

УДК 669.162.275:669.111.2

В. Л. Найдек, И. Г. Неижко, В. П. Гаврилюк

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ШАРОВИДНЫЙ ГРАФИТ В ЧУГУНАХ

Приведены основные положения теории формообразования графитных включений при кристаллизации чугунов. Формообразование графита определяется двумя взаимозависящими факторами: межфазной энергией и действием поверхностно-активных элементов. Шаровидный графит кристаллизуется в результате очищения чугунов от поверхностно-активных элементов и их нейтрализации (сера, кислород и др.). В настоящее время эта теория признана большинством специалистов по графитизированным чугунам.

Ключевые слова: чугун, высокопрочный чугун, графит, шаровидный графит, графитизация, кристаллизация, поверхностное натяжение, межфазная энергия, смачиваемость.

Наведено основні положення теорії формоутворення графітних включень при кристалізації чавунів. Формоутворення графіта визначається двома взаємозалежними факторами: міжфазною енергією та дією поверхнево-активних елементів. Кулястий графіт кристалізується в результаті очищення чавунів от поверхнево-активних елементів і їх нейтралізації (сірка, кисень та ін.). В наш час ця теорія прийнята більшістю спеціалістів по графітізованим чавунам.

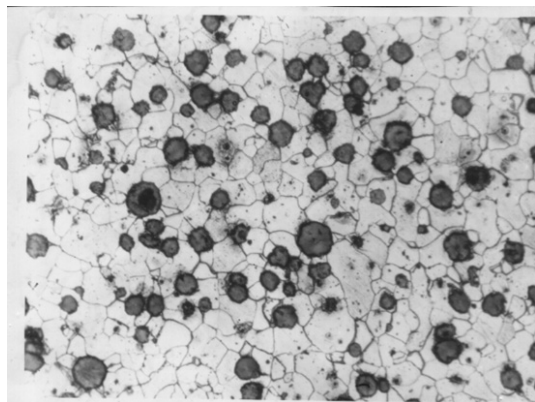
Ключові слова: чавун, високоміцний чавун, графіт, кулястий графіт, графітізація, кристалізація, поверхневе натягування, міжфазна енергія, змочуваність.

The basic positions of the theory for graphite inclusions formation during the cast irons crystallization are shown. The graphite formation is determined by two mutually dependent factors such as phase-boundary energy and surface-active elements action. The spheroidal graphite is crystallised as a result of cast iron refining from surface-active elements ant their neutralization (sulfur, oxygen and so on). Now this theory is adjudged by the most of experts in graphitized cast irons.

Keywords: cast iron, high-strength cast iron, graphite, spheroidal graphite, graphitization, crystallization, surface tension, phase-boundary energy, wettability.

Введение

В конце сороковых годов прошлого столетия производителям чугунолитейного производства стало известно [1-3] о возможности получения чугунов с шаровидным графитом, высокопрочных чугунов, поэтому во многих странах мира начались интенсивные работы по освоению и усовершенствованию технологии получения этого чугуна. Одновременно исследователи поставили перед собой задачу выяснить причины роста графитных включений шаровидной формы (рис. 1). Возможность производства чугунов с шаровидным графитом многие оценивают как огромней-



а



б

Рис. 1. Микроструктура ферритного чугуна с шаровидным графитом (а); внутреннее строение включения шаровидного графита (б)

углерода в формировании разнообразных кристаллических структур обуславливают и исключительную трудность в решении задач о формообразовании графитных включений в технических чугунах.

Анализ гипотез кристаллизации шаровидного графита

Обзор гипотез формообразования графита, опубликованный в 1957 г. [4], и их кри- тический анализ сыграли большую роль в выборе более обоснованных направлений поиска причин кристаллизации в чугунах графита шаровидной формы.

Некоторые из предложенных причин кристаллизации шаровидного графита (газовые пузырьки, природа неметаллических включений, которые служат зародышами, переохлаждение чугуна, роль оболочек примесных элементов вокруг графитных образований, равномерной диффузии вакансий и некоторые другие) в настоящее время крайне редко используются при анализах формообразования включений графита как необоснованные и противоречащие экспериментальным данным.

