

А. М. Верховлюк, д-р техн. наук, зам. директора по научн. работе, e-mail: vam@ptima.kiev.ua

Р. А. Сергиенко, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., e-mail: ruslan@ptima.kiev.ua

А. А. Щерецкий, д-р техн. наук, ведущ. науч. сотр., e-mail: shch@ptima.kiev.ua

М. И. Науменко, гл. технолог

М. В. Афанасиев, мл. науч. сотр., e-mail: mariia.afanasiiev@gmail.com

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

МОДИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В данной статье представлен литературный обзор по влиянию ультра- и нанодисперсных модификаторов различного химического состава на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. На основе анализа литературы показано, что модифицирование сплавов ультра- и нанодисперсными порошками позволяет получать отливки с улучшенными механическими свойствами за счет измельчения структурных составляющих.

Ключевые слова: железоуглеродистые сплавы, расплав, модифицирование, нанопорошки, нанодисперсные частицы.

У даній статті представлено літературний огляд щодо впливу ультра- і нанодисперсних модифікаторів різного хімічного складу на структуру і властивості залізовуглецевих сплавів. На основі аналізу літератури показано, що модифікування сплавів ультра- і нанодисперсними порошками дозволяє одержувати виливки з покращеними механічними властивостями за рахунок подрібнення структурних складових.

Ключові слова: залізовуглецеві сплави, розплав, модифікування, нанопорошки, нанодисперсні частки.

On the basis of the review of published data about the modification of iron-carbon alloys, it has been shown that the modernization of the out-of-furnace processing of iron-carbon alloys takes main place with ultra- and nanodispersed powders. This method of input allows to receive castings with improved mechanical properties by grinding of structural components and their homogeneous distribution.

Keywords: iron-carbon alloys, melt, modification, nanopowder, nanodispersed particles.

Литературный обзор исследований последних лет

В последнее десятилетие актуальным направлением является внепечная обработка металлов и сплавов ультра- и нанодисперсными порошками различного химического состава [1]. Во-первых, это связано с тем, что такое модифицирование позволяет создать мелкозернистую структуру на этапе ее формирования из расплава за счет равномерного распределения ультра- и нанодисперсных частиц в объеме расплава, которые служат центрами кристаллизации. Во-вторых, себестоимость получения ультра- и нанодисперсных порошков различных химических соединений в последние годы значительно уменьшилась, что позволяет широко использовать их для производства отливок из черных и цветных сплавов. В лите-

ратуре появились новые термины – «наномодификаторы» и «наномодифицирование», при котором в металлы и сплавы добавляют наноразмерные частицы.

В связи с введением приставки «нано» необходимо сделать следующее объяснение. Сейчас окончательно установлены размерные критерии наноструктурного состояния кристаллических тел [2]. Верхний размерный предел частицы соответствует 100, а нижний – 0,5–1,0 нм.

Ультра- и нанодисперсные порошки, которые исследуются в практике литейного производства чугунов, главным образом получают термохимическими методами (плазмохимическим синтезом [3, 4], химическим осаждением из паровой фазы), физическими методами (механическим размолом, электроискровой обработкой металлических гранул в водной и органической средах [5]).

К ультра- и нанодисперсным частицам, которые вводятся в расплав в качестве модифицирующих добавок, предъявляется ряд требований [6, 7]: они должны смачиваться расплавом, не коагулировать и не растворяться. Коллективом Национальной металлургической академии Украины [8, 9, 10] было введено понятие «комплексной критериальной оценки эффективности модифицирующих элементов» для прогнозирования эффекта инокулирующего модифицирования при обработке расплавов чугунов. По данным работы [8], основными критериями оценки модифицирующей эффективности тугоплавких соединений являются: температура плавления, энтальпия образования, тип проводимости и растворимость частиц в расплаве. Кроме того, сравнительный анализ [8, 9] термодинамических показателей тугоплавких малорастворимых соединений позволил расположить их в следующий ряд, где модифицирующая эффективность снижается:



Карбонитрид титана (TiCN) является оптимальным соединением, которое полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к инокулирующим модификаторам [9]. Приведенный в работе [9] анализ термодинамических процессов в гетерогенных расплавах с добавками тугоплавких соединений позволил сделать следующие выводы:

- с уменьшением размера частиц (менее 1000 нм) гравитационные силы слабо контролируют кинетику системы «металл–частица», частицы совершают броуновское движение, а коэффициент их диффузионной подвижности увеличивается;
- коагуляция частиц при перемешивании расплава зависит от удельной поверхностной энергии на границе «металл–частица»;
- частицы с размером менее 100 нм соизмеримы с размерами центров кристаллизации;
- с уменьшением размера частиц (менее 250–300 нм) термодинамическая устойчивость их против растворения возрастает вследствие химического и физического взаимодействия между частицей и металлической оболочкой, которая образуется на поверхности и защищает частицу от контакта с расплавом;
- для предотвращения агрегатирования частиц в расплаве и улучшения их смачивания необходимо изолировать частицы путем их плакирования;
- с точки зрения кинетических особенностей поведения частиц в расплаве применение нанопорошков в функции тугоплавких модификаторов является наиболее перспективным вариантом для жидких чугунов.

