)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -333020 + 221,77 * 1713 = 46872,01 \text{ Дж/моль} =$$

47 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -333020 + 221,77 * 1733 = 51307,41 \text{ Дж/моль} =$$

51 кДж/моль

3) Нитрид кальция

А) $\text{Ca}_3\text{N}_{2\text{ж}}$

$$\Delta G^0 = -918400 + 490T \quad (63)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-918400 + 490 * 1713) = -79030 \text{ Дж/моль} =$$

- 79 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = (-918400 + 490 * 1733) = -69230 \text{ Дж/моль} =$$

- 69 кДж/моль

Б) Ca_3N_2 (298-737°K)

$$\Delta G^0 = -439512 + 209,74T \quad (64)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -439512 + 209,74 * 1713 = -80227,38 \text{ Дж/моль} =$$

- 80 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -439512 + 209,74 * 1733 = -76032,58 \text{ Дж/моль} =$$

- 76 кДж/моль

В) Ca_3N_2 (737-1123°K)

$$\Delta G^0 = -442324 + 213,55T \quad (65)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -442324 + 213,55 * 1713 = -76512,85 \text{ Дж/моль} =$$

- 77 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -442324 + 213,55 * 1733 = -72241,85 \text{ Дж/моль} =$$

– 72 кДж/моль

Г) Ca_3N_2 (1123-1468°K)

$$\Delta G^0 = -467972 + 236,4T \quad (66)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -467972 + 236,4 * 1713 = -63018,8 \text{ Дж/моль} =$$

– 63 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -467972 + 236,4 * 1733 = -58290,8 \text{ Дж/моль} =$$

– 58 кДж/моль

Д) Ca_3N_2 (1468-1765°K)

$$\Delta G^0 = -400962 + 190,75T \quad (67)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -400962 + 190,75 * 1713 = -74207,25 \text{ Дж/моль} =$$

– 74 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -400962 + 190,75 * 1733 = -70392,25 \text{ Дж/моль} =$$

– 70 кДж/моль

Е) Ca_3N_2 (298-1112°K)

$$\Delta G^0 = -435136 + 198,74T \quad (68)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -435136 + 198,74 * 1713 = -94694,38 \text{ Дж/моль} =$$

– 95 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -435136 + 198,74 * 1733 = -90713,58 \text{ Дж/моль} =$$

– 91 кДж/моль

Ж) Ca_3N_2 (298-1103°K)

$$\Delta G^0 = -439320 + 209,2T \quad (69)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -439320 + 209,2 * 1713 = -80960,4 \text{ Дж/моль} =$$

– 81 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -439320 + 209,2 * 1733 = -76676,4 \text{ Дж/моль} =$$

– 77 кДж/моль

4) Нитрид кремния

А) Si_3N_4

$$\Delta G^0 = -922000 + 457T \quad (70)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-922000 + 457 * 1713) = -139159 \text{ Дж/моль} =$$

– 139 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-922000 + 457 * 1733) = -130019 \text{ Дж/моль} =$$

– 130 кДж/моль

Б) Si_3N_4 (298-1690°K)

$$\Delta G^0 = -197330 + 94,56T \quad (71)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -197330 + 94,56 * 1713 = -35348,72 \text{ Дж/моль} =$$

– 35 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -197330 + 94,56 * 1733 = -33457,52 \text{ Дж/моль} =$$

– 33 кДж/моль

В) Si_3N_4 (1690-2200)

$$\Delta G^0 = -231330 + 114,68T \quad (72)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -231330 + 114,68 * 1713 = -34883,16 \text{ Дж/моль} =$$

– 35 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -231330 + 114,68 * 1733 = -32589,56 \text{ Дж/моль} =$$

– 33 кДж/моль

Г) Si_3N_4 (298-1685°K)

$$\Delta G^0 = -181125 + 78,66T \quad (73)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -181125 + 78,66 * 1713 = -46380,42 \text{ Дж/моль} =$$

– 46 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -181125 + 78,66 * 1733 = -44807,22 \text{ Дж/моль} =$$

– 45 кДж/моль

Д) Si_3N_4 (1685-1973°K)

$$\Delta G^0 = -218614 + 101,25T \quad (74)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -218614 + 101,25 * 1713 = -45172,75 \text{ Дж/моль} =$$

– 45 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -218614 + 101,25 * 1733 = -43147,75 \text{ Дж/моль} =$$

– 43 кДж/моль

Е) Si_3N_4 (298-1686°K)

$$\Delta G^0 = -182817 + 79,89T \quad (75)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -182817 + 79,89 * 1713 = -45965,43 \text{ Дж/моль} =$$

– 46 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -182817 + 79,89 * 1733 = -44367,63 \text{ Дж/моль} =$$

– 44 кДж/моль

Ж) Si_3N_4 (1686-2200°K)

$$\Delta G^0 = -219675 + 101,75T \quad (76)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -219675 + 101,75 * 1713 = -45377,25 \text{ Дж/моль} =$$

– 45 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -219675 + 101,75 * 1733 = -43342,25 \text{ Дж/моль} =$$

– 43 кДж/моль

З) Si_3N_4 (298-1689°K)

$$\Delta G^0 = -180560 + 78,74T \quad (77)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -180560 + 78,74 * 1713 = -45678,38 \text{ Дж/моль} =$$

– 46 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -180560 + 78,74 * 1733 = -44103,58 \text{ Дж/моль} =$$

– 44 кДж/моль

5) Нитрид лантана

А) $LaN_{ж}$ (298-1193°K)

$$\Delta G^0 = -299400 + 83,936T \quad (78)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -299400 + 83,93 * 1713 = -155627,93 \text{ Дж/моль} =$$

– 156 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -299400 + 83,93 * 1733 = -153949,31 \text{ Дж/моль} =$$

– 154 кДж/моль

Б) $LaN_{г}$ (1193-3160°K)

$$\Delta G^0 = -301250 + 85,48T \quad (79)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -301250 + 85,48 * 1713 = -154822,76 \text{ Дж/моль} =$$

– 155 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -301250 + 85,48 * 1733 = -153113,16 \text{ Дж/моль} =$$

– 153 кДж/моль

б) Нитрид магния

А) $Mg_3N_{2\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -855000 + 504T \quad (80)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-855000 + 504 * 1713) = 8352 \text{ Дж/моль} = 8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-855000 + 504 * 1733) = 18432 \text{ Дж/моль} =$$

18 кДж/моль

Б) $Mg_3N_2(298-922^\circ\text{K})$

$$\Delta G^0 = -461110 + 201,92T \quad (81)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -461110 + 201,92 * 1713 = -115225,04 \text{ Дж/моль} =$$

– 115 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -461110 + 201,92 * 1733 = -111182,64 \text{ Дж/моль} =$$

– 111 кДж/моль

В) $Mg_3N_2(922-1376)$

$$\Delta G^0 = -489377 + 232,5T \quad (82)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -489377 + 232,5 * 1713 = -90590,6 \text{ Дж/моль} =$$

– 91 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -489377 + 232,5 * 1733 = -85934,6 \text{ Дж/моль} =$$

– 86 кДж/моль

Г) $Mg_3N_2(1376-2500^\circ\text{K})$

$$\Delta G^0 = -864200 + 504,55T \quad (83)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -864200 + 504,55 * 1713 = 95,15 \text{ Дж/моль} =$$

0,095 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -864200 + 504,55 * 1733 = 10185,15 \text{ Дж/моль} =$$

10 кДж/моль

Д) MgN_r (298-922°K)

$$\Delta G^0 = 287458 - 91,84T \quad (84)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = 287458 - 91,84 * 1713 = 130136,08 \text{ Дж/моль} =$$

130 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = 287458 - 91,84 * 1733 = 128299,28 \text{ Дж/моль} =$$

128 кДж/моль

Е) MgN_r (922-1376°K)

$$\Delta G^0 = 271910 - 75,06T \quad (85)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = 271910 - 75,06 * 1713 = 143332,22 \text{ Дж/моль} =$$

143 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = 271910 - 75,06 * 1733 = 141831,02 \text{ Дж/моль} =$$

142 кДж/моль

Ж) MgN_r (1376-2500°K)

$$\Delta G^0 = 140658 + 20,29T \quad (86)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = 140658 + 20,29 * 1713 = 175414,77 \text{ Дж/моль} =$$

175 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = 140658 + 20,29 * 1733 = 175820,57 \text{ Дж/моль} =$$

176 кДж/моль

7) Нитрид стронция

А) Sr_3N_2 (298-1041°K)

$$\Delta G^0 = -382418 + 212,97T \quad (87)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -382418 + 212,97 * 1713 = -17600,39 \text{ Дж/моль} =$$

- 18 кДж/моль

$$\Delta G^0 - (A - XM) = -382418 + 212,97 * 1733 = -13340,99 \text{ Дж/моль} =$$

- 13 кДж/моль

Б) Sr_3N_2 (1041-1300°K)

$$\Delta G^0 = -420730 + 249,79T \quad (88)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -420730 + 249,79 * 1713 = 7160,27 \text{ Дж/моль} =$$

7 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -420730 + 249,79 * 1733 = 12156,07 \text{ Дж/моль} =$$

12 кДж/моль

В) Sr_3N_2 (1300-1650°K)

$$\Delta G^0 = -355730 + 199,79T \quad (89)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -355730 + 199,79 * 1713 = -13489,73 \text{ Дж/моль} =$$

- 13 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -355730 + 199,79 * 1733 = -9493,93 \text{ Дж/моль} =$$

- 9 кДж/моль

Г) Sr_3N_2 (1650-2000°K)

$$\Delta G^0 = -724196 + 423,11T \quad (90)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -724196 + 423,11 * 1713 = 591,43 \text{ Дж/моль} =$$

0,6 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -724196 + 423,11 * 1733 = 9053,63 \text{ Дж/моль} =$$

- 9 кДж/моль

8) Нитрид титана

А) $TiN_{\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -334500 + 93T \quad (91)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-334500 + 93 * 1713) = -175191 \text{ Дж/моль} =$$

- 175 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = (-334500 + 93 * 1733) = -173331 \text{ Дж/моль} =$$

- 173 кДж/моль

Б) TiN (298-1155)

$$\Delta G^0 = -335840 + 93,35T \quad (92)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -335840 + 93,35 * 1713 = -175931,45 \text{ Дж/моль} =$$

- 176 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -335840 + 93,35 * 1733 = -174064,45 \text{ Дж/моль} =$$