В начале 60-х годов прошлого столетия уже было известно [2, 5-11 и др.], что в чистых от примесей и поверхностно-активных элементов железокремнийуглеродистых и никельуглеродистых сплавов может кристаллизоваться графит компактной и шаровидной форм. Но многие исследователи считали, что экспериментальные доказательства кристаллизации графита шаровидной формы в чистых железокремнийуглеродистых и никельуглеродистых сплавах являются не убедительными и не доказанными. Модифицированный чугун кроме кремния и углерода и нескольких легирующих элементов всегда будет содержать модифицирующий элемент, остатки поверхностно-активных элементов (серу и кислород) и ряда других примесей. Такой чугун не является аналогом чистого сплава, и условия кристаллизации графита в

шее достижение в материаловедении двадцатого столетия. По высокопрочному чугуно проводили конференции и семинары, ежегодно публиковали сотни статей, издавали сборники работ. И центральным научным вопросом в этих работах было формообразование графитных включений. Кристаллографы, исследующие кристаллы, их рост, строение и формирование внешней формы (габитус), по-видимому, не смогли оказать профессиональной помощи литейщикам и металловедам в решении этого вопроса.

Углерод существует в природе в виде алмазов, сажи и графита. В последние годы разработаны новые материалы с оригинальными свойствами. В сплавах железа (в отличие от других легирующих элементов) углерод дал возможность разработать сотни новых марок сталей и чугунов, а систему железоуглерод оформить двумя структурными диаграммами равновесия. Графитные образования в железоуглеродистых сплавах в отличие от кристаллов других элементов являются поликристаллическими, а их шаровидная форма огранена только одной гранью (базисной): для других элементов такая огранка физически невозможна. Широкие возможности

нем не могут быть такими же, как и в чистом сплаве. Исследователи продолжали разрабатывать свои оригинальные гипотезы роста шаровидного графита и объяснять, как процессы модифицирования превращают форму графита из естественной пластинчатой в шаровидную. При этом не учитывали, что сравнивается форма кристалла графита с формой поликристаллического образования, какими являются графитные включения шаровидной формы.

Во многих гипотезах механизма сфероидизации графитных включений [7, 12, 13 и другие] в качестве одного из основных условий (и требований) кристаллизации шаровидного графита определяют необходимость переохлаждения сплава. Отметим, что степень переохлаждения измеряют разностью температур (ΔT) между равновесной температурой существования жидкой и кристаллической фаз (T_p) и температурой, при которой проходит кристаллизация (T_k), то есть $\Delta T = T_p - T_k$. Известно, что от величины ΔT существенно зависят форма и дисперсность кристаллизующихся фаз и, особенно, эвтектики. В графитизирующихся чугунах можно переохлаждением изменить и фазовый состав закристаллизованного чугуна: в структуре чугуна будет цементит, а не графит. Необходимо также отметить, что без переохлаждения, то есть без ΔT , кристаллизация не реализуется, она не проходит, это еще одно «свойство переохлаждения».

Если переохлаждение определяется как одно из необходимых условий, реализация которого способствует сфероидизации графитных включений, то этот параметр кристаллизации признается как управляемый. В работах [14-16] отмечалось, что только критические составы чугунов с поверхностно-активными элементами и модифицирующими (сфероидизирующими графит) являются «чувствительными» к скорости кристаллизации, переохлаждения, то есть в таких чугунах скоростью охлаждения (величиной теплоотвода) можно изменять форму кристаллизующихся включений графита. Этот факт доказывает, что пластинчатые формы графита являются результатом действия поверхностно-активных элементов, так как при их низкой концентрации и больших скоростях кристаллизации их действие нивелируется. В модифицированном чугуне, содержащем 0,04-0,05 % Mg и не содержащем демодифицирующих элементов (сурьма, теллур, мышьяк и другие), будет кристаллизоваться графит шаровидной формы как в десятикилограммовых, так и десятитонных отливках в песчано-глинистых формах.

Переохлаждение при кристаллизации эвтектики чугунов меньших отливок будет большим, чем в крупных. Величина его определяется уровнем теплоотвода в формы. А при сравнении графитизирующихся чугунов одинакового состава по углероду и легирующим элементам и кристаллизующихся в условиях одинакового теплоотвода, более низкую температуру кристаллизации эвтектики (переохлаждения) будет иметь чугун, в котором кристаллизуется шаровидный графит. Этот факт заложен в основу некоторых приборов, определяющих качество сфероидизирующего модифицирования.

Из вышесказанного следует, что степень переохлаждения зависит от формы кристаллизующегося графита и не является тем фактором, влиянием на который можно управлять формой графитных включений [14-16] в качественно модифицированных чугунах.

В работе [14] шаровидная форма графита рассматривалась как равновесная с минимальной поверхностной энергией, а пластинчатая – как аналог дендритной, образовавшейся под влиянием поверхностно-активных примесей. Такая постановка вопроса не находится в противоречии с некоторыми теоретическими соображениями, изложенными в работах [2, 5-11] и др.