Дисперсность частиц модификатора определяет свойства ультрадисперсной системы модификатор-расплав и количественно характеризуется линейными размерами и удельной поверхностью частиц. Ранее установлено [11], что интенсивное снижение удельной поверхностной энергии начинается при уменьшении размера частиц менее 20–30 нм (рис. 1). Поэтому в этой области нанодисперсного диапазона удельная поверхностная энергия нанопорошковой системы максимальна, частицы имеют высокую адсорбционную активность, и поэтому зарождение микрооболочки из сплава, что кристаллизуется на поверхности частицы, имеет высокую вероят-

ность. Если же частица не имеет свойств тугоплавкого модификатора, тогда кристаллической микрооболочки может не быть. Система «частица – кристаллическая микрооболочка – расплав» будет устойчивой только в том случае, если свободная энергия системы уменьшается.

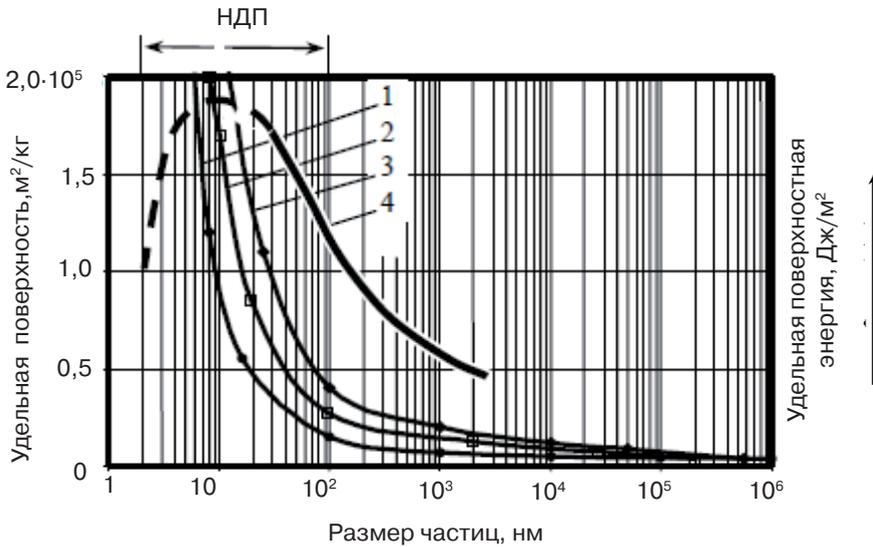


Рис. 1. Влияние размера частиц на удельную поверхность (1 – TiCN; 2 – SiC; 3 – Mg₂Si) и усредненную поверхностную энергию (4) нанодисперсного порошка (НДП) [9]

Зарождение первичной фазы на наночастицах облегченно и идет с уменьшением суммарной свободной энергии за счет изменения соотношения объемной и поверхностной составляющих свободной энергии, а образование зародыша в немодифицированном расплаве требует затрат энергии, и только после достижения критического размера (рис. 2, кривая 1) рост твердой кристаллической фазы становится энергетически выгодным. Наличие большой удельной поверхности наночастицы делает процесс зарождения кристаллической фазы термодинамически выгодным. График функции ΔF при этих условиях можно представить кривой 2 на рис. 2.

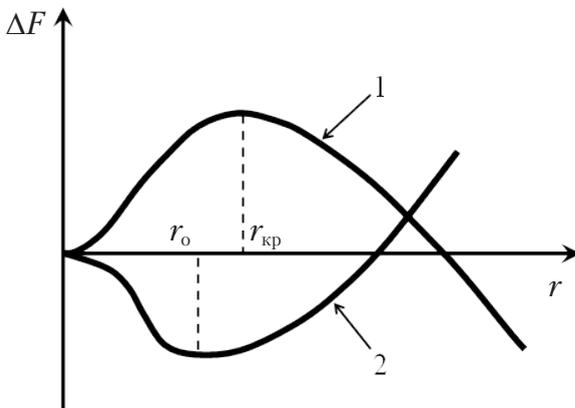


Рис. 2. Изменение свободной энергии ΔF в зависимости от радиуса зародыша $r_{кр}$ (1) в системе зародыш-расплав, а также при образовании оболочки радиуса r_0 на поверхности наночастицы (2) в системе наночастица – кристаллическая фаза – расплав [9]

Кристаллическая фаза, образовавшаяся в расплаве на поверхности частицы, находится в энергетически выгодном положении и условия для распада микрооболочки отсутствуют. Такие зародыши твердой фазы на поверхности наночастиц при дальнейшем охлаждении выигрывают в конкурентной борьбе у зародышей, которые спонтанно возникают в объеме расплава.