– 174 кДж/моль

В) TiN (1155-1944°K)

$$\Delta G^0 = -336400 + 93,81T \quad (93)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -336400 + 93,81 * 1713 = -175703,47 \text{ Дж/моль} =$$

– 176 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -336400 + 93,81 * 1733 = -173827,27 \text{ Дж/моль} =$$

– 174 кДж/моль

9) Нитрид церия

А) $CeN_{\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -336800 + 114T \quad (94)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-336800 + 114 * 1713) = -141518 \text{ Дж/моль} =$$

– 142 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = (-336800 + 114 * 1733) = -139238 \text{ Дж/моль} =$$

– 139 кДж/моль

Б) CeN (298-1071°K)

$$\Delta G^0 = -324340 + 87,78T \quad (95)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -324340 + 87,78 * 1713 = -173972,86 \text{ Дж/моль} =$$

– 174 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -324340 + 87,78 * 1733 = -172217,26 \text{ Дж/моль} =$$

– 172 кДж/моль

В) CeN (1071-2848°K)

$$\Delta G^0 = -335320 + 98,03T \quad (96)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -335320 + 98,03 * 1713 = -167394,61 \text{ Дж/моль} =$$

– 167 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -335320 + 98,03 * 1733 = -165434,01 \text{ Дж/моль} =$$

– 165 кДж/моль

10) Нитрид циркония

А) $ZrN_{ТВ}$

$$\Delta G^0 = -360200 + 90T \quad (97)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-360200 + 90 * 1713) = -206030 \text{ Дж/моль} =$$

– 206 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-360200 + 90 * 1733) = -204230 \text{ Дж/моль} =$$

– 204 кДж/моль

Б) $ZrN(298-1143^\circ\text{К})$

$$\Delta G^0 = -364410 + 92,59T \quad (98)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -364410 + 92,59 * 1713 = -205803,33 \text{ Дж/моль} =$$

– 206 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -364410 + 92,59 * 1733 = -203951,536 \text{ Дж/моль} =$$

– 204 кДж/моль

В) $ZrN(1143-2123^\circ\text{К})$

$$\Delta G^0 = -363510 + 91,8T \quad (99)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -363510 + 91,8 * 1713 = -206256,6 \text{ Дж/моль} =$$

– 206 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -363510 + 91,8 * 1733 = -204420,6 \text{ Дж/моль} =$$

– 204 кДж/моль

11) Нитрид хрома (Cr_2N)

$$\Delta G^0 = -115000 + 64T \quad (100)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-115000 + 64 * 1713) = -5368 \text{ Дж/моль} = -5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-115000 + 64 * 1733) = -4088 \text{ Дж/моль} =$$

– 4 кДж/моль

12) Нитрид молибдена (Mo_2N)

$$\Delta G^0 = -71550 + 58T \quad (101)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-71550 + 58 * 1713) = 27804 \text{ Дж/моль} = 27 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-71550 + 58 * 1733) = 28964 \text{ Дж/моль} = 29 \text{ кДж/моль}$$

13) Нитрид железа

А) $Fe_4N_{(\alpha)}$ (298-1184°K)

$$\Delta G^0 = -4707 + 40,38T \quad (102)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-4707 + 40,38 * 1713) = 64 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = (-4707 + 40,38 * 1733) = 65 \text{ кДж/моль}$$

Б) $Fe_4N_{(\gamma)}$ (1184-1665°K)

$$\Delta G^0 = -8435 + 43,51T \quad (103)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-8435 + 43,51T * 1713) = 66 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = (-8435 + 43,51T * 1733) = 70 \text{ кДж/моль}$$

В) $Fe_4N_{(\delta)}$ (1665-1809°K)

$$\Delta G^0 = -8577 + 43,60T \quad (104)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-8577 + 43,60T * 1713) = 66 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = (-8577 + 43,60T * 1733) = 67 \text{ кДж/моль}$$

Г) $Fe_8N_{(\alpha)}$ (298-1184°K)

$$\Delta G^0 = -11340 + 67,53T \quad (105)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-11340 + 67,53T * 1713) = 104 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = (-11340 + 67,53T * 1733) = 105 \text{ кДж/моль}$$

Д) $Fe_8N_{(\gamma)}$ (1184-1665°K)

$$\Delta G^0 = -18910 + 73,93T \quad (106)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-18910 + 73,93T * 1713) = 107 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = (-18910 + 73,93T * 1733) = 109 \text{ кДж/моль}$$

Е) $Fe_8N_{(\delta)}$ (1665-1809°K)

$$\Delta G^0 = -26440 + 78,45T \quad (107)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-26440 + 78,45T * 1713) = 108 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = (-26440 + 78,45T * 1733) = 110 \text{ кДж/моль}$$

4. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании карбидов

1) Карбид алюминия

А) $Al_4C_{3ТВ}$

$$\Delta G^0 = -258000 + 97T \quad (108)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-258000 + 97 * 1713) = -91839 \text{ Дж/моль} =$$

– 92 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-258000 + 97 * 1733) = -89899 \text{ Дж/моль} =$$

– 90 кДж/моль

Б) Al_4C_3 (298-933°K)

$$\Delta G^0 = -215894 + 41,42T \quad (109)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -215894 + 41,42 * 1713 = -144941,54 \text{ Дж/моль} =$$

– 145 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -215894 + 41,42 * 1733 = -144113,14 \text{ Дж/моль} =$$

– 144 кДж/моль

В) Al_4C_3 (500-933,6°K)

$$\Delta G^0 = -208024 + 44,17T \quad (110)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -208024 + 44,17 * 1713 = -132360,79 \text{ Дж/моль} =$$

– 132 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -208024 + 44,17 * 1733 = -131477,39 \text{ Дж/моль} =$$

– 131 кДж/моль

Г) Al_4C_3 (933-2000°K)

$$\Delta G^0 = -266102 + 96,65T \quad (111)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -266102 + 96,65 * 1713 = -100540,55 \text{ Дж/моль} =$$

– 101 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -266102 + 96,65 * 1733 = -98607,55 \text{ Дж/моль} =$$

– 99 кДж/моль

Д) Al_4C_3 (933-2273°K)

$$\Delta G^0 = -264972 + 95,06T \quad (112)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -264972 + 95,06 * 1713 = -102134,22 \text{ Дж/моль} =$$

– 102 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - \text{ХМ}) = -264972 + 95,06 * 1733 = -100233,02 \text{ Дж/моль} =$$

– 100 кДж/моль

Е) Al_4C_3 (933,6-2400°K)

$$\Delta G^0 = -256739 + 96,34T \quad (113)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -256739 + 96,34 * 1713 = -91657,19 \text{ Дж/моль} =$$

– 92 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - \text{ХМ}) = -256739 + 96,34 * 1733 = -89729,79 \text{ Дж/моль} =$$

– 90 кДж/моль

2) Карбид бария

А) BaC_2 (1002-1473°K)

$$\Delta G^0 = -89540 + 2,09T \quad (114)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -89540 + 2,09 * 1713 = -85959,83 \text{ Дж/моль} =$$

– 86 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - \text{ХМ}) = -89540 + 2,09 * 1733 = -85918,03 \text{ Дж/моль} =$$

– 86 кДж/моль

3) Карбид кальция

А) $CaC_{2\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -21300 + 61T \quad (115)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-213000 + 61 * 1713) = -108507 \text{ Дж/моль} =$$

– 109 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - \text{ХМ}) = (-213000 + 61 * 1733) = -107287 \text{ Дж/моль} =$$

– 107 кДж/моль

Б) CaC_2 (298-737°K)

$$\Delta G^0 = -56275 - 25,86T \quad (116)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -56275 - 25,86 * 1713 = -100573,18 \text{ Дж/моль} =$$

– 101 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - \text{ХМ}) = -56275 - 25,86 * 1733 = -101090,38 \text{ Дж/моль} =$$

– 101 кДж/моль

В) CaC_2 (737-1123°K)

$$\Delta G^0 = -49664 - 34,73T \quad (117)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -49664 - 34,73 * 1713 = -109156,49 \text{ Дж/моль} =$$

– 109 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -49664 - 34,73 * 1733 = -109851,09 \text{ Дж/моль} =$$

– 110 кДж/моль

Г) CaC_2 (1123-1763°K)

$$\Delta G^0 = -59413 - 26,11T \quad (118)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -59413 - 26,11 * 1713 = -104139,43 \text{ Дж/моль} =$$

– 104 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -59413 - 26,11 * 1733 = -104661,63 \text{ Дж/моль} =$$

– 105 кДж/моль

Д) CaC_2 (1112-1757°K)

$$\Delta G^0 = -60250 - 26,28T \quad (119)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -60250 - 26,28 * 1713 = -105267,64 \text{ Дж/моль} =$$

– 105 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -60250 - 26,28 * 1733 = -105793,24 \text{ Дж/моль} =$$

– 106 кДж/моль

4) Карбид кремния

А) $SiC_{\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -123000 + 38T \quad (120)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-123000 + 38 * 1713) = -57906 \text{ Дж/моль} =$$

– 58 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-123000 + 38 * 1733) = -57146 \text{ Дж/моль} =$$

– 57 кДж/моль

5) Карбид лантана

А) LaC_2 (298-550°K)

$$\Delta G^0 = -75275 - 16,97T \quad (121)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -75275 - 16,97 * 1713 = -104344,61 \text{ Дж/моль} =$$

– 104 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -75275 - 16,97 * 1733 = -104684,01 \text{ Дж/моль} =$$

– 105 кДж/моль

Б) $LaC_2(550-1193^\circ K)$

$$\Delta G^0 = -72408 - 22,18T \quad (122)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -72408 - 22,18 * 1713 = -110402,34 \text{ Дж/моль} =$$

– 110 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -72408 - 22,18 * 1733 = -110845,94 \text{ Дж/моль} =$$

– 111 кДж/моль

В) $LaC_2(1193-2500^\circ K)$

$$\Delta G^0 = -70804 - 23,53T \quad (123)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -70804 - 23,53 * 1713 = -46205,39 \text{ Дж/моль} =$$

– 46 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -70804 - 23,53 * 1733 = -45865,99 \text{ Дж/моль} =$$

– 46 кДж/моль

б) Карбид магния

А) $MgC_{2\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -49800 + 103T \quad (124)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-49800 + 102 * 1713) = 124926 \text{ Дж/моль} =$$

125 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-49800 + 102 * 1733) = 126966 \text{ Дж/моль} =$$