В работе [14] в тезисной форме изложена взаимосвязь между внешней формой кристаллов и внутренним строением его кристаллической решетки, величиной поверхностного натяжения расплава и действием поверхностно-активных элементов, скоростью роста призматических и базисных граней кристалла графита и формой включений графита и химическим составом чугуна, скоростью кристаллизации



Рис. 2. Фрагменты наростов компактных образований графита на пластинчатом графите, перенесенном в кристаллизующийся расплав магниевого чугуна

(переохлаждения) и эффективностью влияния (нейтрализация действия) поверхностно-активных элементов в критических составах чугуна и др.

Метод обоснования гипотезы, используемый в работе [14], основан на сборе и анализе всех доступных фактов и их взаимосвязей. При этом методе доказательства (индуктивном) весь комплекс фактов, находящихся в согласии с гипотезой, является основой ее доказательства. При этом методе только один факт, находящийся в противоречии с гипотезой, опровергает ее. К факту, опровергающему гипотезу роста шаровидного графита в пузырьках паров магния, относится кристаллизация шаровидного графита в чугунах, кристаллизующихся под высоким давлением, когда пузырьков паров магния в расплаве чугуна не может быть. Гипотезу связи свойств зародыша графитного включения и его конечной формы опровергает факт изменения формы роста пластины графита, перенесенной в расплав, в которой кристаллизуется шаровидный графит (рис. 2).

Анализ выполненных работ по формообразованию графита в 50-е годы прошлого столетия показал, что наиболее эффективное направление поиска причин кристаллизации в чугунах графита шаровидной формы могут быть исследования по изучению межфазных границ, межфазной энергии, поверхностного натяжения расплава, межфазных границ, влияния поверхностно-активных элементов.

Специалисты по росту кристаллов (кристаллографы) установили, что незначительные примеси (менее 0,001 %) могут существенно влиять на форму растущих кристаллов. Эти данные подкрепляют гипотезы формообразования графитных включений, основанные на существенной роли поверхностно-активных элементов, учитывая особенность кристаллической структуры графита и его проявление как активного адсорбента (призматические грани), а также влияние их поверхностного натяжения железуглеродистых расплавов.

Межфазные границы и формообразование графитных включений

В анализе следует учитывать особенности механизма влияния границ раздела между кристаллизующейся фазой и жидкостью для случаев, когда кристаллизуется жидкость и из нее выделяется и кристаллизуется растворенное в ней вещество (элемент). В первом случае с большей скоростью будут расти те грани кристалла, в которых атомы имеют более сильные нескомпенсированные связи. При кристаллизации к этим граням более интенсивно переходят атомы из жидкости на кристалл. Эти же грани характеризуются более высокой межфазной энергией, в виде кристалла они будут выклиниваться, затем растущий кристалл будет ограняться медленно растущими гранями.

Во втором случае (кристаллизация растворенного вещества) более интенсивно будет проходить рост тех граней кристалла, у которых межфазная энергия будет меньшей. Она характеризует степень контакта между фазами, степень смоченности кристалла, энергетический барьер для перехода атомов из раствора на кристалл. В жидкости вокруг кристалла будет проходить диффузия растворенного элемента в сторону тех граней, где они с большей скоростью переходят на растущий кристалл и снижается их концентрация. Растущий кристалл и в этом случае будет ограняться медленно растущими гранями. Кристаллизация графита в железуглеродистом сплаве относится ко второму варианту.

Химические элементы, абсорбируясь в различной степени на поверхности раствора и различных гранях растущего кристалла, оказывают влияние на межфазную энергию, смачиваемость кристалла, на скорости роста разных граней кристалла.

Кристаллизация и структурообразование сплавов

На эти же свойства влияют и некоторые примеси, которые могут выделяться на границе раздела фаз, вступать в соединение с кристаллизующимся веществом. Среди химических элементов, влияющих на межфазную границу расплав-графит и форму кристалла графита в чугунах, необходимо выделить такие элементы, как кислород, сера, сурьма, висмут, олово, а при повышенных концентрациях (больше 0,2-0,5 %) и такие модифицирующие элементы, как магний и церий.

В работе [17] (как и в более ранних [5, 18]) экспериментально подтверждено влияние поверхностно-активных элементов на скорость роста призматических и базисных граней кристалла графита и на кристаллизацию включений шаровидного графита. В работах [16, 19, 27] был проведен анализ основных гипотез кристаллизации шаровидного графита, исходя из позиций, изложенных в работе [14].