Размер дендритов (или зерен) в отливках модифицированного наночастицами чугуна определяется количеством наночастиц (чем их больше, тем мельче дендриты (или зерна) первичного аустенита). В работе [12] для расчета количественных параметров кристаллизации использовали чугун следующего

химического состава, %мас.: 3,2 C; 1,5 Si; 0,8 Mn; 0,05 S; 0,15 P; 0,10 Cr с коэффициентом эвтектичности $S_e = 0,85$. Результаты расчетов показали, что размер критических зародышей аустенита при переохлаждении расплава чугуна на 10–40 К составляет от 12 до 45 нм, а графита от 55 до 305 нм. В работе [10] теоретически установлено и экспериментально подтверждено, что для достижения в отливках мелкодисперсной структуры необходимо иметь в расплаве не менее 10^6 – 10^8 шт/см³ центров кристаллизации. Сабуров В. П. [13] показал, что для получения оптимальных свойств модифицированного чугуна требуется $3 \cdot 10^7$ – $5 \cdot 10^8$ шт/см³ центров кристаллизации, что соответствует 0,003–0,02 %мас. введенного модификатора. В работе [14] показано, что для эффективного модифицирования железоуглеродистых сплавов количество наночастиц должно быть не меньше 0,0001–0,01 %мас. от массы расплава чугуна. Для получения такого же количества центров кристаллизации при введении карбида кремния с размером частиц от 0,1 до 1,0 мкм требуется гораздо больше модификатора – в пределах от 0,05 до 0,10 %мас. По мнению авторов [14], введение наночастиц в количестве меньшем, чем 0,0001 %мас. от массы чугуна, не обеспечивает возможности образования необходимого количества центров зарождения графитной фазы, тем самым эффект науглероживания железоуглеродистых сплавов является недостаточным. Введение наночастиц в количестве больше, чем 0,01 %мас. от массы чугуна, вызывает чрезмерную концентрацию графитной фазы в железоуглеродистых сплавах, что негативно влияет на технологические (жидкотекучесть) и физико-механические свойства (твердость, предел прочности при растяжении).

Согласно классической теории кристаллизации, для того, чтобы неметаллическое включение могло стать зародышем фазы, необходимо, чтобы кристаллические решетки включения (модификатора) и сплава удовлетворяли принципу структурного и размерного соответствия. Согласно работы [9], в зависимости от типа кристаллической решетки (табл. 1 [15–21]) и внешней формы частиц модификатора необходимо применять такие виды модифицирования: 1) инокулирующее модифицирование частицами TiC, TiN, TiCN для измельчения структуры и повышения твердости аустенита (γ -Fe), который имеет гранецентрированную кубическую решетку. Частицы TiCN имеют кубическую решетку с параметром $a = 0,425$ нм и формируются в виде куба, тетрагональной или близких к ним форм; 2) графитизирующее модифицирование частицами SiC, AlN, C₆₀ для уменьшения отбела и измельчения графитной фазы, которая имеет гексагональную решетку. Частицы SiC формируются в виде шестигранных или тригональных призм и относятся к гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 0,308$, $c = 1,004$ нм; 3) сфероидизирующее модифицирование частицами Mg₂Si, Mg₃N₂ для получения в структуре шаровидного или вермикулярного графита. Частицы Mg₂Si формируются в виде сфероидов и имеют кубическую решетку с параметром $a = 0,634$ нм.

В работе [22] установлено, что основное влияние на эффективность графитизирующего модифицирования чугунов показывают кремний и алюминий, а не их оксиды, которые в процессе зародышеобразования графита не участвуют. Несмотря на то, что δ -Al₂O₃ и SiO₂ (β -кварц) имеют, как и графит, гексагональные кристаллические решетки, но по своим параметрам они не соответствуют принципу размерного соответствия (таблица). Эффективность наночастиц, как центров кристаллизации, характеризуется наличием на их поверхностях активированного переходного слоя, который обеспечивает хорошую смачиваемость с расплавом, предохраняет их от коагуляции и окисления, а также способствует зарождению кристаллической фазы при небольших переохлаждениях [23]. Для создания активированного слоя на поверхности наночастиц необходима их дополнительная механическая обработка (активация). В работе [4] показано, что при модифицировании расплава серого чугуна марок СЧ25 и СЧ15 нанопорошками TiC_{0,5}N_{0,5}+Y₂O₃ и TiC_{0,5}N_{0,5}+SiC их предварительно плакировали чистыми металлами (α -Fe и Cr) в планетарной центробежной мельнице. Авторы других работ [24–28] утверждают, что в роли плакирующего вещества необходимо использовать элементы, входящие в состав сплава и которые

Структурные характеристики основных фаз в системе Fe–C и структура основных неметаллических включений и тугоплавких соединений в модифицированных чугунах [15–21]