127 кДж/моль

Б) $MgC_2(298-923^\circ K)$

$$\Delta G^0 = 87860 - 57,51T \quad (125)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = 87860 - 57,51 * 1713 = -10654,63 \text{ Дж/моль} =$$

– 11 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = 87860 - 57,51 * 1733 = -11804,83 \text{ Дж/моль} =$$

–12 кДж/моль

7) Карбид стронция

А) SrC_2

$$\Delta G^0 = 60250 - 25,10T \quad (126)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = 60250 - 25,10 * 1713 = 17253,7 \text{ Дж/моль} = 17 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = 60250 - 25,10 * 1733 = 16751,7 \text{ Дж/моль} =$$

17 кДж/моль

8) Карбид титана

А) $TiC_{\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -179000 + 15T \quad (127)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-179000 + 15 * 1713) = -153305 \text{ Дж/моль} =$$

– 153 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-179000 + 15 * 1733) = -153005 \text{ Дж/моль} =$$

– 153 кДж/моль

Б) TiC (298-1155°К)

$$\Delta G^0 = -187360 + 13,43T \quad (128)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -187360 + 13,43 * 1713 = -164354,41 \text{ Дж/моль} =$$

– 164 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -187360 + 13,43 * 1733 = -164085,81 \text{ Дж/моль} =$$

– 164 кДж/моль

В) TiC (298-1193°К)

$$\Delta G^0 = -182840 + 10,08T \quad (129)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -182840 + 10,08 * 1713 = -165572,96 \text{ Дж/моль} =$$

– 166 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -182840 + 10,08 * 1733 = -165371,36 \text{ Дж/моль} =$$

– 165 кДж/моль

Г) TiC (298-1943°K)

$$\Delta G^0 = -184765 + 12,55T \quad (130)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -184765 + 12,55 * 1713 = -163266,85 \text{ Дж/моль} =$$

– 163 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -184765 + 12,55 * 1733 = -163015,85 \text{ Дж/моль} =$$

– 163 кДж/моль

Д) TiC (1155-1950°K)

$$\Delta G^0 = -187570 + 14,18T \quad (131)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -187570 + 14,18 * 1713 = -163279,66 \text{ Дж/моль} =$$

– 163 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -187570 + 14,18 * 1733 = -162996,06 \text{ Дж/моль} =$$

– 163 кДж/моль

Е) TiC (1193-1973°K)

$$\Delta G^0 = -186600 + 13,22T \quad (132)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -186600 + 13,22 * 1713 = -163954,14 \text{ Дж/моль} =$$

– 164 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -186600 + 13,22 * 1733 = -163689,74 \text{ Дж/моль} =$$

– 164 кДж/моль

9) Карбид церия

А) CeC (813-950°K)

$$\Delta G^0 = -116734 + 34,31T \quad (133)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -116734 + 34,31 * 1713 = -57960,97 \text{ Дж/моль} =$$

– 58 кДж/моль

$$\Delta G^0(A - XM) = -116734 + 34,31 * 1733 = -57274,77 \text{ Дж/моль} =$$

– 57 кДж/моль

Б) Ce_2C_3 (1071-1473°K)

$$\Delta G^0 = -188280 - 14,64T \quad (134)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -188280 - 14,64 * 1713 = -213651,12 \text{ Дж/моль} =$$

– 214 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -188280 - 14,64 * 1733 = -213654,12 \text{ Дж/моль} =$$

– 214 кДж/моль

В) CeC_2 (1071-2523°K)

$$\Delta G^0 = -85228 - 26,99T \quad (135)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -85228 - 26,99 * 1713 = -131461,87 \text{ Дж/моль} =$$

– 131 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -85228 - 26,99 * 1733 = -132001,67 \text{ Дж/моль} =$$

– 132 кДж/моль

10) Карбид циркония

А) $\text{ZrC}_{\text{ТВ}}$

$$\Delta G^0 = -200000 + 12T \quad (136)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-200000 + 12 * 1713) = -179444 \text{ Дж/моль} =$$

– 179 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = (-200000 + 12 * 1733) = -179204 \text{ Дж/моль} =$$

– 179 кДж/моль

Б) ZrC (298-2125°K)

$$\Delta G^0 = -196648 + 9,2T \quad (137)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -196648 + 9,2 * 1713 = -180888,4 \text{ Дж/моль} =$$

– 181 кДж/моль

$$\Delta G^0(\text{А – ХМ}) = -196648 + 9,2 * 1733 = -180704,4 \text{ Дж/моль} =$$

– 181 кДж/моль

10) Карбид железа

А) $\text{Fe}_3\text{C}_{(\alpha)}$ (298-1000°K)

$$\Delta G^0 = -29037 - 28,03T \quad (138)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (29037 - 28,03T * 1713) = -19 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А - ХМ}) = (29037 - 28,03T * 1733) = -20 \text{ кДж/моль}$$

Б) $Fe_3C_{(\beta)}$ (463-1184°K)

$$\Delta G^0 = -27780 - 24,64T \quad (139)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (27780 - 24,64T * 1713) = -14 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А - ХМ}) = (27780 - 24,64T * 1733) = -15 \text{ кДж/моль}$$

$Fe_3C_{(\beta)}$ (1184-1665°K)

$$\Delta G^0 = 12070 - 11,39T \quad (140)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (12070 - 11,39T * 1713) = -7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А - ХМ}) = (12070 - 11,39T * 1733) = -8 \text{ кДж/моль}$$

$Fe_3C_{(\beta)}$ (1665-1809°K)

$$\Delta G^0 = 7610 - 8,72T \quad (141)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (7610 - 8,72T * 1713) = -7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А - ХМ}) = (7610 - 8,72T * 1733) = -8 \text{ кДж/моль}$$

$Fe_3C_{(\beta)}$ (1809-2000°K)

$$\Delta G^0 = -39860 + 17,52T \quad (142)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (-39860 + 17,52T * 1713) = -10 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А - ХМ}) = (-39860 + 17,52T * 1733) = -10 \text{ кДж/моль}$$

В) $Fe_3C_{(\gamma)}$ (1000-1410°K)

$$\Delta G^0 = 11234 - 11,00T \quad (143)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = (11234 - 11,00T * 1713) = -8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А - ХМ}) = (11234 - 11,00T * 1733) = -8 \text{ кДж/моль}$$

5. Определение стандартных энергий Гиббса при образовании силици-

дов

1) Силицид кальция

А) $CaSi$ (298-1123°K)

$$\Delta G^0 = -36000 - 0,5T \quad (144)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -36000 - 0,5 * 1713 = -36856,5 \text{ кал/моль} = -154208$$

$$\text{Дж/моль} = -154 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -36000 - 0,5 * 1733 = -36866,5 \text{ кал/моль} = -154249$$

$$\text{Дж/моль} = -154 \text{ кДж/моль}$$

2) Силицид магния

Mg₂Si (400-600°K)

$$\Delta G^0 = -19150 + 7,065T \quad (145)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -19150 + 7,065 * 1713 = -7048 \text{ кал/моль} = -29489$$

$$\text{Дж/моль} = -29 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -19150 + 7,065 * 1733 = -6906 \text{ кал/моль} = -28895$$

$$\text{Дж/моль} = -29 \text{ кДж/моль}$$

3) Силицид титана

A) Ti₅Si₃ (1700-2000°K)

$$\Delta G^0 = -726000 + 432T \quad (146)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -726000 + 432 * 1713 = 14016 \text{ кал/моль} = 58643 \text{ Дж/моль} =$$

$$58 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -726000 + 432 * 1733 = 22656 \text{ кал/моль}$$

$$= 94793 \text{ Дж/моль} = 95 \text{ кДж/моль}$$

Вариант 2

$$\Delta G^0 = -540000 + 348T \quad (147)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -450000 + 348 * 1713 = 56124 \text{ кал/моль} = 234823 \text{ Дж/моль}$$

$$= 234 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(\text{А} - \text{ХМ}) = -450000 + 348 * 1733 = 63084 \text{ кал/моль}$$

$$= 263943 \text{ Дж/моль} = 264 \text{ кДж/моль}$$

Б) TiSi (1600-2000°K)

$$\Delta G^0 = -135000 + 87T \quad (148)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -135000 + 87 * 1713 = 14031 \text{ кал/моль} = 58706 \text{ Дж/моль} =$$

$$59 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = -135000 + 87 * 1733 = 1577 \text{ кал/моль} = 65986 \text{ Дж/моль} = 66 \text{ кДж/моль}$$

Вариант 2

$$\Delta G^0 = -120000 + 78T \quad (149)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -120000 + 78 * 1713 = 13614 \text{ кал/моль} = 56961 \text{ Дж/моль} = 57 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = -120000 + 78 * 1733 = 15174 \text{ кал/моль} = 63488 \text{ Дж/моль} = 63 \text{ кДж/моль}$$

B) TiSi₂ (1550-2000°K)

$$\Delta G^0 = -131400 + 87T \quad (150)$$

$$\Delta G^0(\text{СЧМ}) = -131400 + 87 * 1713 = 17631 \text{ кал/моль} = 73768 \text{ Дж/моль} = 74 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G^0(A - XM) = -131400 + 87 * 1733 = 19371 \text{ кал/моль} = 81048 \text{ Дж/моль} = 81 \text{ кДж/моль}$$

Кристаллография соединений

Соединение	Тип соединения	Решетка	Структурный тип	Период решетки		с/а	Литература
				а (нм)	с (нм)		
Графит	До 80% в составе	Гексагон		0,1412	0,6712	4,75	[60] с 7-8
	До 14 % в составе	Ромб		0,1412	1,0068	7,13	
		Гексагон		0,2468	0,6694	2,7	[61] с 9
		Гексагон		0,142	0,344	2,42	[62] с 22
		Гексагон		0,246	0,67	2,72	[8] с 96
		Гексагон		0,246	1,0046	4,08	
Интерметаллиды							
Ti-Cr	$TiCr_2$ (59-61% Cr)	ОЦК	$MgCu_2$				[63] с 29
	$TiCr_2$ (64% Cr) 1000-1300 °С	Гексагон	$MgZn_2$	0,4932	0,8005	1,62	[63] с 29
	$MgNi_2$		0,4932	1,601	3,25	[70] с 601	
Ti-Cr	ВТ $TiCr_2$ Ткрисг=1370 °С	Гексагон	$MgNi_2$				[65] с 194
	СТ $TiCr_2$	Гексагон	$MgZn_2$	0,4932	0,7961	1,61	
	НТ $TiCr_2$	ОЦК	$MgCu_2$				
Ti-Mo	2-4% Мо в проц закалки	Гексагон	Mg	0,2943	0,4681	1,589	[63] с 39 [66] с 461
	6-10% Мо	Гексогон		0,461	0,282	0,612	[63] с 41 [66] с 461
Nb-Cr	ВТ $NbCr_2$ (неустойчивая) Ткрисг=1720-1590 °С	Гексагон	$MgZn_2$				[63] с 167
	НТ. $NbCr_2$ Ткрисг от 1590° С до комнатн темп	ОЦК	$MgCu_2$,				[63] с 168
Cr-Nb	ВТ Cr_2Nb	Гексагон	$MgZn_2$				[65] с 146
	НТ Cr_2Nb	ОЦК	$MgCu_2$	0,697-0,702			
Ti-Nb-Cr	Непрерывные ряды тв растворов $TiCr_2$ – $NbCr_2$ От 1900 до 1400 °С	Гексагон	$MgZn_2$				[63] с 173
		ОЦК	$MgCu_2$				[63] с 173
Ti-Mo-Nb		ОЦК					[63] с 196
Ti-Cr-Mo	Минимум при 1800 °С						[63] с 210
Cr-Mo	20-55% Мо (не встречаются в литых сплавах)	Гексагон					[65] с 141
	35-50% Мо	Тетрагон					
Cr-V		ОЦК					[65] с 198
Mo-Nb		ОЦК					[66] с 417

