## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ

УДК: 669.715: 546.821: 546.27: 669.112

**В. И. Белик,** канд.техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: belikvi@ukr.net

**А. Г. Пригунова,** д-р техн. наук, зав. отделом, e-mail: adel\_nayka@ukr.net

**В.М. Дука,** мл. науч. сотр., e-mail: super.vitaluga@ukr.net

A. И. Семенченко, канд. техн. наук, e-mail: onmlptima@ukr.net

**Т. Г. Цир,** мл. науч. сотр., e-mail: jknd-t@ukr.net

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ БЫСТРООХЛАЖДЕННОЙ ЛИГАТУРЫ ALTI5 В УСЛОВИЯХ ПРЯМОГО ТЕРМИЧЕСКОГО МЕТОДА РЕОЛИТЬЯ

Исследована эффективность быстроохлажденной лигатуры AITi5 в условиях прямого термического метода (DTM) при получении заготовок для реолитья из сплава АК7ч. Установлено, что модифицирование расплава лигатурами AITi5B1в виде прутка и быстроохлажденной лигатурой AITi51расширяет температурный диапазон получения глобулярной структуры, причем эффективность лигатуры AITi5 выше за счет более дисперсных интерметаллидов, выполняющих роль центров кристаллизации.

**Ключевые слова:** глобулярная структура, DTM, сплав АК7ч, модифицирование, быстроохлажденная лигатура, AITi5B, AITi5B1.

Досліджено ефективність швидкоохолодженої лігатури AITi5 в умовах прямого термічного методу (DTM) при отриманні заготовок для реолиття зі сплаву АК7ч. Встановлено, що модифікування розплаву лігатурами AITi5B1 у вигляді прутка і швидкоохолодженою лігатурою AITi5 розширює температурний діапазон отримання глобулярної структури, причому лігатура AI5Ti ефективніша за рахунок більш дисперсних інтерметалідів, що виконують функцію центрів кристалізації.

**Ключові слова:** глобулярна структура, DTM, сплав АК7ч, модифікування, швидкоохолоджена лігатура, AITi5B, AITi5B1.

To obtain ingots for rheocasting process from AK74 alloy using DTM technology, the efficiency of the AlTi5 master alloy obtained by the rapid cooling method is studied. It has been established that modifying the melt by AlTi5B1 master alloy as a rod and AlTi5 master alloy obtained by the rapid cooling method extends the temperature range for obtaining a globular structure. The efficiency of the AlTi5 master alloy is higher due to the more dispersed intermetallides that perform the function of the crystallization centers.

**Keywords**: globular structure, DTM, AK74 alloy, modification, master alloy obtained by the rapid cooling method, AITi5B, AITi5B1.

ľ	П	ринято считать, что лигатуры, содержащие титан и бор, являются эффективным
		зерноизмельчающим средством для деформируемых сплавов и алюминия [1].

Центрами кристаллизации твердого раствора алюминия ( $\alpha$ -фазы) при этом являются тугоплавкие интерметаллиды. Известны работы [2, 3], в которых исследована возможность использования таких лигатур для модифицирования силуминов, в частности сплавов АК7, АК7М2. Анализ модифицирующей способности лигатур с титаном и бором показал [2], что наибольшее влияние на макроструктуру сплава АК7 имеет лигатура АІВ4. Введение ее в расплав уменьшает средний размер зерна с 880 до 140 мкм, в то время как лигатуры АІТі5В1 и АІТі5С0,15 уменьшают зерно только до 350 и 400 мкм, соответственно. Эти тройные лигатуры более эффективны [2], чем титановая лигатура АІТі6: она уменьшает зерно сплава только до 700 мкм, что объясняется «способностью боридных частиц быть подложками для зарождения кристаллов твердой фазы, в то время как после растворения частиц фазы АІ $_3$ Ті, которые перешли в расплав из лигатуры АІТі6, никаких новых зародышеобразующих частиц в металле не создается», откуда сделан вывод о малой эффективности титана (в составе лигатуры АІТі6) как фактора измельчения структуры в сплаве АК7.