Соединение	Кристаллическая решетка	Пространственная группа, символ Пирсона	Параметры решетки, нм			Ссылка (PDF)
			a	b	c	
C	гексагональная	P6 ₃ /mmc, hP4	0,2456–0,2470	–	0,6696–0,6800	[15]
α-Fe	ОЦК	Im3m, cI2	0,2857–0,2867	–	–	[19, 20, 21]
γ-Fe	ГЦК	Fm3m, cF4	0,3560–0,3659	–	–	
Fe ₃ C	орторомбическая	Pnma, oP16	0,4300–0,4523	0,5000–0,5090	–	
Ti ₂ C _{0,05} N _{0,95}	кубическая	Fm3m, cF8	0,4284	0,4284	0,4284	NIMS
TiC	кубическая	Fm3m, cF8	0,4297	0,4297	0,4297	(42–1489)
TiN (осборнит)	тетрагональная	P4 ₂ /mm, tP6	0,4947	0,4947	0,3036	NIMS
Ti ₂ N	кубическая	Fm3m, cF8	0,4327	0,4327	0,4327	(32–1383)
Ti ₃ N	кубическая	Fm3m, cF8	0,4241	0,4241	0,4241	(38–1420)
	тетрагональная	P4 ₂ /mm, tP6	0,4945	0,4945	0,3034	(17–0386)
	тетрагональная	I4 ₁ /amd, tI16	0,4140	0,4140	0,8805	(23–1455)
α-W ₂ C	гексагональная	P-3m1, hP3	0,2997	0,2997	0,4727	(35–0776)
WC	гексагональная	P-6m2, hP2	0,2906	0,2906	0,2837	(25–1047)
WC _{1-x}	кубическая	Fm3m, cF8	0,4235	0,4235	0,4235	(20–1316)
α-SiC(муасанит)	гексагональная	P6 ₃ /mc, hP12	0,3073	0,3073	1,5080	(29–1131)
SiC	гексагональная	P6 ₃ /mc, hP16	0,3079	0,3079	2,0147	(48–0708)
SiC	кубическая	F-43m, cF8	0,4358	0,4358	0,4358	(29–1129)
α-SiC	орторомбическая	R3m, hR42	0,3073	0,3073	5,278	(22–1319)
α-SiC	орторомбическая	R3m, hR66	0,3073	0,3073	8,294	(22–1316)
ZrC	кубическая	P-6m2, hP2	0,4693	0,4693	0,4693	(35–0784)
γ-MoC	гексагональная	P-6m2, hP2	0,2901	0,2901	0,2786	(45–1015)

Продолжение таблицы

MoC	гексагональная	P6 ₃ /mmc, hP8	0,2932	0,2932	1,0970	(06-0546)
α-Mo ₂ C	гексагональная	P6 ₃ /mmc, hP4	0,3012	0,3012	0,4735	(35-0787)
MoC _{0,67}	гексагональная	P6 ₃ /mmc, hP12	0,3012	0,3012	1,4634	NIMS
Mo ₂ C	кубическая	Fm3m, cF8	0,4155	0,4155	0,4155	(15-0457)
α-Mo ₂ C	орторомбическая	Pbcn, oP16	0,4732	0,6037	0,5204	(31-0871)
β"-Mo ₂ C	гексагональная	P	4,825	-	0,9468	(45-1014)
δ-Al ₂ O ₃	гексагональная	-	0,5700	-	1,1800	[17, 18]
Al ₂ O ₃	гексагональная	P6 ₃ mc, hP44	0,5544	-	0,9024	(26-0031)
β-Al ₂ O ₃	гексагональная	P6 ₃ /mmc, hP90	0,8400	0,8400	1,3650	NIMS
SiO ₂ (кварц)	гексагональная	-	0,3460	-	0,4380	[17, 18]
β-SiO ₂ (кварц)	гексагональная	P	0,4996	-	0,5453	(47-1144)
β-SiO ₂	гексагональная	P3 ₂ 1, hP9	0,4913	-	0,5405	(46-1045)
SiO ₂ (quartz low)	гексагональная	P3 ₂ 1, hP9	0,4775	0,4775	0,53046	NIMS
β-SiO ₂ (кристобалит)	кубическая	-	0,718	-	-	[17, 18]
SiO ₂ (cristobalite high)	кубическая	Fd3m, cF104	0,7132	0,7132	0,7132	NIMS
TiO ₂	тетрагональная	-	0,4580	-	0,2950	[17, 18]
Рутил	тетрагональная	P4 ₂ /mm, tP6	0,4593	0,4593	0,2959	(21-1276)
Анаказ	тетрагональная	I4 ₁ /amd, tI12	0,3785	0,3785	0,9513	(21-1272)
СаО (известь)	кубическая	Fm3m, cF8	0,481	0,481	0,481	(37-1497)
MgO (периклаз)	кубическая	Fm3m, cF8	0,4211	0,4211	0,4211	(45-0946)
ВаО	кубическая	Fm3m, cF8	0,5355	0,5355	0,5355	(30-0142)
СеО ₂	кубическая	Fm3m, cF8	0,5539	0,5539	0,5539	(01-0746)
Се ₂ O ₃	кубическая	Fm3m, cF12	0,5411	0,5411	0,5411	(34-0394)
СеО	гексагональная	P-3m1, hP5	0,3891	0,3891	0,6063	(23-1048)
	кубическая	Fm3m, cF8	0,5089	0,5089	0,5089	(33-0334)

Продолжение таблицы

La ₂ O ₃ La ₃ O ₃ LaO	гексагональная кубическая кубическая	P-3m1, hP5 Ia-3, cI80 Fm3m, cF8	0,3937-0,4057 1,1320 0,5144	- 1,1320 0,5144	0,6149-0,6430 1,1320 0,5144	05-0602, 40-1281) (22-0369) (33-0716)
CaS	кубическая	Fm3m, cF8	0,5694	0,5694	0,5694	(08-0464)
BaS	кубическая	Fm3m, cF8	0,6386	0,6386	0,6386	(08-0454)
MgS	кубическая	Fm3m, cF8	0,5200	0,5200	0,5200	(35-0730)
CeS Ce ₂ S ₃	кубическая кубическая	Fm3m, cF8 I-43d, cI28	0,5777 0,8636	0,5777 0,8636	0,5777 0,8636	(75-1991) (27-0104)
LaS La ₂ S ₃ LaS ₂ La ₂ S ₃	кубическая кубическая кубическая ромбическая	Fm3m, cF8 I-43d, cI28 c*24 Pnma, oP20	0,5860 0,8727 0,8200 0,7584	0,5860 0,8727 0,8200 0,4144	0,5860 0,8727 0,8200 1,5860	NIMS (25-1041) NIMS (21-0459)