Анализ роли межфазных границ в формообразовании графитных включений в чугунах позволил сделать следующие выводы:

- Если призматические грани кристалла графита смачиваются больше, чем базисные, форма графитных включений будет пластинчатая.
- Пластинчатая форма графитных включений может кристаллизоваться и в том случае, если базисные грани смочены больше, чем призматические, но пассивированы такими примесями, как висмут, мышьяк, сурьма и некоторые другие.
- Шаровидная форма графитных включений может кристаллизоваться только тогда, когда базисные грани кристалла графита смочены больше, чем призматические. Данное условие является необходимым, но не достаточным.

Отметим, что большей смачиваемости соответствуют меньшая межфазная энергия и меньший угол смачиваемости.

Внутреннее строение шаровидного графита

На рис. 1, б и 3 приведены типичные электронные микроструктуры внутреннего строения ионноотравленных включений шаровидного графита, на рис. 4 – компакт-

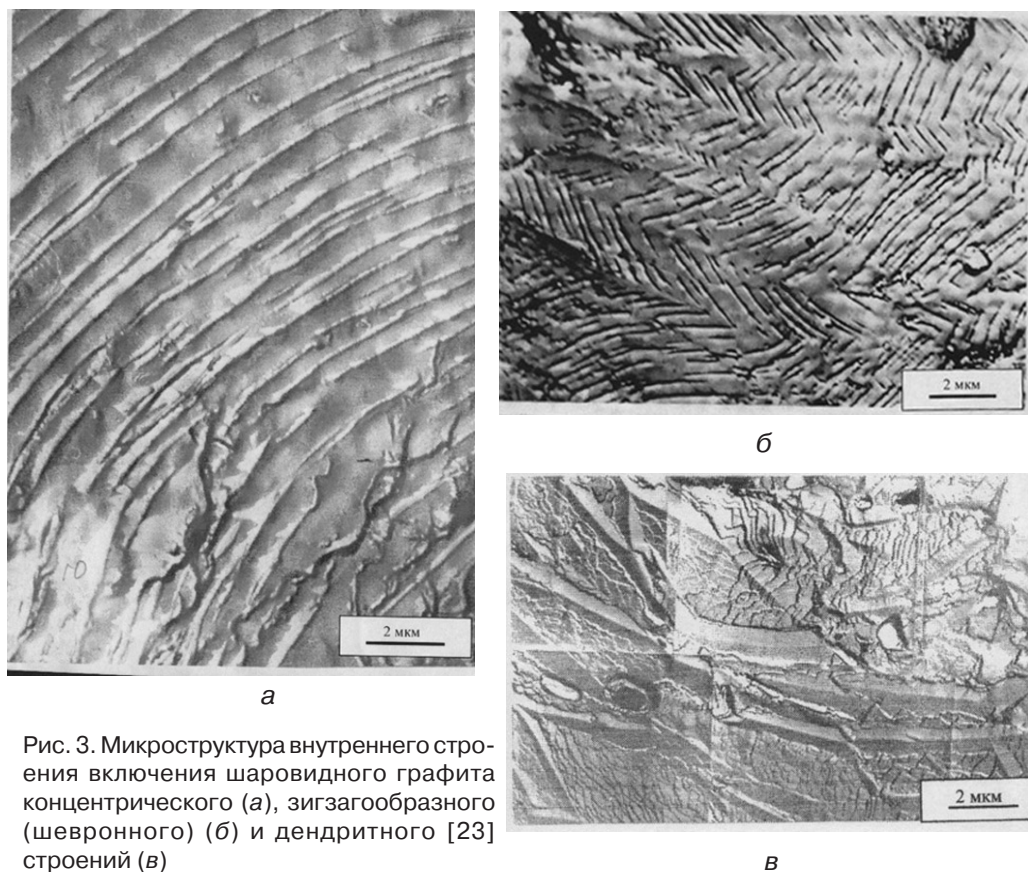


Рис. 3. Микроструктура внутреннего строения включения шаровидного графита концентрического (а), зигзагообразного (шевронного) (б) и дендритного [23] строений (в)

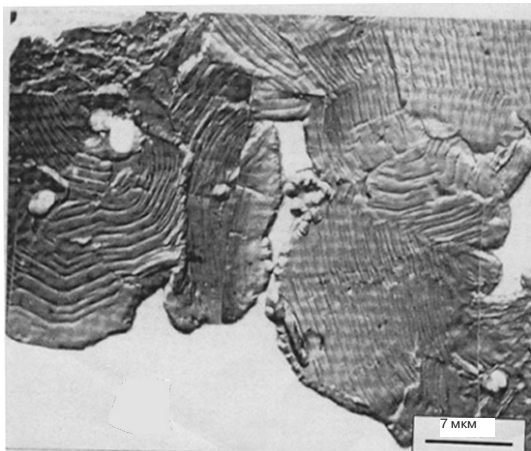


Рис. 4. Фрагмент микроструктуры внутреннего строения компактного включения графита в магниевом чугуने