Mo-V		ОЦК					[66] с 465
Nb-V		ОЦК					[66] с 565
Фосфиды							
Nb-P		Тетрагон					[66] с 529
P-Ti	Ti_3P	Тетрагон	Fe_3P	0,9998	0,4998	0,500	[66] с 769 [67] с 224
	Ti_2P	Гексагон		0,6715	0,3462	0,515	[66] с 769
	Ti_3P_2	Тетрагон					[66] с 769
	Ti_3P_4	ОЦК					[66] с 769
	TiP	Гексагон	BT MoC	0,3487	1,165	3,34	[69] с 335
Al-P	AlP	ОЦК	ZnS	0,5451			[68] с 183
Ba-P	Ba_3P_2	Кубич		0,5775			[68] с 541
Ca-P	CaP	Тетрагон		0,544	0,659	1,21	[68] с 811
				0,593	0,794	1,34	
La-P	LaP	ГЦК	NaCl	0,6025			[66] с 178
Ce-P	CeP	ГЦК	NaCl	0,591			[68] с 937
Zr-P	ZrP_2	Ромбич	$PbCl_2$				[66] с 776
	CT ZrP	Гексагон	TiP	0,3677	1,2552	3,414	
				0,368	1,2554	3,411	
	HT ZrP	ГЦК	NaCl	0,5261			
	Zr_4P_3	Гексагон		0,3706	0,9111		
Zr_3P	Тетрагон	Ti_3P	1,1079 9	0,5354			
Карбиды							
Cr-C	$Cr_{23}C_6$	ОЦК	$Cr_{23}C_6$				[68] с 712 [70] с 98
	Cr_7C_3	Гексагон	Cr_7C_3	1,1398	0,4523	0,324	[70] с 98
	Cr_3C_2	Ромбич	Cr_3C_2				[68] с 712 [70] с 98
	Cr_4C	ОЦК					[68] с 712 [70] с 98
C-Mo ΔG^0 [6] с 151	Mo_2C	Гексагон		0,3002	0,4729	1,58	[68] с 736, [69] с 164,
	MoC	Гексагон		0,2901	0,2768	0,95	
	BT MoC (1200-1340° K)	Гексагон		0,2898	0,2809	0,97	
C-Ti		ГЦК	NaCl	0,4285 ; 0,4328			[68] с 769
		Тетрагон		0,492	0,516	1,05	
Al-C	Al_4C_3	Ромбоэдр		0,855			[68] с 124
Ba-C	BaC_2	Тетрагон		0,623			[68] с 513
				0,707			
	BaC_2	Кубич		0,655			[68] с 513
Ca-C	CaC_2	Триклин		0,589			[68] с 706
Ce-C	CeC_2	Кубич	Pu_2C_3	0,845			[68] с 709
	CeC_2	Тетрагон	CaC_2	0,3876	0,6488		
	CeC_2	Кубич	CaF_2	0,5939			
La-C	LaC_2	Тетрагон		0,3935	0,6571		[68] с 727
	LaC_2	Кубич		0,6011			

	La_2C_3	Кубич		0,8805			
Si-C	SiC	Кубич		0,4359 6			[68] с 768
	SiC	Гексагон		0,3078	0,2518		
Sr-C	SrC_2	Кубич		0,625			[68] с 762
	SrC_2	Тетрагон	CaC_2	0,582	0,669		
Zr-C	ZrC	ГЦК		0,4698 5			[68] с 785
Нитриды							
Ti-N	TiN	ГЦК	NaCl	0,4239 8			[68] с 492
	Ti_2N (1050-1100° C)	Тетрагон	Анти- TiO_2	0,4944 48	0,30355	0,61	[68] с 492
	Ti_3N	Тетрагон		0,492	0,516	1,05	[67] с 219
Cr-N	Cr_2N (27,3-32,8% N)	Гексагон		0,4759	0,4438	0,93	[65] с 143
	CrN (49% N)	Гексагон		0,4805	0,4479	0,93	[65] с 143
	CrN (42% N)	ГЦК	NaCl	0,4138			[65] с 143
Mo-N	Mo_2N	ГЦК		4,155- 1,160			[71] с 200
	Mo_3N	Тетрагон		4,180	0,016	0,962	[71] с 200
	MoN	Гексагон		5,725	5,608	0,980	[71] с 200
Ti-C-N	TiN-TiC	ГЦК	NaCl				[71] с 317
Cr-C-N	Cr_2CN	Гексагон		0,483	0,445	0,92	[71] с 32
Al-N	AlN	Гексагон	ZnS	0,310	0,4965	1,60	[68] с 176
Ba-N	Ba_3N_4	Гексагон		0,522	0,550	1,05	[68] с 535
Ca-N	Ca_3N_2	Гексагон		0,3553	0,411	1,16	[68] с 805
	Ca_3N_2	Орторомб					
Ce-N	CeN	ГЦК	NaCl	0,5021			[68] с 929
La-N	LaN	ГЦК	NaCl	0,5302			[68] с 172
Zr-N	ZrN	ГЦК	NaCl	0,4575			[66] с 499
	Zr_2N	Ромбич					[66] с 500
Si-N	SiN	Гексагон	ZnS	0,317	0,505	1,59	[66] с 484
	HT Si_3N_4	Гексагон	HT Si_3N_4	0,7818	0,5591	0,72	
	CT Si_3N_4	Гексагон	CT Si_3N_4	0,7595	0,29025	0,38	
Sr-N	Sr_3N_5	Монокл					[66] с 486
	SrN	ГЦК	NaCl	0,5495			
	Sr_3N_2	Псевдогексагон	Ba_3N_2				
Оксиды							
Al-O	Al_2O_3	Ромбоэдр		0,5129 0,498			[68] с 186
	AlO	ОЦК		0,567			[68] с 187
Ba-O	BaO	ОЦК	NaCl	0,5539			
	BaO	Тетрагон	PbO	0,4397	0,3196	0,73	[68] с 539
	BaO_2	Тетрагон	CaC_2	0,5384	0,684	1,27	
Zr-O	BT ZrO_2	Кубич	CaF_2	0,509			[66] с 725
	CT ZrO_2	Тетрагон	HgI_2	0,364	0,527	1,45	[66] с 726

Ca-O	<i>CaO</i>	ГЦК	NaCl	0,4810 8			[68] с 810
	<i>CaO</i> ₂	Тетрагон		0,356	0,595	1,67	
Ce-O	CeO	ГЦК	NaCl				[68] с 935
	CeO	Кубич	<i>CaF</i> ₂	0,5409			
La-O	<i>La</i> ₂ <i>O</i> ₃	ОЦК	<i>Mn</i> ₂ <i>O</i> ₃	1,136			[66] с 177
	<i>La</i> ₂ <i>O</i> ₃	Гексагон		0,393	0,612	1,56	
	LaO	ГЦК	NaCl	0,524			
Ti-O	<i>Ti</i> ₃ <i>O</i>	Гексагон		0,5141 1	0,95334	1,85	[66] с 711-712
	<i>Ti</i> ₂ <i>O</i>	Гексагон		0,2959 3	0,48454	1,64	
	<i>Ti</i> ₃ <i>O</i> ₂	Гексагон		0,4991 5	0,28794	0,58	
	BT TiO	ГЦК	NaCl	0,4180			
	HT TiO	Ромбич					
	<i>TiO</i> ₂	Тетрагон		0,459	0,295	0,64	
Si-O	СТ <i>SiO</i> ₂	Гексагон	СТ <i>SiO</i> ₂	0,4913 2	0,54049 9	1,10	[66] с 700
	HT <i>SiO</i> ₂	Гексагон	HT <i>SiO</i> ₂	0,4998	0,5461	1,09	
	<i>SiO</i> ₂ -тридимит	Гексагон	<i>SiO</i> ₂	0,5046	0,8236	1,63	
	<i>SiO</i> ₂ -кристобалит	ГЦК	<i>SiO</i> ₂	0,7131 5			
	<i>SiO</i> ₂ -коэзит	Монокл	<i>SiO</i> ₂				
	<i>SiO</i> ₂ -стишовит	Тетрагон	<i>TiO</i> ₂	0,4176	0,2666	0,64	
Sr-O	SrO	ГЦК	NaCl	0,516			[66] с 703
Сульфиды							
Al-S	<i>Al</i> ₂ <i>S</i> ₃	Гексагон		0,6423	1,783	2,78	[68] с 206
		Ромбоэдр		0,686			[68] с 206
Ba-S	BaS	ГЦК	NaCl	0,639			[68] с 546
Ca-S	CaS	ГЦК	NaCl	0,569			[68] с 818
Si-S	SiS	-					[60], [168] с 208
	<i>SiS</i> ₂	Ромбич					
La-S	LaS	ГЦК	NaCl	0,586			[66] с 194
	<i>LaS</i> ₂	Тетрагон		0,4147	0,8176	1,97	[66] с 194
Sr-S	SrS	ГЦК	NaCl	0,602			[60], [168] с 210
Ti-S	<i>TiS</i> ₃	Монокл					[60], [168] с 214
Ce-S	CeS	ГЦК	NaCl	0,578			[68] с 947
Zr-S	ZrS	ГЦК	NaCl	0,525			[60], [168] с 227
Mn-S	MnS	ГЦК	NaCl	0,522			[66] с 377
Силициды							
CaSi	CrB	Ромбич					[68] с 822