PDF number – это номер файла порошковой дифракции, изготовлен и опубликован Международным центром дифракционных данных (JCPDS).
NIMS Materials Database – база данных материалов Национального института материаловедения (NIMS) в городе Цукуба, Япония

имеют наибольшее химическое сродство к элементам наночастицы и образуют с ними химические соединения.

В работах [29–31] предложено улучшение структурного состояния чугуна за счет введения фуллеренового наномодификатора, эффективность которого заключается в наличии физической поверхности раздела «фуллерен–расплав» со всеми термодинамическими параметрами, которые свойственны фазовым поверхностям раздела [29]. Наномодификатор на основе фуллеренов эффективно влияет на кристаллизацию не только графитной фазы, но и на размер зерна, фосфидную эвтектику, а также на неметаллические включения, которые впоследствии активизируются и выступают как дополнительные центры кристаллизации [29, 32]. Также известно, что фуллерены в Fe–C растворах склонны к образованию агрегатов, средний размер которых зависит от температуры. Поэтому в расплаве из молекул фуллерена C_{60} могут образовываться углеродные наночастицы – фуллериты, представляющие собой центры кристаллизации. В узлах решетки фуллерита находятся молекулы фуллерена. Число молекул фуллерена C_{60} в фуллерите формируется не произвольно, а подчиняется определенной закономерности [33, 34]. Наиболее выгодными типами упаковки молекул C_{60} является плотные шаровые образования, имеющие гранецентрированную кубическую решетку (рис. 3). С наслоением фуллеренов фуллериты растут, и когда они достигают критического размера, тогда становятся активными центрами кристаллизации, на которые оседают атомы железа.

Анализируя отечественные и зарубежные литературные источники, необходимо отметить уже достигнутые успехи в практике модифицирования чугунов ультра- и нанодисперсными частицами [35–52].

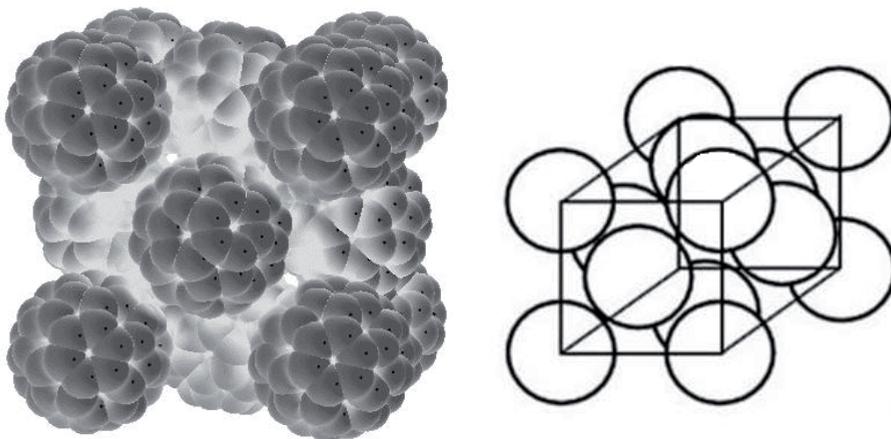


Рис. 3. Гранецентрированная кубическая решетка фуллерита, в узлах решетки которого находятся молекулы фуллерена [34]

Авторы патента [35] предлагают модифицировать износостойкий чугун ультрадисперсным оксидом алюминия Al_2O_3 в количестве от 0,01 до 0,1 %мас. В основе изобретения была положена задача разработки способа получения отливок с возможностью повышения износостойкости высокохромистого чугуна (3,0 C; 20,1 Cr; 1,0 Si; 0,75 %мас. Mn). Введение в жидкий чугун ультрадисперсного оксида алюминия приводит к значительному повышению его износостойкости.

В работе [36] проведена серия экспериментов, где в расплав серого чугуна вводили таблетку со смесью алюминиевого порошка и ультрадисперсных частиц Al_2O_3 . Ультрадисперсные частицы Al_2O_3 усиливают действие традиционных модификаторов, в данном случае алюминия, по устранению отбела в отливках из серого чугуна.

В патенте [37] был предложен модификатор для обработки серого чугуна состава (в %мас): 3,3–3,6 C; 2,0–2,4 Si; 0,4–0,6 Mn; 0,04–0,05 S; 0,1–0,3 P. Использовали плакированные наночастицы карбида кремния и карбонитрида титана с размером

частиц от 5 нм до 150 нм, которые были получены плазмохимическим синтезом. Наиболее высокие результаты были получены при обработке чугуна модификатором состава 65–75 SiC и 25–35 %мас. TiCN в количестве 0,02–0,05 %мас. от массы металла. Модифицированный чугун по сравнению с чугуном, обработанным традиционным модификатором, имеет более мелкозернистую структуру без хрупких высокоуглеродистых фаз, а также более высокий уровень и стабильность механических свойств в отливках.