Общеизвестно, что, кроме состава, не менее важным фактором, влияющим на уровень эффективности лигатуры, являются особенности технологии ее изготовления. Прежде всего, это касается скорости охлаждения, от которой в значительной мере зависит степень дисперсности структурных составляющих. В частности, в [3] показана перспективность метода получения лигатур закалкой из жидкого состояния для повышения механических свойств сплава АК7М2. Лигатуры получали в виде пластинок толщиной от 0,3 до 0,5 мм путем переплава лигатур промышленного производства с последующей закалкой из жидкого состояния на вращающемся медном диске, скорость охлаждения на котором составляла от  $10^5$  до  $10^6$  °C/c. Отмечено повышение кратковременной прочности  $\sigma_{\rm B}$  сплава АК7М2 до 240 МПа (примерно на 9 %) – при использовании лигатуры АІТі20, и до 230 МПа (примерно на 7 %) – при использовании лигатуры АІТі5 по сравнению со сплавами, модифицированными лигатурой того же состава, но отлитых в виде пластин толщиной 20 и 6 мм при охлаждении со скоростями от 40 до 50 °C/c и от 10 до  $10^2$  °C/c (лигатуры вводили в количестве 0,5 %).

Аналогичный характер изменения механических свойств наблюдается при сопоставлении эффективности модифицирования сплава AK7M2 лигатурой AITi5B в виде прутка (производство «Affilips Master Alloys», Бельгия и «Aliastur-SA», Испания) и мелкокристаллической лигатурой в виде пластинок толщиной от 0,3 до 0,5 мм, полученной закалкой из жидкого состояния. Установлено [3], что использование быстроохлажденной лигатуры AITi5B ( $V_{\rm oxn} \ge 10^5\,{}^{\rm 0}{\rm C/c}$ ) по сравнению с модифицированием этого же сплава лигатурой в форме деформированного прутка повышает предел прочности на разрыв сплава AK7M2 на  $10-12\,\%$  (до  $235\,{\rm M}\Pi{\rm a}$ ), а относительное удлинение – на  $28-30\,\%$ .

Повышение эффективности модифицирования лигатурами, полученными закалкой из жидкого состояния, объясняется [3] измельчением интерметаллидных фаз при увеличении скорости их охлаждения, что, в свою очередь, приводит к уменьшению величины зерна в металле. Так, в лигатурах AlTi5 и AlTi20 размер частиц итерметаллидной фазы  $TiAl_3$  уменьшается в 20 раз и достигает минимального значения 5 мкм, а количество этих частиц в лигатурах AlTi5 и AlTi20 увеличивается в 13 и 20 раз, соответственно.

При получении лигатуры AlTi5B1 в форме прутка скорость охлаждения составляет от 150 до 200  $^{\circ}$ C/c, а ее увеличение до ≥  $10^{5}$   $^{\circ}$ C/c при закалке из жидкого состояния привело к уменьшению размера интерметаллидных фаз TiB $_2$  и (Al,Ti)B $_2$  от 20 до 30 раз, при росте их количества в 40 раз по сравнению с объемной долей интерметаллидных фаз в прутках диаметром 9,5 мм. Следовательно, измельчение интерметаллидов, которое имеет место при получении прутка волочением, то есть под действием пластической деформации, является менее эффективным фактором влияния на модифицирующую способность лигатуры, чем формирование мелкокристаллических фаз при высокоскоростном охлаждении из жидкого состояния.

Использование такого мелкокристаллического модификатора, охлажденного со

скоростью от  $10^5$  до  $10^6$  °C/с, приводит к поступлению в расплав большого количества готовых центров кристаллизации  $\alpha$ -Al фазы, что составляет основную причину измельчения макроструктуры литейных сплавов, значительного повышения их механических свойств. Однако надо отметить, что далеко не все тугоплавкие частицы, введенные в расплав с лигатурой, играют активную роль в процессе кристаллизации. Так, по данным [3] описанное выше повышение свойств сплава AK7M2 при замене прутковой лигатуры на лигатуру, полученную закалкой из жидкого состояния, достигнуто за счет уменьшения среднего размера зерна сплава в 1,5 раза при увеличении количества зерен всего в 1,6 раза, тогда как количество частиц интерметаллидов в лигатуре при этом увеличилось в 40 раз. Указанное несоответствие может стать предметом исследования потенциальных возможностей повышения эффективности методов диспергирования интерметаллидов при закалке из жидкого состояния и разработке методик по оценке размеров тех частиц, которые становятся центрами кристаллизации.