Состав модификаторов, применяемых при проведении экспериментальных и
опытно-промышленных работ

№ моди- фикатора	Химический состав, %								
	Si	Ca	Ba	Sr	Zr	Ce	Al	Mg	La
1	62-69	0,6-1,9	-	-	3,0- 5,0	-	3,0-5,0	-	-
2	75	1,5	2,5	-	-	-	1,5	-	-
3	73-75	0,75- 1,25	0,75- 1,25	-	-	-	0,75-1,25	-	-
4	70-76	0,75- 1,25	-	-	-	1,5- 2,0	0,75-1,25	-	-
5	73-78	0,1	-	0,6- 1,0	1,0- 1,5	-	0,5	-	-
6	70-75	1,5-2,5	-	-	1,0- 2,0	-	<2,5	-	-
7	63-68	<0,5	-	0,8- 1,5	1,0- 2,0	0,1- 0,5	<1,0	0,2- 0,7	-
8	74-75	0,2-0,4	-	0,9- 1,0	-	-	0,4-0,5	-	-
9	73-75	0,7-0,9	-	-	-	0,8- 1,0	1,0-1,3	1,1- 1,2	0,4- 0,6

Результаты металлографического анализа и структурных параметров графитовой фазы и металлической матрицы серого чугуна марок

№ образца	Химический состав, %												Графитовая фаза	Металлическая матрица	Средняя твердость НВ
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ce	Zr	La			
Рекомендуемые параметры															
А-ХМ	3,0-3,3	1,9-2,4	0,6-1,0	0,2-0,4	<0,10	0,5-0,7	-	0,5-0,8	-	-	-	-	ПГф1,2-ПГд45-180-ПГр1,7-ПГ6,10	П-ФЭ1-5-ФЭр1-2	229-269
СЧМ	2,9-3,2	1,5-1,8	1,2-1,5	0,3-0,6	<0,12	0,2-0,4	0,3-0,6	-	-	-	-	-	ПГф1,2-ПГд45-90-ПГр1,7-ПГ6,10	П-ФЭ1-3-ФЭр1-2	241-302
Плавки от 09.11.21															
А-ХМ															
ОП.06.1	3,03	1,90	0,65	0,311	0,016	0,57	0,058	0,419	0,028	<0,0030	0,026	0,0015	ПГф1-ПГд180-ПГр1-ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр1	201
ОП.06.2	3,07	1,91	0,66	0,304	0,017	0,58	0,061	0,413	0,026	<0,0030	0,024	0,0015	ПГф1-ПГд180-ПГр1-ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр1	212
ОП.06.3	3,07	1,91	0,66	0,304	0,017	0,58	0,061	0,413	0,026	<0,0030	0,024	0,0015	ПГф1-ПГд180-ПГр1-ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр1	225
СЧМ															
180.2.1	2,82	1,31	1,27	0,389	0,0089	0,23	0,268	0,019	0,037	<0,0030	<0,0015	0,0018	ПГф1-ПГд45-ПГр9-ПГ4	П-ФЭ5-ФЭр1	242
180.2.2	2,82	1,31	1,27	0,389	0,0089	0,23	0,268	0,019	0,037	<0,0030	<0,0015	0,0018	ПГф1-ПГд45-ПГр9-ПГ4	П-ФЭ5-ФЭр1	231
180.3.2	2,83	1,26	1,33	0,329	0,010	0,232	0,277	0,018	0,0064	<0,0030	0,0017	<0,0010	ПГф1-ПГд45-ПГр9-ПГ4	П-ФЭ5-ФЭр1	252

Плавки от 19.11.21															
А-ХМ															
06.ОП.1	3,09	2,07	0,73	0,259	0,014	0,57	0,094	0,398	0,031	<0,0030	<0,0015	0,0015	ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П-ФЭ5-ФЭр2	239
06.ОП.2	3,31	2,22	0,71	0,296	0,016	0,58	0,095	0,408	0,038	<0,0030	<0,0015	<0,001 0	ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П-ФЭ5-ФЭр1	235
Плавки от 30.11.21															
СЧМ															
180.1	3,23	1,49	1,28	0,306	0,011	0,28 6	0,322	0,044	0,011	<0,0030	0,0085	<0,001 0	ПГф1-ПГд45-ПГр9- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	249
180.2	3,21	1,51	1,27	0,312	0,0091	0,28 7	0,327	0,044	0,012	<0,0030	0,0075	<0,001 0	ПГф1-ПГд45-ПГр6- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	281
Плавки от 23.12.21															
СЧМ															
198.47.1	3,259	1,505	1,421	0,0134	0,336	0,20 7	0,385	<0,01	0,012	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр9- ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр1	215
198.47.2	3,23	1,536	1,421	0,0126	0,307	0,20 7	0,385	<0,01	0,012	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр6- ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр1	246
198.9	2,95	1,46	1,09	0,204	0,017	0,21 8	0,363	0,014	0,012	<0,0030	0,0066	0,0011	ПГф1-ПГд90-ПГр6- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	250
А-ХМ															
015.11.41	3,23	2,173	0,695	0,0204	0,310	0,60 0	0,122	0,464	0,036	-	-	-	ПГф1-ПГд350- ПГр6-ПГ10	П-ФЭ5-ФЭр1	204
Плавки от 13.01.22															
СЧМ															

Продолжение приложения 4

207.1.1	3,181	1,696	1,274	0,0106	0,3136	0,32 5	0,469	0,011	0,078	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр3- ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр1	252
207.1.2	3,292	1,700	1,317	0,0113	0,339	0,33 3	0,476	<0,01	0,080	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр6- ПГ4	П-ФЭ5-ФЭр1	259
207.1.3	3,22	1,714	1,304	0,0107	0,33	0,32 4	0,478	<0,01	0,080	-	-	-	ПГф1-ПГд45-ПГр9- ПГ4	П-ФЭ5-ФЭр1	254
А-ХМ															
015.11.ОП	3,242	2,21	0,673	0,0177	0,290	0,56 6	0,157	0,459	0,038	-	-	-	ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр2	218
Плавки от 01.02.22															
СЧМ															
207.6	3,974	1,52	1,24	0,31	0,018	0,19 4	0,38	0,011 5	0,017	-	-	-	ПГФ1-ПГд45-ПГр6- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	234
А-ХМ															
015.ОП	3,88	2,12	1,24	0,245	0,0257	0,52 6	0,12	0,35	0,045	-	-	-	ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П-ФЭ5-ФЭр2	209
Плавки от 09.08.22															
СЧМ															
207.22.1	3,06	1,56	1,45	0,332	0,012	0,19 6	0,37	<0,05	0,0083	-	-	-	ПГф2-ПГд45-ПГр3- ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр1	243
207.22.2													ПГф2-ПГд45-ПГр3- ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр1	260
207.22.3													ПГф2-ПГд45-ПГр3- ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр1	260

Продолжение приложения 4

207.22.4													ПГф2-ПГд45-ПГр3- ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр1	223
Плавки от 30.08.22															
А-ХМ															
015.108	3,38	2,42	0,64	0,324	0,029	0,57	0,082	0,44	0,064	-	-	-	ПГф1-ПГд180- ПГр6-ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр2	249
015.109	3,44	2,46	0,67	0,318	0,028	0,56	0,071	0,44	0,076	-	-	-	ПГф1-ПГд180- ПГр6-ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр2	235
015.110	3,41	2,39	0,67	0,321	0,028	0,54	0,048	0,44	0,065	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр6- ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр2	222
Плавки от 15.09.22															
А-ХМ															
310.121	3,316	2,63	0,65	0,2518	0,031	0,52	0,25	0,44	0,12	-	-	-	ПГф1-ПГд90-180- ПГр7-ПГ4	П-ФЭ5-ФЭр1	219
СЧМ															
198.25.1	2,287	1,64	1,43	0,271	0,012	0,21 4	0,37	0,010	0,015	-	-	-	ПГф2-ПГд25-45- ПГр6-ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	252
198.25.2													ПГф2-ПГд45-ПГр6- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	253
198.25.3													ПГф2-ПГд25-45- ПГр6-ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	259
198.25.4													ПГф2-ПГд45-ПГр6- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	255
Плавки от 27.09.22															
А-ХМ															

Продолжение приложения 4

015.132.3	3,241	2,47	0,63	0,2734	0,033	0,51	0,132	0,42	0,069				ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П85-ФЭ5- ФЭр2	219
СЧМ															
155.7	2,979	1,86	1,33	0,2943	0,014	0,24 2	0,37	0,036	0,011	-	-	-	ПГф1-ПГд45-ПГр6- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр2	265
Плавки от 04.10.22															
А-ХМ															
310.140 (015.1.101)	2,965	2,53	0,66	0,2813	0,026	0,60	0,155	0,38	0,10	-	-	-	ПГф1-ПГд90-180- ПГр1-ПГ6	П85-ФЭ3- ФЭр2	224
СЧМ															
198.31	2,759	1,91	1,21	0,2983	0,012	0,32 5	0,49	0,011 1	0,10	-	-	-	ПГф1-ПГд45-90- ПГр6-ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр3	238
Плавки от 31.10.22															
СЧМ															
210.26	2,922	1,73	1,38	0,2669	0,015	0,21 3	0,37	0,001	0,011	-	-	-	ПГф2-ПГд45-ПГр6- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр2	252
Плавки от 01.11.22															
СЧМ															
198.34	2,975	1,51	1,33	0,3535	0,017	0,18 9	0,37	0,005	0,017	-	-	-	ПГф1-ПГд45-ПГр6- ПГ6	П-ФЭ3-ФЭр2	246
Плавки Отчет от 19.01.23															
А-ХМ															
310.11	3,234	2,50	0,75	0,3261	0,020	0,52	0,096	0,41	0,024	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр1- ПГ2	П-ФЭ5-ФЭр1	198