Внепечная обработка высокопрочного чугуна лигатурами-модификаторами на основе олова с добавками наноразмерных порошков оксида иттрия, карбида титана и многослойных углеродных нанотрубок позволила стабилизировать процесс сфероидизации графитной фазы, увеличить ее количество и сформировать в структуре перлитную металлическую основу [38]. При этом снизилась склонность высокопрочного чугуна к образованию карбидов в литой структуре, а по механическим свойствам полученный чугун соответствует марке ВЧ60. Микроструктуры полученных образцов из высокопрочного чугуна свидетельствуют о том, что добавка наночастиц в количестве всего 0,005 %мас. при литье образцов в песчаную форму можно сравнить по действию с введением 0,3 ФС75 или 0,1 %мас. ФСБа5.

Авторы работы [39] вдували модификатор в виде смеси ультрадисперсных порошков (70 SiC и 30 %мас. (TiN + TiC)) в поток металла при переливе расплава с чугуновозного ковша в разливочный. Добавка ультрадисперсных порошков в количестве 0,025 %мас. позволила повысить устойчивость изложниц на 24–29 %.

В работе [40] установлено положительное влияние ультрадисперсных материалов на структуру и свойства серого чугуна, предназначенного для изготовления отливок моторной группы. В модифицированных образцах в 1,1–1,2 раза растут предел прочности на разрыв и твердость.

Авторы [41] сделали выводы, что введение в качестве модификатора смеси углеродных нанотрубок с наночастицами кремнезема SiO₂ в небольших количествах (от 0,04 до 0,1 %мас.) приводит к: 1) увеличению содержания перлита в металлической матрице; 2) изменению формы включений графита в чугуне с пластинчатого в розеточную или шаровидную; 3) увеличению прочности образцов из серого чугуна на 35–50%.

Автор работ [23, 42] как модификатор использовала смесь ультрадисперсных порошков TiO₂ и ZrO₂ (с примесями Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Mo ≤ 5 %мас.) и криолита (Na₃AlF₆) со средним размером частиц ~ 0,9 мкм в массовом соотношении 0,5 : 0,5 : 1. Теоретическими расчетами показано, что смесь модификаторов вводится в расплав чугунов (ИЧХ28Н2, СЧ25, ВЧ60) в количестве 0,3 %мас., обеспечивает достаточную концентрацию частиц ($3 \cdot 10^9 - 10^{12}$ шт/см³) и способствует формированию мелкокристаллической структуры. Также установлено, что в результате введения смеси модифицирующих частиц в расплав высокохромистого чугуна предел прочности на сжатие и пластичность повысились на 53 и 11 %, соответственно, линейный износ снизился на 13 %, а коррозионная стойкость повысилась в 2–4 раза. После введения модифицирующей смеси в расплав СЧ25 происходит измельчение пластинчатого графита в два раза, при этом увеличивается дисперсность перлита с 0,57 до 0,32 мкм и повышается предел прочности на 90 МПа при сохранении твердости чугуна на уровне $207 HB \pm 5$ %. После введения модифицирующей смеси в расплав ВЧ60 происходит значительное увеличение объемной доли феррита и шаровидного графита, уменьшение зерен феррито-перлитной матрицы в полтора раза, увеличение дисперсности феррито-цементитной структуры перлитных зерен. Обнаружено, что феррит локализуется вокруг шарообразного графита и образует «ферритную оболочку» размером 10 мкм.

В работе [43] было исследовано влияние ультрадисперсных порошков, полученных механо-химическим методом, на структуру и механические свойства чугунов (СЧ18, ИЧХ28Н2). Модификаторы (нитриды, бориды, карбиды, карбонитриды металлов) подвергали совместному помолу в планетарных мельницах с металлом-протектором (Ni, Cr, Co и т. д.). Металл-протектор плакирует тугоплавкие керамические

частицы, препятствует их коагуляции, обеспечивает хорошую смачиваемость расплавом, а также стабилизирует заряды на поверхности керамических наночастиц, которые образуются в результате механо-химической обработки. Введение небольших количеств (0,005; 0,025 ; 0,05 %мас.) модификатора вместе с металлом-протектором ((TiN + SiC + Ni), (SiC + Cr), (TiN + Y₂O₃ + Cr)) при разливке металла в ковш приводит к: а) уменьшению зерна металла в 2–3 раза; б) увеличению содержания перлита в металлической матрице; в) изменению формы графитовых включений чугуна с пластинчатой на розеточную, хлопьевидную или шаровидную; г) повышаются механические характеристики отливок: предел прочности на разрыв увеличивается на 20–30 %, относительное удлинение увеличивается на 20–40 % по сравнению с контрольным образцом; д) в 2–3 раза увеличиваются коррозионная стойкость и примерно в 1,4 раза – устойчивость к абразивному износу.

Как правило, модификаторы получают в виде порошка, который затем заворачивают в медную [53] или алюминиевую [4] фольгу. Кроме того, нанопорошки могут вводиться в виде таблеток, прессованных композиций (брикетов, порошковой проволоки), предварительно подготовленных лигатур с высоким содержанием наночастиц [25, 27, 38].