Мелкокристаллические лигатуры, как новый класс материалов, нашли широкое использование в разнообразных отраслях. Необходимо отметить, что процесс изготовления модификаторов соответствующей дисперсности является достаточно сложным, требования к химической чистоте компонентов являются достаточно высокими, в результате чего их стоимость составляет существенную долю себестоимости конечной продукции. Поэтому уменьшение расхода лигатур за счет увеличения их модифицирующей способности и степени усвоения расплавом является перспективным направлением уменьшения себестоимости литья. Это касается и такой относительно новой области литейного производства, как реолитье. Большинство технологий получения заготовок для реолитья предусматривают использование модификаторов, измельчающих структуру, что положительно влияет на процесс глобуляризации первичных кристаллов твердого раствора алюминия. Как отмечалось выше, наиболее эффективным модификатором после АІВ4 является лигатура AITi5B1 в виде прутка [2]. Однако производство этих модификаторов в Украине не освоено. Технология производства лигатуры АІТі5 менее сложная, но, как показано выше, она недостаточно эффективна с точки зрения совершенствования структуры и повышения механических свойств силуминов. Поэтому, учитывая приведенные выше факты более высокой эффективности лигатуры, полученной в условиях быстрого охлаждения, в работе исследована возможность замены лигатуры AITi5B1 на экономически привлекательную лигатуру AlTi5 при получении заготовок с недендритной структурой.

Исследования проводили с использованием сплава марки АК7ч. Температура ликвидус, определенная методом термического анализа, во всех экспериментах находилась в пределах от 615 до 617 °С. Заготовки для реолитья получали по технологии DTM [4], так называемым «прямым термическим методом», в стальном цилиндрическом кокиле высотой 70, внешним диаметром 30 и толщиной стенки 1,6 мм.

Исходный сплав выдерживали в чугунном тигле печи сопротивления при температуре 750  $^{\circ}$ C, его охлаждение до температуры заливки проводили в заливочном ковше. Модифицировали расплав в тигле печи с использованием литейного колокольчика, массовая доля титана в сплаве после модифицирования составляла от 0,12 до 0,15 %. Микроструктуру отливок исследовали в поперечном сечении образцов в зонах отливки «край» – «середина» – «центр». Фото микроструктур в зоне «середина» приведены на рис. 1.

Анализ воздействия модификатора на микроструктуру проведен с учетом совместного влияния температуры заливки и скорости охлаждения отливки (зоны отливки «край» – «середина» – «центр»). Можно отметить, что при максимальной для данного эксперимента температуре заливки 750 °C и при температуре 700 °C во всех случаях структура дендритная, хорошо сформированны ветви второго порядка. На рис. 2 представлена зависимость величины дендритного параметра от перечисленных выше факторов. На рис. 3 – величина глобуля в тех же условиях (он определялся по глобулям с наибольшим размером в данном сечении отливки).