Продолжение приложения 4

310.12	3,257	2,41	0,74	0,3414	0,019	0,53	0,097	0,41	0,025	-	-	-	ПГф1-ПГд90-180- ПГр1-ПГ2	П-ФЭ5-ФЭр2	216
Плавки от 16.01.23															
А-ХМ															
318.4	3,141	2,50	0,77	0,2904	0,018	0,48 5	0,130	0,43	0,024	-	-	-	ПГф1-ПГд90-180- ПГр1-ПГ2	П-ФЭ5-ФЭр1	208
318.7	3,294	2,21	0,78	0,3318	0,024	0,52	0,105	0,48	0,044	-	-	-	ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ2	П-ФЭ5-ФЭр1	235
Плавки Зот 13.02.23															
СЧМ															
198.15	3,257	1,63	1,41	0,3235	0,017	0,24 0	0,38	0,018	0,045	-	-	-	ПГф1-ПГд45-ПГр9- ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр2	222
198.16	3,231	1,69	1,44	0,3253	0,018	0,24 8	0,38	0,015	0,047	-	-	-	ПГф1-ПГд45-90- ПГр7-ПГ4	П-ФЭ3-ФЭр1	233
Плавки 05.03.23															
А-ХМ															
310.27	3,169	2,12	0,75	0,3000	0,025	0,54	0,072	0,47	0,031	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр1- ПГ2	П-ФЭ5-ФЭр2	233
310.28	3,243	1,92	0,76	0,2948	0,023	0,56	0,112	0,48	0,036	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр1- ПГ6	П-ФЭ5-ФЭр2	230
Плавки от 04.04.23															
А-ХМ															
23	3,158	2,25	0,72	0,3537	0,024	0,53	0,102	0,45	0,037	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр1- ПГ10	П-ФЭ3-ФЭр1	245

Продолжение приложения 4

24													ПГф1-ПГд90-ПГр1- ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	252
Плавки от 01.06.23															
А-ХМ															
31	3,273	2,36	0,73	0,3377	0,025	0,55	0,096	0,44	0,030	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр1- ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	265
32	3,246	2,30	0,72	0,3128	0,025	0,56	0,099	0,43	0,030	-	-	-	ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	245
33													ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	247
Плавки от 24.04.23															
А-ХМ															
40	3,295	2,26	0,74	0,3307	0,027	0,52	0,134	0,44	0,033	-	-	-	ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	233
41													ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П85-ФЭЗ- ФЭр1	225
42	3,333	2,33	0,68	0,3496	0,024	0,55	0,085	0,42	0,024	-	-	-	ПГф1-ПГд90-ПГр1- ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	244
Исходная технология															
СЧМ															
207.2	3,29	1,35	1,12	0,186	0,014	0,23 4	0,344	0,031	0,011	0,0032	<0,0015	0,0018	ПГф1-ПГд45-ПГр6- ПГ6	П-ФЭЗ-ФЭр1	248
207.3	3,20	1,55	1,10	0,192	0,014	0,23 4	0,348	0,032	0,0089	0,0034	0,0061	0,0021	ПГф1-ПГд90-ПГр9- ПГ6	П-ФЭЗ-ФЭр1	237

207.22	2,83	1,41	1,15	0,194	0,011	0,20 9	0,327	0,014	0,0084	<0,0030	0,0050	0,0012	ПГф1-ПГд90-ПГр9- ПГ6	П-ФЭЗ-ФЭр1	254
А-ХМ															
015.41.15	3,53	1,91	0,77	0,199	0,018	0,60	0,038	0,410	0,018	<0,0030	0,0076	0,0019	ПГф1-ПГд350- ПГр1-ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр2	219
015.37.11													ПГф1-ПГд350- ПГр1-ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	181
015.29.1	3,14	1,96	0,81	0,184	0,016	0,49 9	0,063	0,406	0,018	<0,0030	0,0062	0,0015	ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	188
015.28.1													ПГф1-ПГд180- ПГр1-ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	201
061.14.П	3,34	1,93	0,79	0,190	0,016	0,54	0,048	0,418	0,018	<0,0030	0,0060	0,0016	ПГф1-ПГд350- ПГр1-ПГ10	П-ФЭЗ-ФЭр1	204

Анализ результатов экспериментальных исследований

1) Плавки от 09.11.21А) Получение чугуна марки А-ХМ (образцы ОП.06.1, ОП.06.2, ОП.06.3)

Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали двухстадийную схему. На первой стадии использовать модификатор №1 (11 кг), его вводили в расплав непосредственно перед выпуском его из печи. При этом печь должна работать для обеспечения перемешивания и равномерного распределения вводимого компонента по объему расплава. На второй стадии на дно ковша засыпали модификатор №2 (с учетом расхода на 1 т – 4 кг); Выпуск металла производили максимально быстро для обеспечения интенсивного перемешивания его в ковше. Дополнительного ручного перемешивания расплава в ковше не производится. Перед разливкой снимается шлак с зеркала металла в ковше.

По результатам проведенной плавки были отобраны и помечены 3 маслоты : 1 – в начале разливки (образец ОП.06.1); 2 – в середине (образец ОП.06.2) и 3 – в конце разливки(образец ОП.06.3).

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

- 1) Графитовая фаза - большая длина графитовых включений (ПГд180);
- 2) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;
- 3) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Б) Получение чугуна марки СЧМ (образцы 180.2.1, 180.2.2, 180.3.2)

Модифицирование чугуна марки СЧМ производилось с помощью модификаторов №3 и №4. Плавку и разливку первого ковша производили в соответствии с действующим техпроцессом. Перед выпуском расплава из печи провели замер температур и взяли пробу для анализа химического состава;

При разливке второго ковша использовали модификатор №3 (из расчета 0,5 кг на 150 кг расплава). Модификатор вводили на струю расплава при сливе из печи; после заполнения ковша сняли шлак с зеркала;

Разливку производили максимально быстро; из остатка отобрали пробу для химического анализа; из залитых маслот поместили и отобрали первую и последнюю маслоты из залитой партии (образцы 180.2.1 и 180.2.2); провели металлографический анализа образцов;

При разливке третьего ковша использовали №4 (из расчета 0,3 кг на 150 кг расплава). Модификатор вводили на струю расплава при сливе из печи (образец 180.3.2).

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76:

- 1) Химическому составу - несоответствие по углероду и кремнию;
- 2) Металлическая матрица - наличие структурно-свободного цементита в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;
- 3) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела или на нижней его границе.

2) Плавки от 19.11.21

Получение чугуна марки А-ХМ (образцы 06.ОП.1 и 06.ОП.2).

Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше. Ковш очистили, но не прогревали. Перед выпуском расплава из печи отобрали пробу для химического анализа и произвели замер температуры. Сняли шлак с зеркала металла;

Для внепечной обработки использовали модификатор №4 (из расчета 2,5 кг на 1 т расплава). Модификатор вводили в струю расплава при сливе из печи. Выпуск металла производили максимально быстро для обеспечения интенсивного перемешивания его в ковше. Не допускали прерывания струи расплава при заполнении ковша. Дополнительного ручного перемешивания расплава в ковше не производили. Перед разливкой сняли шлак с зеркала металла в ковше. Отобрали ложкой пробу для химанализа. Покрыли флюсом зеркало металла в ковше;

Разливку из ковша производили максимально быстро. По результатам проведенной плавки были отобраны и помечены 2 маслоты: первая – в начале разливки (образец 06.ОП.1) и еще одна – в конце разливки (образец 06.ОП.2).

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

- 1) Графитовая фаза - большая длина графитовых включений (ПГд180);
- 2) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5.

Плавки от 30.11.21

Получение чугуна марки СЧМ (образцы 180.1, 180.2)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по двухстадийной схеме для первого и второго ковша.

На первой стадии - перед разливкой первого ковша (образец 180.1) на дно засыпали лигатуру №1 (400 гр.); на второй стадии - под струю вводили модификатор №5 (из расчета 0,3 кг на 150 кг расплава в ковше). После заполнения ковша снимали шлак с зеркала;

Аналогичным образом провели внепечную обработку второго ковша (образец 180.2). На первой стадии - перед разливкой первого ковша на дно засыпали лигатуру №1 (400 гр.); на второй стадии - под струю вводили модификатор №5 (из расчета 0,3 кг на 150 кг расплава в ковше). После заполнения ковша снять шлак с зеркала;

Разливку производили максимально быстро; отобрали пробу для химического анализа; из залитых маслот пометили и отобрали первую и последнюю маслоту из залитой партии; отправили на металлографический анализ.

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76:

- 1) Металлическая матрица - наличие в составе металлической матрицы феррита.

Плавки от 23.12.21

А) Получение чугуна марки СЧМ (образцы 198.9, 198.47.1, 198.47.2)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводилось по одностадийной схеме для первого и второго ковша из плавки, остальные ковши по действующему технологическому процессу.

Перед разливкой первого ковша (образец 198.47.1) на дно засыпали лигатуру №5 (800 гр). После заполнения ковша расплав перемешивали стальной мешалкой и снимали шлак с зеркала.

Аналогичным образом по способу модифицирования провели внепечную обработку второго ковша (образец 198.47.2). На дно ковша засыпали смесь двух модификаторов №5 (400 гр) + №4 (400 гр). После заполнения ковша расплав перемешивали стальной мешалкой и снимали шлак с зеркала.

Разливку производили максимально быстро; отобранные пробы для химического анализа; отобранные по одной маслоте из первого и второго ковша; направлены на металлографический анализ.

Последние ковши (3- и 4-й) обработать по действующей в литейном цехе технологии (образец 198.9).

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76:

1) Химический состав - несоответствие по сере и фосфору, что в результате приводит к малому количеству фосфидной эвтектики в составе, а тем самым к ухудшению триботехнических свойств;

2) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела или на нижней его границе.

Б) Получение чугуна марки А-ХМ (образец 015.11.41).

Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовалось одноэтапное модифицирование в ковше. Ковш предварительно очистили, но не прогревали.

Для внепечной обработки использовали модификатор №3 (из расчета 4,5 кг на 1 т расплава). Модификатор засыпали на дно ковша. После заполнения ковша расплав в нем перемешивали стальной мешалкой.

Разливку из ковша производили максимально быстро. По результатам проведенной плавки должна быть отобрана одна маслота (образец 015.11.41).

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

1) Химический состав – несоответствие по сере и фосфору;

2) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;

3) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 13.01.22

А) Получение чугуна марки СЧМ (образцы 207.1.1, 207.1.2, 207.1.3)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводилось по одностадийной схеме для трех ковшей.

Перед разливкой первого ковша (образец 207.1.1) на дно засыпалась смесь двух модификаторов №5 (375 гр.) + №4 (375 гр.). Перед разливкой второго ковша (образец 207.1.2) на дно засыпалась смесь двух модификаторов №5 (425гр) + №4 (425 гр.). Перед разливкой третьего ковша (образец 207.1.3) на дно засыпалась смесь двух модификаторов №5 (400 гр.) + №4 (400 гр.).