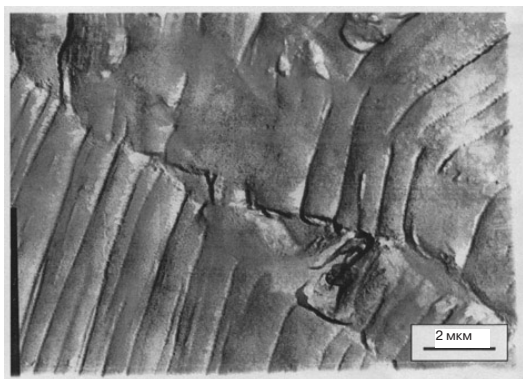


Рис. 5. Фрагмент внутреннего строения шаровидного графита с границей между пакетами слоев по призматическим граням

границы кристалла пластины со стороны призматической грани не всегда наблюдаются. Так, в структуре (рис. 3, б) коротких пластин четко выявлены границы базисных граней, тогда как по их концам (призматическим граням) такие границы не наблюдаются. Возможно, что такое положение базисных граней стало результатом деформаций при росте включений, приготовлении шлифа или в результате роста по нетипичному механизму.

Следует отметить кривизну базисных граней кристалла пластин (слоев), составляющих графитное включение. Это может быть результатом высокой концентрации винтовых дислокаций в пластинах. Растущая базисная грань кристаллов графита (пластин, слоя) в этих случаях не может быть идеально плоской.

Структура графитных включений не согласуется с секториальным строением шаровидных включений. Наружные слои графитного включения в процессе роста на определенном этапе в процессе накопления примесных атомов на гранях могут замедлять и останавливать свой рост. Близлежащие более толстые пластины могут при своем росте покрывать более тонкие соседние. Так, по-видимому, происходит перекрытие как пластин, наблюдаемых на ионноотравленных шлифах (рис. 3, а), так и на уровне субмикроразрешения винтовых дислокаций.

Выросшие шаровидные графитные включения часто имеют шишкообразную поверхность [4]. Величина этих выступов и их количество являются отражением кривизны и количества наружных пластин на поверхности графитных включений, покрытых

ных включений. Шаровидные включения, как и включения других форм, состоят из множества пластинчатых (или слоистых) образований. Пластины состоят из атомных плоскостей, образованных правильными шестиугольниками (гексагонами), которые аналогичны молекулам бензола. Количество атомных плоскостей в пластинчатых образованиях составляет от 1 до 5 тыс, длина пластин в крупных включениях – 50 мкм и более.

В некоторых графитных включениях шаровидной формы наблюдается зигзагообразное (рис. 3, б) и дендритное (рис. 3, в) строение [22]. Возможно, что на рисунок выявленной структуры влияют качество приготовления шлифа и глубина ионного травления. На рис. 3, в многие из линий являются сколами (ступенями) внутри пластин, образовавшимися при глубоком ионном травлении.

Вытравленные участки между пластинами (рис. 1, б; 3-5) вероятнее всего свидетельствуют о наличии там примесных элементов, упорядоченных между определенными базисными плоскостями. Возможно, что они переместились туда как в процессе роста этих пластин и последующего роста включений, так и при дальнейшем охлаждении.

В структуре, приведенной на рис. 5, вытравлены границы кристалла пластины (слоя) как со стороны базисной, так и призматической грани. В других структурах

дисперсным (неструктурированным) графитом, выделенным на включении при второй стадии графитизации.

Структуры (рис. 6) характерны росту графитных включений в заэвтектическом чугуна в расплаве с высокой концентрацией продуктов реакции модификаторов (магния) с серой и кислородом в верхних частях отливки (всплывший графит).

Широкие возможности атомов углерода формировать кристаллическое строение графита отражаются и на внутренней структуре графитных включений, состоящих из множества пластинчатых (слоистых) кристаллов и высокодисперсного (неструктурированного) графита в центральной и наружных частях включения. В работе [22] приведены структуры внутреннего строения графитных включений разнообразных форм в технических чугунах, выявленных ионным травлением.