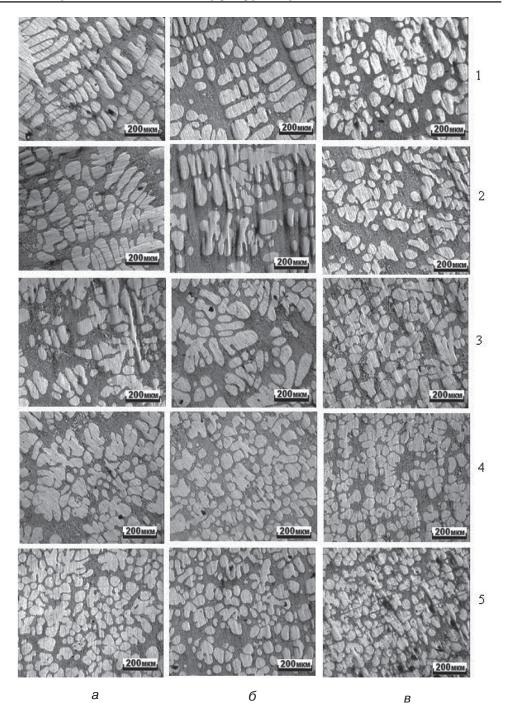


Рис. 1. Микроструктура середины образцов сплава АК7чв зависимости от температуры заливки и типа модификатора: температура заливки 1-750; 2-700; 3-660; 4-630; 5-620 °C; тип модификатора: a- без модифицирования; b- AlTi5B1; b- AlTi5

Заметна явно выраженная тенденция к уменьшению дендритного параметра по мере приближения к краю отливки (рис. 2), что вызвано увеличением скорости охлаждения в том же направлении. Заслуживает внимания уменьшение дендритного параметра при использовании модификатора Al5Ti по сравнению с немодифицированным сплавом и сплавом, модифицированным AlTi5B1, во всем диапазоне температур заливки и во всех сечениях отливки.

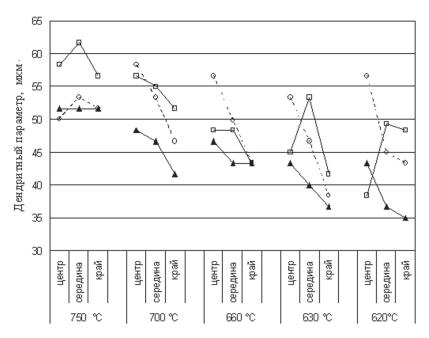


Рис. 2. Величина дендритного параметра кристаллов  $\alpha$ -фазы в отливках из сплава АК7ч в зависимости от расположения в сечении отливки, температуры заливки и типа модификатора: тип модификатора: o – без модифицирования;  $\Box$  – AlTi5B1;  $\blacktriangle$  – AlTi5

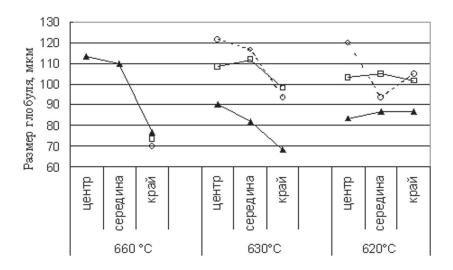


Рис. 3. Размер глобулярного кристалла  $\alpha$ -фазы в отливках из сплава АК7ч в зависимости от расположения в сечении оливки: тип модификатора: o – без модифицирования;  $\square$  – AITi5B1;  $\blacktriangle$  – AITi5

Снижение температуры заливки до 660 °С оказалось значимым лишь при модифицировании лигатурой AlTi5. В средней части образца (рис. 1, ряд 3, *в*) образуется недендритная структура, при этом в центральной зоне образца, то есть в зоне с минимальной скоростью охлаждения, элементами структуры являются как отдельные частицы неправильной округлой формы с размером от 50 до 100 мкм, так и конгломераты таких частиц со следами регулярного расположения.

Для удобства анализа в таблице схематично представлена морфология кристаллов в отливке в зависимости от расположения в отливке, температуры заливки расплава и типа модификатора.

# Морфология кристаллов в отливке в зависимости от места расположения в отливке, температуры заливки расплава и типа модификатора

Край	Сере- дина	Центр	Край	Сере- дина	Центр	Край	Сере- дина	Центр	<i>Т</i> <sub>зал</sub> , ⁰С
									750
	Д		Д				Į	700	
									660
	Р			Р+Г					630
Р+Г							Γ		620
без модифицирования			Al5Ti1B			Al5Ti			тип моди- фикатора

При  $630\,^{\circ}$ С теряется регулярность структуры немодифицированного сплава в центральной зоне отливки, а также в средней (рис. 1, ряд 4,  $\delta$  и  $\epsilon$ ) и центральной зонах отливок в обоих модифицированных сплавах, а в зоне «край» модифицированных сплавов появляются розеточные структуы и отдельные глобулярные кристаллы (таблица).