После заполнения ковша расплав перемешивался стальной мешалкой и снимался шлак с зеркала. Разливку производили максимально быстро, отобрали пробы для химического анализа. Отобрали по одной маслоте из первого и второго ковша, отследить их при проведении металлографического анализа;

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76:

- 1) Химический состав – несоответствие по сере и фосфору;
- 2) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5.

Б) Получение чугуна марки А-ХМ (образец 015.11.ОП).

Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовалось одноэтапное модифицирование в ковше. Ковш очистили, но не прогревали.

Для внепечной обработки использовали модификатор №3 (из расчета 4,5 кг на 1 т расплава). Модификатор засыпали на дно ковша. После заполнения ковша расплав в нем перемешали стальной мешалкой.

Разливку из ковша производить максимально быстро. По результатам проведенной плавки должна быть отобрадена одна маслота (образец 015.11.ОП).

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

- 1) Химический состав – несоответствие по сере и фосфору;
- 2) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;
- 3) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 01.02.22

А) Получение чугуна марки СЧМ (образец 207.6)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по одностадийной схеме.

Перед разливкой на дно каждого ковша (образец 207.6) засыпали смесь двух модификаторов №5 (400 гр.) + №4 (400 гр.). После заполнения ковша расплав перемешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала. Разливку производили максимально быстро, отобрали пробы для химического анализа.

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76:

- 1) Химический состав – несоответствие по углероду;
- 2) Наличие пор;
- 3) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Б) Получение чугуна марки А-ХМ (образец 015.ОП).

Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше. Ковш очистили, но не прогревали.

Для внепечной обработки использовали модификатор №3 (из расчета 5,5 кг на 1 т расплава). Модификатор засыпали на дно ковша. После заполнения ковша расплав в нем перемешали стальной мешалкой.

Разливку из ковша производили максимально быстро. По результатам проведенной плавки была отобрана одна маслота (образец 015.ОП).

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

- 1) Химический состав – несоответствие по углероду и марганцу;
- 2) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 09.08.22

Получение чугуна марки СЧМ (образцы 207.22.1, 207.22.2, 207.22.3, 207.22.4).

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по одностадийной схеме для первого, второго и третьего ковша из плавки, оставшийся ковш по действующему техпроцессу:

Перед разливкой первого ковша (образец 207.22.1) на дно ковша засыпали послойно два модификатора №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 600 гр + №9 (фракция 0,2 – 2,0 мм) – 200 гр. Модификаторы засыпали послойно: первым слоем на дно ковша засыпали модификатор №9, сверху него, в качестве покровного слоя, засыпали

модификатор №8. После заполнения ковша расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала;

Перед разливкой второго ковша (образец 207.22.2) на дно ковша засыпали послойно два модификатора №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 500 гр + №9 (фракция 0,2 – 2,0 мм) – 300 гр. Модификаторы засыпали послойно: первым слоем на дно ковша засыпали модификатор №9, сверху него, в качестве покровного слоя, засыпали модификатор №8. После заполнения ковша расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала;

Перед разливкой третьего ковша (образец 207.22.4) на дно ковша засыпали послойно два модификатора №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 600 гр. + №9 (фракция 0,2 – 2,0 мм) – 300 гр. Модификаторы засыпали послойно: первым слоем на дно ковша засыпали модификатор №9, сверху него, в качестве покровного слоя, засыпали модификатор №8. После заполнения ковша расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала;

Последний ковш обработали по действующей в литейном цехе технологии.

Разливку производили максимально быстро; при заливке от каждого ковша отобрали по одной маслоте; отследили их при проведении металлографического анализа; итого было получено 4 пробы для металлографии.

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76:

- 1) Металлическая матрица – наличие феррита;
- 3) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела в образцах 207.22.1 и 207.22.4.

Плавки от 30.08.22

Получение чугуна марки А-ХМ (образцы 015.108, 015.109, 015.110).

Проводили 3 экспериментальные плавки. Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше. Ковш очистили, но не прогревали.

1. Образец 015.108. Для внепечной обработки использовали смесь двух модификаторов №8 (фракция 3 – 10 мм) – 3,5 кг + №9 (фракция 0,5 – 6 мм) – 1,5 кг.

Модификаторы засыпали послойно: первым слоем на дно ковша засыпали модификатор №9, сверху него, в качестве покровного слоя, засыпали модификатор №8.

2. Образец 015.109. Для внепечной обработки использовали смесь двух модификаторов №8 (фракция 3 – 10 мм) – 4 кг + №9 (фракция 0,5 – 6 мм) – 1 кг. Модификаторы засыпали послойно: первым слоем на дно ковша засыпали модификатор №9, сверху него, в качестве покровного слоя, засыпали модификатор №8.

3. Образец 015.110. Для внепечной обработки использовали только модификатор №8 (фракция 3 – 10 мм) – 5 кг. Модификатор засыпали на дно ковша.

При модифицировании наблюдается незначительный пироэффект. После заполнения ковша расплав в нем перемешивали стальной мешалкой. Покрывали флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

- 1) Химический состав – несоответствие по углероду и кремнию;
- 2) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;
- 3) Градиентная структура (меняется длина графитовых включений от периферии к центру) в образцах 015.108 и 015.109;
- 4) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела в образце 015.110.

Плавки от 15.09.22

А) Получение чугуна марки СЧМ (образцы 198.25.1, 198.25.2, 198.25.3, 198.25.4)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по одностадийной схеме для первого, второго и третьего ковша из плавки, оставшийся ковш по действующему техпроцессу:

Перед разливкой первого ковша (образец 198.25.1) на дно ковша засыпали послойно два модификатора №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 700 гр. + №9 (фракция 0,2 – 2,0 мм) – 100 гр. Модификаторы засыпали послойно: первым слоем на дно ковша засыпали модификатор №9, сверху него, в качестве покровного слоя, засыпали

модификатор №8. После заполнения ковша расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала;

Перед разливкой второго ковша (образец 198.25.2) на дно ковша засыпали один модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 800 гр. После заполнения ковша расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала;

Перед разливкой третьего ковша (образец 198.25.3) на дно ковша засыпали один модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 900 гр. После заполнения ковша расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала;

Последний ковш (образец 198.25.4) обработали по действующей в литейном цехе технологии.

Разливку производили максимально быстро; при заливке от каждого ковша отобрали по одной маслоте; отследили их при проведении металлографического анализа; итого получили 4 пробы для металлографии!

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76:

1) Химический состав – несоответствие по углероду и фосфору.

Б) Получение чугуна марки А-ХМ (образец 310.121).

Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовать одноэтапное модифицирование в ковше:

Ковш очистили, но не прогревали. Для внепечной обработки использовали смесь двух модификаторов №8 (фракция 3 – 10 мм) – 5 кг + №9 (фракция 0,5 – 6 мм) – 0,5 кг. Модификаторы засыпали послойно: первым слоем на дно ковша засыпали модификатор №9, сверху него, в качестве покровного слоя, засыпали модификатор №8. После заполнения ковша расплав в нем примешали стальной мешалкой. Покрыли флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

1) Химический состав – несоответствие по кремнию;

2) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;

3) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 27.09.22А) Получение чугуна марки СЧМ (образец 155.7)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по трехстадийной схеме. Использовали модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 800 гр.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора. На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи. На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи.

После заполнения ковша, расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала. Разливку производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76: не обнаружено.

Б) Получение чугуна марки А-ХМ (образец 015.132.3).

Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше:

Ковш очистили, но не прогревали. Для внепечной обработки использовали только один модификатор №8 (фракция 3 – 10 мм) – 5,5 кг. После заполнения ковша расплав в нем примешали стальной мешалкой. Покрыли флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

1) Металлическая матрица - наличие в составе металлической матрицы феррита;

2) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 04.10.22А) Получение чугуна марки СЧМ (образец 198.31)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по двухстадийной схеме для всех ковшей из плавки по следующей технологии: на первой стадии на дно ковша засыпали модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 400 гр. На второй стадии тот-же модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 300 гр. вводили на струю расплава при сливе из печи. После заполнения ковша, расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала. Разливку производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76:

1) Химический состав по кремнию и углероду находится на границах допустимых отклонений;

2) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела или на нижней его границе.

Б) Получение чугуна марки А-ХМ (образец 310.140 (015.1.101)).

Для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше:

Ковш очистили, но не прогревали. Для внепечной обработки использовали смесь модификаторов №6 (фракция 3 – 10 мм) – 2,5 кг + №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 2,5 кг. Смесь модификаторов засыпали на дно ковша. После заполнения ковша расплав в нем примешали стальной мешалкой. Покрыли флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

1) Металлическая матрица - наличие в составе металлической матрицы феррита;

2) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 31.10.22

Получение чугуна марки СЧМ (образец 210.26)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по трехстадийной схеме. Использовали модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 700.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора. На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи. На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи.

После заполнения ковша, расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала. Разливку производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76: не обнаружено.

Плавки от 01.11.22

Получение чугуна марки СЧМ (образец 198.34)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по трехстадийной схеме. Использовали модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 700 гр.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора. На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи. На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи.

После заполнения ковша, расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала. Разливку производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76: не обнаружено.

Плавки от 19.01.23

Получение чугуна марки А-ХМ (образцы 310.11, 310.12).

Первая плавка (образец 310.11): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше:

Ковш очистили, но не прогревали. Для внепечной обработки использовали модификатор №8 (фракция 3 – 10 мм) – 5,5 кг. После заполнения ковша расплав в нем примешали стальной мешалкой. Покрыли флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Вторая плавка (образец 310.12): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше. Для внепечной обработки использовали модификатор №7 (фракция 3 – 10 мм) – 4,5 кг. После заполнения ковша расплав в нем примешали стальной мешалкой. Покрыли флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

- 1) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;
- 2) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 16.01.23

Получение чугуна марки А-ХМ (образцы 318.4 и 318.7).