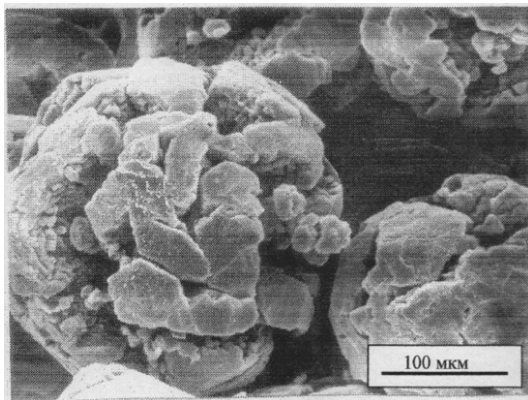
Зарождение и рост включений шаровидного графита

Согласно классической теории зарождения и роста новой фазы, повышение межфазной энергии обуславливает и повышение размеров критического зародыша новой фазы, а, следовательно, понижает вероятность его зарождения. Понижение температуры (переохлаждение) кристаллизации способствует увеличению энергии (теплоты) кристаллизации и уменьшению размера критического зародыша. Так как у чугунов, кристаллизующихся с ростом шаровидных включений графита, межфазная энергия расплав/графит больше, чем у чугунов с пластинчатым графитом, температура зарождения графитных включений шаровидной формы ниже, чем у чугунов с пластинчатым графитом.

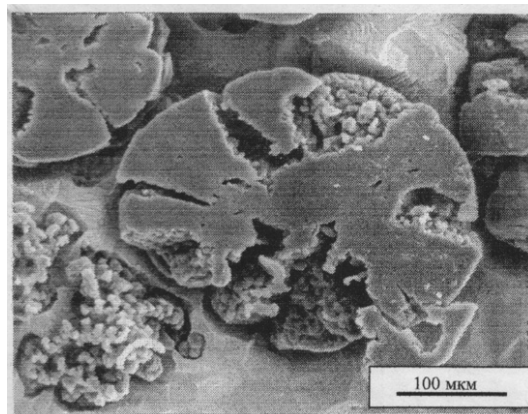
Расплав чугуна в зависимости от величины удельного теплоотвода (скорости охлаждения) и величины межфазной энергии расплав/графит может переохлаждаться до температуры, при которой кристаллизуются графит и аустенит; графит, цементит и аустенит; цементит и аустенит.

В чугунах, обработанных магнием, в отливках мелкого и среднего развеса, вероятность зарождения графитных включений низкая, и расплав охлаждается (переохлаждается) до температуры, при которой кристаллизуются две фазы: цементит и аустенит (ледебурит).

При графитизирующем модифицировании присадкой в расплав ферросплавов с высоким содержанием кремния и других элементов в процессе растворения присадок в расплаве возникают участки, пересыщенные по углероду при температурах модифицирования, в которых и зарождаются графитные включения. Эти графитные зародыши при гомогенизации расплава как неравновесные для данного конечного состава чугуна и его температуры могут раствориться, если расплав не охладится до температур кристаллизации графита (и аустенита) с этими зародышами.



а



б

Рис. 6. Формы сложных шарообразных графитных включений на вытравленной поверхности шлифа из массивной отливки магний-бариевого чугуна [23]: а – форма графитного включения, не тронутая шлифовкой и полировкой (РЭМ); б – тронутая шлифовкой и полировкой

Образовавшиеся после модифицирования зародыши графита при охлаждении способствуют дальнейшей эвтектической кристаллизации (графит + аустенит) без кристаллизации цемента.

Особенность роста включений шаровидного графита состоит в том, что из-за низкой вероятности зарождения графитных включений на его поверхности не образуются новые зародыши для его разветвления. Рост графитных включений проходит путем выделения атомов углерода из раствора по поверхности раздела графитного включения.

Рост кристалла перпендикулярно его грани возможен только с образованием новых атомных плоскостей, которые появляются на базисной грани растущего кристалла в результате роста винтовых дислокаций и других дефектов. Винтовые дислокации образуют ступеньки на грани кристалла и способствуют росту грани кристалла без зарождения новых атомных (базисных) плоскостей. При росте графитных кристаллов базисной плоскостью (утолщение пластин) ступеньки дислокаций являются призмными субмикроранями, то есть рост базисных граней кристалла графита проходит путем роста призмных субмикрораней.

Поэтому рисунки (схемы) кристаллической решетки графита с векторами скоростей роста базисных (v_b) и призмных граней (v_n) и их соотношение $v_b > v_n$ для шаровидного графита являются некорректными. Послойный рост включения шаровидного графита со скоростью v_b возможен только при скорости роста субмикрораней v_n при соотношении $v_n \gg v_b$. Так как внутренние слои графитных включений шаровидной формы замкнуты на себя, то значение v_b соответствует только радиальной скорости графитного включения.