При минимальной температуре заливки  $-620\,^{\circ}\text{C}$  структура и исходного, и модифицированного сплавов представляет собой совокупность отдельных частиц (рис. 1, ряд 5), причем в исходном сплаве остаются некоторые признаки их регулярного расположения, характерного для розеточных структур, по всему сечению отливки, а в сплаве, модифицированном лигатурой AITi5B1, структуры, похожие на розеточные, сохраняются при высокой скорости охлаждения (таблица). Полностью глобулярной можно считать лишь структуру при использования лигатуры AITi5 (рис. 1 ряд 5, B). При этом размеры частиц по сечению отливки значительно более стабильны, чем в других случаях (рис. 3).

Сравнение площадей, занятых глобулярной и дендритной формами кристаллов (таблица) наглядно показывает преимущества модификатора AlTi5 в технологическом плане: он позволяет расширить температурный интервал заливки, в котором образуются недендритные структуры, от 620 до 660  $^{\circ}$ С. Модифицирование изменяет соотношение числа розеток и глобулей в структуре в сторону увеличения числа глобулей, что особенно проявляется при модифицировании лигатурой Al5Ti. В этом случае при минимальной температуре заливки (620  $^{\circ}$ С), как показано выше, глобулярные кристаллы  $\alpha$ -фазы формируются во всех сечения отливки, то есть при всех скоростях охлаждения, что имели место в эксперименте.

Таким образом, исследования показали, что оба типа использованных лигатур расширили температурный интервал получения глобулей, однако влияние лигатуры Al5Ti оказалось более значительным, хотя, как это было показано выше, обычная двойная лигатура алюминий-титан по эффективности значительно уступает прутковой лигатуре Al5Ti1B. Причина этого в способе получения использованной в экспериментах лигатуры Al5Ti. Как видно из рис. 4, быстрое охлаждение лигатуры способствует значительному измельчению интерметаллидов, входящих в ее состав, их толщина (рис. 4, фото 3 и 4) по сравнению с интерметаллидами, сформировавшимися в обычной чушковой лигатуре (рис. 4, фото 1), уменьшилось более, чем в 10 раз. Средний объем частиц интерметаллидов меньше, чем в прутковой лигатуре Al5Ti1B (рис. 4, фото 2), что может говорить о большем количестве зародышеобра-

зующих частиц при одинаковой массе вводимых лигатур. Кроме того, интерметаллиды в прутковой лигатуре Al5Ti1B более компактные. Поскольку подкладкой для зародышеобразования служит поверхность частиц (в случае Al5Ti – более развитая), каждая частица интерметаллида в лигатуре AlTi5 может стать более эффективным центром зародышеобразования.

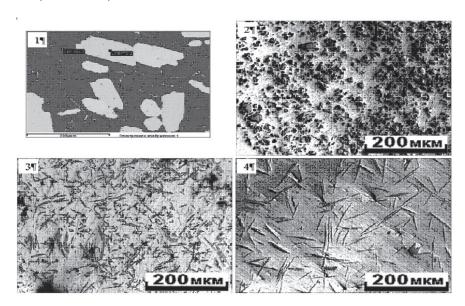


Рис. 4. Микроструктура лигатуры: тип лигатуры: 1 – чушковая лигатура AlTi10; 2 – лигатура в виде прутка, AlTi5B1; 3 –быстроохлажденная лигатура AlTi5, пластина толщиной 2 мм; 4 – быстроохлажденная лигатура AlTi5, пластина толщиной 4 мм

Следует отметить, что пластинки быстроохлажденной лигатуры AITi5 толщиной 2 и 4 мм (рис. 4, фото 3 и 4) вырезаны из одной отливки, полученной методом центробежного литья. Как видно при сравнении их макроструктур, пластина, которая тоньше, характеризуется более мелкокристаллической структурой интерметаллидов, что связано с разницей в скоростях охлаждения различных частей одной и той же отливки, что может стать резервом повышения эффективности данного метода получения лигатуры.