Первая плавка (образец 318.4): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовать одноэтапное модифицирование в ковше:

Для внепечной обработки использовали модификатор №8 (фракция 3 – 10 мм) – 5,5 кг. После заполнения ковша расплав в нем примешали стальной мешалкой. Покрыли флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Вторая плавка: для обработки расплава чугуна А-ХМ использовать одноэтапное модифицирование в ковше:

Для внепечной обработки использовать только один модификатор №7 (новый, экспериментальный модификатор) (фракция 3 – 10 мм) – 4,5 кг. После заполнения ковша расплав в нем примешать стальной мешалкой. Покрыть флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производить максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

1) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;

2) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 13.02.23

Получение чугуна марки СЧМ (образцы 198.15, 198.16)

Модифицирование чугуна марки СЧМ проводили по двухстадийной схеме для всех ковшей из плавки по следующей технологии: на первой стадии на дно ковша засыпали модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 400 гр. На второй стадии тот-же модификатор №8 (фракция 0,5 – 3,0 мм) – 300 гр. вводили на струю расплава при сливе из печи. После заполнения ковша, расплав примешали стальной мешалкой и сняли шлак с зеркала. Разливку производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТТМ 39-76: не обнаружено.

Плавки от 05.03.23.

Первая плавка (образец 310.27): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше.

Для внепечной обработки использовали модификатор №7 (фракция 3 – 10 мм). Перед разливкой на дно ковша засыпали 3 кг модификатора, а еще 2 кг (в пластиковом пакете) ввели под струю (в момент, когда ковш заполнился примерно на половину). После заполнения ковша расплав в нем примешали стальной мешалкой.

Покрыли флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Вторая плавка (образец 310.28): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовали одноэтапное модифицирование в ковше. Для внепечной обработки использовали модификатор №7 (фракция 3 – 10 мм) – 3 кг на дно ковша. После заполнения ковша расплав в нем примешали стальной мешалкой. Покрыли флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производили максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

1) Металлическая матрица - структурно-свободный цементит в составе фосфидной эвтектики ФЭ5;

2) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела.

Плавки от 04.04.23

Первая плавка (образец 23): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовать трехстадийное модифицирование:

Для внепечной обработки использовать только один №8 (фракция 3 – 10 мм) – 3,5 кг.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора. На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи. На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи.

После заполнения ковша расплав в нем примешать стальной мешалкой. Покрыть флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производить максимально быстро.

Вторая плавка (образец 24): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовать трехстадийное модифицирование:

Для внепечной обработки использовать только один модификатор №8 (фракция 3 – 10 мм) – 4 кг.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора. На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи

1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи. На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи.

После заполнения ковша расплав в нем примешать стальной мешалкой. Покрыть флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производить максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008: не обнаружено

Плавки от 24.04.23

Первая плавка (образец 40): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовать трехстадийное модифицирование: для внепечной обработки использовать только один №8 (фракция 3 – 10 мм) – 4,5 кг.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора. На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи. На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи.

После заполнения ковша расплав в нем примешать стальной мешалкой. Покрыть флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производить максимально быстро.

Вторая плавка (образец 41): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовать трехстадийное модифицирование: для внепечной обработки использовать только один модификатор №8 (фракция 3 – 10 мм) – 4 кг.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора. На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи. На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи.

После заполнения ковша расплав в нем примешать стальной мешалкой. Покрыть флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производить максимально быстро.

Третья плавка (образец 42): для обработки расплава чугуна А-ХМ использовать трехстадийное модифицирование: для внепечной обработки использовать только один модификатор №8 (фракция 3 – 10 мм) – 3,5 кг.

На 1 стадии на дно ковша засыпали 1/3 порции модификатора. На 2 стадии на заключительном этапе плавки за 2 – 3 мин до отключения индукционной печи 1/3 объема модификатора добавляется на зеркало расплава в печи. На 3 стадии 1/3 порции модификатора вводят на струю расплава при сливе из печи.

После заполнения ковша расплав в нем примешать стальной мешалкой. Покрывать флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производить максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008:

- 1) Химический состав – повышенное содержание кремния или на его верхней границе;
- 2) Металлическая матрица – наличие феррита в образце №41;
- 3) Механические свойства – твердость ниже допустимого предела или на нижней его границе.

Плавки от 01.06.23 (образцы 31; 32; 33).

Модифицирование чугуна марки А-ХМ проводить по следующей технологии: модификатор №8 (фракция 3 – 10 мм) – 3,5 кг загрузить на дно ковша. После заполнения ковша расплав в нем примешать стальной мешалкой. Покрывать флюсом зеркало металла в ковше. Разливку из ковша производить максимально быстро.

Несоответствия полученных образцов согласно ТИ 78.008: не обнаружено.

Приложение 6

Полученные данные измерения твердости и микроструктурных исследований в программах ImageJ и Excel для чугунов марок СЧМ и А-ХМ

№ А-ХМ	Форма	Длина, мкм	Рас-пред	Кол-во, %	НВ	№ СЧМ	Форма	Длина, мкм	Рас-пред	Кол-во, %	НВ
ОП.06.1	1	278	1	22,3	201	180.2.1	1	61	9	13,8	242
ОП.06.2	1	267	1	22,5	212	180.2.2	1	74	9	13,5	231
ОП.06.3	1	182	1	19,7	225	180.3.2	1	48	9	14,1	252
06.ОП.1	1	181	1	19,5	239	180.1	1	51	9	14,7	249
06.ОП.2	1	196	1	19,7	235	180.2	1	36	6	11,9	281
015.11.41	1	239	6	22	204	198.47.1	1	118	9	16,8	215
015.11.ОП	1	251	1	21	218	198.47.2	1	81	6	18	246
015.ОП	1	275	1	20,3	209	198.9	1	65	6	12,7	250
015.108	1	146	6	25,8	249	207.1.1	1	61	3	13,7	252
015.109	1	222	6	26,3	235	207.1.2	1	43	6	17,1	259
015.110	1	176	6	28,6	222	207.1.3	1	61	9	17,5	254
310.121	1	250	7	31,4	219	207.6	1	72	6	21	234
015.132.3	1	260	1	21,8	219	207.22.1	2	71	3	26,4	243
015.1.101	1	198	1	25,4	224	207.22.2	2	43	3	30,4	260
310.11	1	219	1	17,2	198	207.22.3	2	45	3	26,1	260
310.12	1	165	1	22,6	216	207.22.4	2	133	3	24,8	223
318.4	1	282	1	17,8	208	198.25.1	2	64	6	12,6	252
318.7	1	158	1	26,9	235	198.25.2	2	63	6	14,4	253
310.27	1	220	1	33,4	233	198.25.3	2	53	6	19,9	259
310.28	1	234	1	29,2	230	198.25.4	2	56	6	16,3	255
310.23	1	159	1	36,9	245	155.7	1	38	6	14,9	265
310.24	1	123	1	37,6	252	198.31	1	99	6	15	238
310.31	1	119	1	47,7	265	210.26	2	48	6	15	252
310.32	1	160	1	48,9	245	198.34	1	66	6	15,2	246
310.33	1	157	1	48,4	247	198.15	1	101	9	17,1	222
310.40	1	221	1	37,1	233	198.16	1	88	7	14,6	233
310.41	1	244	1	37,8	225	207.2	1	59	6	16,9	248
310.42	1	168	1	35,8	244	207.3	1	61	9	13,4	237
015.41.15	1	253	1	24,5	219	207.22	1	57	9	16,1	254
015.37.11	1	377	1	22,5	181						
015.29.1	1	346	1	18,9	188						
015.28.1	1	287	1	23,3	201						
061.14.П	1	279	1	19,8	204						

Акт внедрения технологии трехстадийного модифицирования серого низкосернистого чугуна марки СЧМ

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

АО «КЗПК»

Шашуров С.В.

 АО «КЗПК»



АКТ

о внедрении результатов научно-квалификационной работы

выполненной Сазоновым Вадимом Олеговичем
по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

Комиссия в составе:




председатель: главный инженер – Толочко В.В.,
члены комиссии: начальник Цлит. Лелетко В.И., инженер-технолог Цлит. Ильютенко Е.М., составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Исследование влияния состава модификатора на структурообразование и механические свойства серых чугунов, используемых при производстве поршневых колец», использованы на АО «Клиновский завод поршневых колец» в технологии трехстадийного модифицирования при производстве маслотноных заготовок поршневых колец из серого чугуна марки СЧМ ТТМ 39-76.

Внедрение (использование) осуществлялось в период с января 2023 по декабрь 2024 г. и привели к следующим результатам: повышению твердости на 11-17% до 252-270 НВ, прочности и упругости на 8%, уменьшению брака на 20%.

Экономический эффект от внедрения технологии трехстадийного модифицирования на период с января 2023 по декабрь 2024 г. составил 1128000 руб.

Председатель комиссии

Члены комиссии

 1 Толочко В.В.
 1 Лелетко В.И.
 1 Ильютенко Е.М.

Акт внедрения технологии трехстадийного модифицирования серого низкосернистого чугуна марки А-ХМ

 АО «КЗПК»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

АО «КЗПК»

Шашуро С.В.

 Шашуро С.В.
« 16 » май 2025г.

АКТ

о внедрении результатов научно-квалификационной работы

выполненной Сазоновым Вадимом Олеговичем
по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

Комиссия в составе:

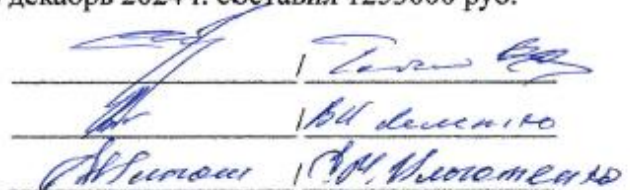
председатель: главный инженер – Толочко В.В.,
члены комиссии: начальник Цлит. Лелетко В.И., инженер-технолог Цлит. Ильютенко Е.М., составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Исследование влияния состава модификатора на структурообразование и механические свойства серых чугунов, используемых при производстве поршневых колец», использованы на АО «Клинцовский завод поршневых колец» в технологии трехстадийного модифицирования при производстве маслотнох заготовок поршневых колец из серого чугуна марки АХМ ТИ 78.008.

Внедрение (использование) осуществлялось в период с января 2023 по декабрь 2024 г. и привели к следующим результатам: повышению твердости на 20-24% до 252-265НВ, прочности и упругости на 10-12%, уменьшению брака на 25%.

Экономический эффект от внедрения технологии трехстадийного модифицирования на период с января 2023 по декабрь 2024 г. составил 1253000 руб.

Председатель комиссии

Члены комиссии



Патент на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2822907

**Комплексный модификатор для графитизированных
антифрикционных чугунов**

Патентообладатель: *Сазонов Вадим Олегович (RU)*

Авторы: *Сазонов Вадим Олегович (RU), Макаренко
Константин Васильевич (RU)*

Заявка № **2023135497**
Приоритет изобретения **27 декабря 2023 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **16 июля 2024 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **27 декабря 2043 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности
Ю.С. Зубов