Шаровидные включения графита зарождаются и растут в чугунах как в расплаве, так и аустените. Основная часть графитного включения растет в аустенитной оболочке или аустенитном дендрите. Наиболее выгодным является такое положение границ раздела графита, когда кристаллическая решетка наружных слоев графитного включения находится в контакте с аустенитом базисной гранью [20, 23]. При эвтектической кристаллизации аустенит покрывает базисные грани графита, выросшего до температур начала эвтектической кристаллизации. Условия зарождения аустенита на шаровидном включении графита менее выгодные по сравнению с зарождением аустенита на пластинчатом графите из-за различия в величинах базисных граней, площадок зарождения или контакта. Это отражается на температуре начала эвтектической кристаллизации.

Так как графитные включения шаровидной формы растут в основном внутри аустенита, в теории графитизации был поставлен вопрос о механизме отступления металлической основы перед растущим графитным включением: путем самодиффузии (диффузии вакансий) или в результате пластической деформации [24]. При температурах графитизации эти два механизма взаимозависимы. При отжиге шлифа из белого магниевого чугуна в вакууме было показано [20], что графитное включение (рис. 7) у поверхности шаровидной формы растет частично, раздвигая металл, из-за чего на полированной поверхности, покрытой графитом, образуется выступ. Из анализа соотношения величин графитного включения и выступа следует вывод о

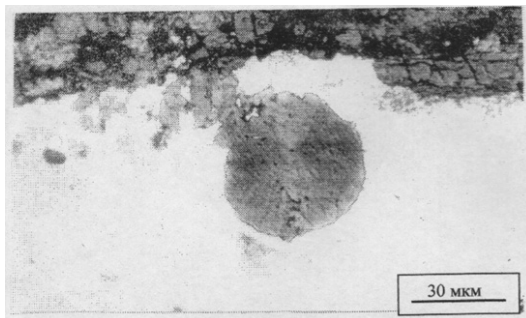


Рис. 7. Шаровидное включение графита, выросшее у поверхности микрошлифа при отжиге магниевого белого чугуна в вакууме

срабатывании обоих механизмов роста полости для графитного включения.

Рост графитных включений шаровидной формы в модифицированных чугунах обусловлен тем, что поверхностно-активные элементы (сера, кислород и некоторые примесные) нейтрализованы модифицирующим элементом (магнием, церием) и графитные включения растут в среде гомогенизированного аустенита. Вектор роста графитного включения направлен перпендикулярно его поверхности, ограниченной только базисными гранями.

Рост графитных включений ковкого чугуна (рис. 8) проходит в аустените с поверхностно-активными элементами, в условиях, когда и призматические грани могут контактировать с аустенитом. В этих условиях направление роста графитного включения не имеет такой единой (радиальной) направленности, как в чугуне, в котором поверхностно-активные элементы не проявляют своей активности. В этих условиях на направление роста графитного включения оказывают влияние и диффузионные процессы атомов железа [24].

В росте графитного включения (рис. 8) не реализуется принцип минимальности межфазной энергии в отношении графитного включения в целом, хотя на его отдельных субмикрочастках он не может быть нарушен.

Графитное включение ковкого чугуна ограничено как базисными, так и призматическими гранями. Чем ниже температура графитизирующего отжига, тем меньше призматических граней, тем более компактные включения ковкого чугуна. Результаты исследований и анализов в более полном объеме изложены в работе [25] и частично в [26].

Изложенные анализы причин роста графитных включений шаровидной формы основаны как на результатах наших исследований, так и известных результатах других авторов. В выполненных анализах учтены работы кристаллографов о росте кристаллов, роли поверхностно-активных элементов, межфазных границ, данные о кристаллическом строении графита, влиянии скорости кристаллизации и др.

Существенный вклад в наши представления о механизме роста включений шаровидного графита внесли экспериментальные данные по поверхностному натяжению расплава, межфазному расплав/графит на базисных и призматических гранях, по определению содержания поверхностно-активных и модифицирующих элементов в чугуне и на межфазовых границах, данные металлографического анализа, включая электронную микроскопию и др.

Установлено, что шаровидный графит как поликристаллическое образование растет в условиях, когда на границе с расплавом или аустенитом в наиболее термодинамически выгодных условиях появляются базисные грани кристаллической решетки графита, а рост призматических граней затруднен. Поликристаллическость графитных включений обеспечивает возможность поликристаллическому образованию ограничиться только одной гранью кристалла – базисной.

Более глубокая информация о росте графитных включений шаровидной формы может быть получена при последующем исследовании как внутреннего строения графитных включений, так и межфазных границ аустенит/графит, содержания поверхностно-активных, примесных и модифицирующих элементов с использованием новейшего лабораторного оборудования, возможности оборудования, возможности модифицирующих элементов прямого влияния на развитие дислокационной структуры на базисных гранях и др.