Выводы

Таким образом, в литературе показано, что среди современных методов внепечной обработки чугунов особое место занимает модифицирование чугунов ультра- и нанодисперсными порошками (нитридами, карбидами, оксидами, карбонитридами, углеродными наноматериалами), которое позволяет получать отливки с однородным распределением структурных составляющих и повышенными механическими свойствами. Главное преимущество таких модификаторов – это большое количество частиц, приходящихся на единицу объема расплава, что и определяет эффективность измельчения кристаллической структуры обрабатываемого сплава и, как следствие, значительное повышение прочностных и эксплуатационных свойств отливок. Много работ посвящено изучению изменения микроструктуры и механических свойств при введении ультра- и нанодисперсных модификаторов различного химического состава в расплав серых и высокохромистых чугунов. Наномодифицирование приводит к уменьшению зерна металла в 2–3 раза, изменению формы включений графита в чугуне с пластинчатого в розеточную или шаровидную в серых чугунах, изменению объемной доли и дисперсности феррито-перлитной матрицы, повышению однородности распределения карбидов типа M₇C₃ и их измельчению в износостойких чугунах. Изменение структуры при наномодифицировании приводит к улучшению механических характеристик отливок – увеличению предела прочности, твердости, устойчивости к абразивному износу.



Список литературы

1. Решетникова С. Н. Применение нанопорошков химических соединений для повышения физико-механических характеристик изделий машиностроения: дисс. ... канд. техн. наук: 05.02.08 / Решетникова Светлана Николаевна. – Красноярск, 2008. – 125 с.
2. Глезер А. М. Аморфные и нанокристаллические структуры: сходства, различия, взаимные переходы. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2002. – т. XLVI. – № 5. – С. 57–63.
3. Предтеченский М. Р., Черепанов А. Н. Плазмохимический синтез нанопорошков тугоплавких соединений и их применение для модифицирования конструкционных сталей и сплавов. Литейщик России. – 2010. – № 3. – С. 28–29.
4. Черепанов А. Н., Дроздов В. О., Манолов В. К., Полубояров В. А. Влияние нанопорошков

- тугоплавких соединений на свойства серого чугуна. Тяжелое машиностроение. – 2012. – № 8. – С. 8–11.
5. Афтандилианц Е. Г., Лопатько К. Г. Производство и применение металлических наночастиц. Специальная металлургия: вчера, сегодня, завтра [Электрон. ресурс]: материалы XIV Всеукраїнської науково-практичної конференції, Київ, 19 квітня 2016 р. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – С. 36–56.
 6. Калинина А. П. Структурообразование при охлаждении жидких металлов, содержащих ультрадисперсные частицы: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: – Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1999. – 102 с.
 7. Калинина А.П., Черепанов А.Н., Попов В.Н., Полубояров В.А., Плаксин С.И. Влияние ультрадисперсных тугоплавких соединений на структуру затвердевающего сплава. Препринт № 5–99. – Новосибирск: ИТПМ СО РАН, 1999. – 48 с.
 8. Калинин В. Т., Хрычиков В. Е., Кривошеев В. А. О критериальной оценке эффективности модификаторов при обработке чугунов // Теория и практика металлургии. – 2004. – № 2. – С. 25–29.
 9. Калинин В. Т., Хрычиков В. Е., Кривошеев В. А., Меняйло Е.В. Теория и практика модифицирования чугуна ультра- и нанодисперсными материалами // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 5. – С. 41–45.
 10. Калінін В. Т. Наукові основи прогресивних технологій модифікування та легування чавунів для виливків металургійного обладнання: автореф. дис. ... докт. техн. наук: Національна металургійна академія України. – Дніпропетровськ, 2005. – 36 с.
 11. Калинин В. Т., Хрычиков В. Е., Кривошеев В. А. Практические аспекты применения ультрадисперсных модификаторов для чугунных отливок // Металл и литье Украины. – 2004. – № 4. – С. 4–6.
 12. Калинин В. Т., Кондрат А. А. Роль тугоплавких наночастиц в модифицирующих процессах при кристаллизации чугунных отливок // Металлознавство та термічна обробка металів. – 2009. – № 1. – С. 14–21.
 13. Сабуров В. П. Выбор модификаторов и практика модифицирования литейных сплавов. Омск: ОмПИ, 1984. – 98 с.
 14. Пат. 2494152 Россия. Способ науглероживания чугуна с использованием наноструктурированного науглероживателя: МПК С21С 1/08 (2006.01), С21С 5/52 (2006.01), В82В 3/00 (2006.01). Панфилов Э. В., Абрамов В. И., Гумеров И. Ф., Гуртовой Д. А., Абдулхаликов Р. Р., Королев С. П.; патентообладатель Открытое акционерное общество «КАМАЗ». – № 2011141402/02; заявл. 12.10.2011; опубл. 27.09.2013 Бюл. № 27.
 15. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин.; под общей ред. А. А. Потехина, А. И. Ефимова. – [3-е изд. перераб. и доп.]. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
 16. Котельников Р. Б. Особо тугоплавкие элементы и соединения: справ. / Р. Б. Котельников, С. Н. Башлыков, З. Г. Галиакбаров, А. И. Каштанов. – М.: Металлургия, 1989. – 410 с.
 17. Физико-химические свойства окислов: справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Л. Жидкова и др.; под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
 18. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. / А. Г. Алексеев, Г. А. Бовкун, А. С. Болгар и др.; под ред. Т. Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
 19. Арзамасов Б. Н. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Б. Н. Арзамасов, И. И. Сидорин, Г. Ф. Косолапов и др.; Под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – [2-е изд., испр. и доп.]. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.
 20. Лахтин Ю. М. Металловедение: учебник для высших технических учебных заведений / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
 21. Сидоров Е. В. Физико-химические основы литейного производства. Процессы кристаллизации и структурообразования: учебное пособие / Е. В. Сидоров. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2011. – 230 с.
 22. Марукович Е. И., Стеценко В. Ю., Соловей А. Г. Роль алюминия, кремния и их оксидов в процессе графитизирующего модифицирования чугунов // Литье и металлургия. – 2001. – № 2. – С. 96–97.
 23. Зыкова А. П. Влияние ультрадисперсной смеси, TiO_2 , ZrO_2 и криолита на структурообразование и физико-механические свойства конструкционных чугунов: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук: – Барнаул, 2015. – 20 с.
 24. Еремин Е. Н., Миннеханов Г. Н., Филиппов Ю. О., Миннеханов Р. Г., Тренихин М. В. Исследование свойств порошка карбонитрида титана, полученного плазмохимическим синтезом. Омский научный вестник. – 2010. – Т. 87. – № 1. – С. 27–31.
 25. Богуслаев А. В., Клочихин В. В., Лысенко Н. А., Наумик В. В. Использование нанотехно-