Полученные данные хорошо согласуются с известными исследованиями [5], в которых также отмечена более высокая эффективность быстроохлажденной лигатуры по сравнению слигатурой в виде прутка, что показано на сплавах АК9ч и АК6М2.

Обобщая результаты исследования, можно отметить следующее:

- снижение температуры заливки во всех случаях приводит к глобуляризации структуры, причем модифицирование способствует глобуляризации при более высокой температуре заливки 660 °С, тогда как в исходном сплаве глобуляризация частичная и имеет место лишь при минимальной температуре заливки;
- уменьшение скорости охлаждения по сечению отливки (зоны «край» «середина» «центр») вызывает укрупнение элементов структуры (размеров отдельных частиц) за исключением модифицирования лигатурой AlTi5 при минимальной температуре заливки, в этом случае достигнута максимальная стабильность размеров глобулей и однородность их распределения по сечению отливки;
- только в случае модифицирования лигатурами Al5Ti, AlTi5B1 размер глобуля по всему сечению отливки не превышает 90 мкм (по требованию к структуре заготовок для реолитья он не должен превышать 100 мкм).

Для объяснения причин расширения температурного диапазона заливки, в котором формируется глобулярная структура при введении модификаторов, рассмотрим механизм глобуляризации кристаллов  $\alpha$ -фазы в условиях прямого термического метода.

Расплав заливают при небольшом перегреве над ликвидусом. За счет интенсивного теплоотвода в момент его контакта с формой у стенок образуется широкая зона переохлаждения, которое достигает значительной величины. В процессе заливки расплава происходит массовое зародышеобразование и распространение зародышей кристаллов по всему объему отливки.

Поскольку перегрев расплава незначительный, большая часть этих частиц не расплавляется. Чем больше количество частиц, тем меньше скорость роста каждой, и тем меньше ее конечный размер. И то, и другое способствует тому, что каждая частица растет в виде глобуля, не достигая размера при котором нарушается радиус устойчивости роста и начинается дендритный рост кристалла. Чем выше температура расплава, тем меньшая доля частиц сохраняется не расплавленной, и оставшегося их количества недостаточно для устойчивого роста. В таком случае формируются дендриты. При высокой температуре заливки расплавляются все частицы, образовавшиеся в ходе заливки. Новые частицы формируются также у стенок формы, но зона переохлаждения, в которой они создаются, теперь достаточно узкая, потому что теплоаккумулирующая способность формы исчерпана, интенсивность теплоотвода уменьшается. Поэтому инициируется меньшее количество зародышей. Поскольку заливка и, соответственно, перемешивание расплава уже закончились, зародыши не распространяются по всему объему отливки, а их количество является недостаточным для устойчивого роста глобуля, в результате формируется дендритная структура.

Модифицирование расплава увеличивает число зародышей кристаллизации и количество твердых частиц, образовавшихся в процессе заливки, но при высокой температуре заливки они также расплавляются. Между тем, как было показано ранее, температурный интервал глобуляризации в случае модифицирования расплава расширяется.