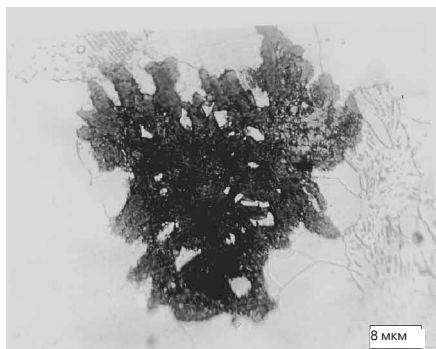


Рис. 8. Графитное включение ковкого чугуна в плоскости сечения микрошлифа



Список литературы

1. Информация о Британском патенте № 645852 от 22.06.1946 // Foundry Trade J. – 1946. – Vol. 80, № 1583.
2. *Morrogh H., Williams W. J.* Graphite Formation in Cast Iron and Nicel-carbon and Cobalt-carbon J // Iron and Steel Inst. – 1947. – № 155. – P. 321-371.
3. *Morrogh H., Williams W. J.* The Prodaction of Nodular Grafite Structures in Cast iron // J. Iron and Steel Inst. – 1948. – № 159. – P. 306-322.
4. *Ващенко К. И., Софрони Л.* Магниевый чугуи. – Киев: Машгиз, 1957. – 454 с.
5. *Buttner F. H., Taylor H. F., Wulff J.* Graphite Nodules... // American Foundryman. – 1951. – № 10. – P. 49-50.
6. *Keverian J., Taylor H., Wulff J.* Experiments on Spherulite Formation in Cast Iron // American Foundryman. – 1953. – Vol. 23. – P. 85-91.
7. *Minkoff I.* Factors Affecting Growth of Spheroidal Graphit // Modern Casting. – 1961. – Vol. 41. – P. 66.
8. *Loper C.R., Heine R.W.* The Solidification of Cast Iron with Spheroidal Graphite // Transactions of the American Society for Metals. – 1963. – Vol. 56. – P. 135.
9. *Herfurth K.* Einfluss von Store Lementen und Seltenen Erden auf die Kugelgraphit Bildungin Grau Erstarrenden Gusseisen // Giessereitechnik. – 1964. – № 11. – S. 371-374.
10. *Болотов И. Е., Сырейщиков В. Н., Гутерман С. Г.* О механизме формирования шаровидного графита в чугуне // Физика металлов и металловедение. – 1957. – № 4.
11. *Сидоренко Р. А., Царевский Б. В.* // Физика металлов и металловедение. – 1960. – Т. 10, вып. 6.
12. *Lux B.* Zur Theorie der Bildung von Kugelgraphit im Gubeisen // Giesserei – Forschung. – 1970. – Jahrgang Heft 2. – S. 65-80; Heft 4. – S. 161-178.
13. *Minkoff I., Lux B.* // Nature. – 1970. – № 5232. – S. 540-542.
14. *Неижко И. Г.* К вопросу образования форм графита в Fe-Si-C сплавах // Литейн. пр-во. – 1963. – № 12. – С. 30-32.
15. *Неижко И. Г.* Влияние переохладения на кристаллизацию чугуна с шаровидным графитом // Новое в литейном производстве. – Киев: Ин-т техн. информации, 1964. – С. 44-48.
16. *Неижко И. Г.* О роли межфазных границ в формообразовании графита в чугунах // Новое в металлографии чугуна. – Киев: Ин-т пробл. литья АН УССР, 1981. – С. 11-26.
17. *VcSwain R. H., Bates C. E.* Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron // Genb Schweiz, 1974. – P. 423-442.
18. *Marincek B.* // Giesserei. – 1953. – Vol. 40. – P. 633; – 1953. – Vol. 41. – P. 313. –1954. – Vol. 42; – 1955. – P. 121.
19. *Неижко И. Г.* О теориях образования шаровидного графита в чугуне // Кристаллизация, структурообразование и свойства модифицированного чугуна. – Киев: Ин-т пробл. литья АН УССР, 1982. – С. 3-14.
20. *Неижко И. Г.* Графитизация и свойства чугуна. – Киев: Наук. думка, 1989. – 208 с.
21. *Неижко И. Г.* К теории образования шаровидного графита в чугунах // Процессы литья. – 1994. – № 4. – С. 25-38.
22. *Захарченко Э. В., Шевченко Ю. Н., Горенко В. Г.* Отливки из чугуна с шаровидным графитом. – Киев: Наук. думка, 1986. – 248 с.
23. *Неижко И. Г.* Внутреннее строение графита и металлической основы чугуна // Машиностроение. Литейн. пр-во. – 1964. - № 2. – С. 25-26.
24. *Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н.* Основы металлографии чугуна. – М.: Металлургия, 1969. – 414 с.

Поступила 31.05.2012