Причиной этого может быть активация частиц модификатора в ходе заливки, то есть образование на них тонкого слоя атомов (может быть – монослоя) при формировании на них кристалла  $\alpha$ -фазы в ходе заливки расплава. Возможно, этот слой сохраняется в течение некоторого времени при температуре выше температуры ликвидус сплава. Причем, чем выше температура заливки, тем быстрее расплавится этот слой, и частица дезактивируется. Частицы модификатора, активированные в процессе переохлаждения расплава при заливке, распространены по всему объему, для их инициации в качестве зародышей кристаллизации достаточно небольшого переохлаждения, и их количество может оказаться достаточным для формирования глобулярной структуры. Чем выше степень дисперсности интерметаллидов в лигатуре, тем сильнее проявляется этот эффект, что, вероятно, является одним их главных механизмов расширения температурного интервала формирования глобулярной структуры при использовании лигатуры AlTi5, полученной при быстром охлаждении.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- модифицирование сплава расширяет температурные интервалы получения глобулярной структуры, возможной причиной этого может быть образование на частицах модификатора тонкого слоя атомов при затвердевании на них кристалла  $\alpha$ -фазы в ходе заливки расплава и сохранение этого слоя при температуре выше температуры ликвидус сплава;
- лигатура, полученная методом быстрого охлаждения, по сравнению с лигатурой в виде прутка более эффективна, поскольку расширяет температурный интервал получения глобулярной структуры и уменьшает размер глобулей первичных кристаллов твердого раствора алюминия, причина этого значительное измельчение интерметаллидов при использовании метода быстрого охлаждения;
- использование метода быстрого охлаждения при производстве лигатуры AITi5 позволяет заменить ею более дорогую лигатуру AITi5B1.



### Список литературы

- 1. *Бондарев Б. И.* Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов / Б. И. Бондарев, В. И. Напалков, В. И. Тарарышкин. М.: Металлургия, 1979. –224 с.
- 2. *Михаленков К. В.* Обработка силуминов промышленными зерноизмельчающими лигатурами. URL: www.fhotm.kpi.ua/sworks/03/mykhalenkov\_manuscript\_2008\_1.pdf.
- 3. *Филиппова И. А.* Исследование и разработка модификаторов, закаленных из жидкого состояния, и технологии модифицирования доэвтектических силуминов с целью получения высококачественных отливок транспортного машиностроения // Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Москва, 2011. С. 24.
- 4. Browne D. J., Hussey M. J., Carr A. J. and Brabazon D. Direct thermal method: new process for development of globular alloy microstructure. International Journal of Cast Metals Research 2003. − Vol. 16. − №. 4. − p. 418−426.
- 5. *Кривопалов Д. С.* Применение микрокристаллических модификаторов при подготовке алюминиевых расплавов к литью с целью повышения качества литых изделий // Автореф. ... канд. техн. наук. Нижний Новгород.
  - 2016. C. 20.



#### References

- 1. Bondarev, B. I., Napalkov, V. I., Tararichkin, V. I. (1979) Modifitcirovanie aliuminievih deformiruemih splavov [Modification of aluminum deformable alloys]. Moscow: Metallurgia, 224 p. [in Russian].
- 2. *Mihalenkov, K. V.* Obrabotka siluminov promishlennimi zernoizmelchaiuchimi ligaturami [*Processing of silumin by industrial granulating ligatures*]. URL: www.fhotm.kpi.ua/sworks/03/mykhalenkov\_manuscript\_2008\_1.pdf. [in Russian].
- 3. *Filippova, I. A.* (2011) Issledovanie i razrabotka modifikatorov, zakalennykh iz zhidkogo sostoyaniya, i tekhnologii modifitsirovaniya doevtekticheskikh siluminov s tselyu polucheniya vysokokachestvennykh otlivok transportnogo mashinostroeniya [*Research and development of modifiers hardened from liquid state, and technology for modifying pre-eutectic silumin with the aim of obtaining high-quality castings of transport engineering*]. Extended abstract of candidate's thesis. Moskow, P. 24. [in Russian].
- 4. Browne, D. J., Hussey M. J., Carr A. J. and Brabazon D. (2003) Direct thermal method: new process for development of globular alloy microstructure. International Journal of CastMetals Research, Vol. 16, No. 4, p.418–426 [in English].
- 5. *Krivopalov, D. S.* (2016) Primenenie mikrokristallicheskih modifikatorov pri podgotovke aliuminievih rasplavov k litiu s celiu povishenia kachestva litih izdeli [*Application of microcrystalline modifiers in the preparation of aluminum melts for casting in order to improve the quality of cast products]. Extended abstract of candidate's thesis. Nizhnii Novgorod, p. 20.*

Поступила 31.05.2018