- логий в литейном производстве. ВІСНИК Донбаської державної машинобудівної академії. – 2011. – № 4 (25). – С. 23–28.
26. Пат. 2443794 Россия. Модификатор для сталей с сплавов: МПК С22С 35/00 (2006.01). Миннеханов Г. Н., Еремин Е. Н., Миннеханов Р. Г.; патентообладатель Миннеханов Р. Г., Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омский государственный технический университет». – № 2010104237/02; заявл. 08.02.2010, Бюл. №23; опубл. 27.02.2012, Бюл. № 6.
27. Калиниченко А. С., Слуцкий А. Г., Шейнерт В. А., Зык Н. В., Бородуля В. А., Рабинович О. С. Перспективы использования наноразмерных порошков для получения модифицирующих лигатур // Литье и металлургия. – 2015. – № 1 (78). – С. 65–73.
28. Миннеханов Г. Н., Шуйкин О. А., Миннеханов Р. Г. Влияние модифицирования наночастицами карбонитрида титана и легирования титаном на структуру и свойства доэвтектических чугунов // Омский научный вестник. – 2009. – Т. 77. – № 1. – С. 22–25.
29. Давыдов С. В. Наномодификатор как инструмент генной инженерии структурного состояния расплава чугуна. Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей: Сборник докладов Литейного консилиума №1, 11 октября. – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2006. – 12 с.
30. Ускенбаева А. М., Шамельханова Н. А. Оценка модифицирующей способности наноструктурных добавок к чугуну // Вестник КазНУТУ. – 2016. – № 2. – С. 184–190.
31. Ускенбаева А. М., Шамельханова Н. А. К применению фуллереновой черни в качестве наномодификатора чугунов // Вестник КазНУ имени Аль-Фараби. – 2016. – № 1. – С. 106–113.
32. Кузнецов М. А., Колмогоров Д. Е., Зернин Е. А. Управление структурой и свойствами металлов методом модифицирования // Технология машиностроения. – 2012. – № 2. – С. 5–8.
33. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Кластер C_{60} – новая форма углерода // Успехи физических наук. – 1991. – Т. 161. – №7. – С. 173–192.
34. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Фуллерены и структуры углерода // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165. – №9. – С. 977–1009.
35. Пат. 2080961 Россия. Способ получения износостойких отливок из чугуна: МПК В22Д27/20, С21С1/08, В22Д1/00. Крушенко Г.Г., Пинкин В.Ф., Трошкин Б.И., Осиненко С.А.; патентообладатель: Республиканский инженерно-технический центр по восстановлению и упрочнению деталей машин и механизмов СО РАН. – № 94012068/02; заявл. 07.04.1994, опубл. 10.06.1997.
36. Комаров О. С., Волосатиков В. И., Проворова И. Б., Комарова Т. Д., Барановский К. Э. Наноразмерные и ультрадисперсные частицы в литейных технологиях // Литье и металлургия. – 2014. – № 2 (75). – С. 42–46.
37. Патент України на винахід 17647 А. Модифікатор для обробки чавуну: МПК (2006) С22С 35/00. Лагода Г. І., Розбейко В. П., Калінін В. Т., Філіпчик А. М.; власник патенту: виробничо-комерційна фірма товариство з обмеженою відповідальністю «Статус». – № 97010308; заявл. 27.01.1997; опубл. 06.05.1997.
38. Калиниченко А. С., Слуцкий А. Г., Шейнерт В. А. Использование модифицирующей лигатуры, содержащей нанодисперсные порошки активных элементов при получении высокопрочного чугуна с шаровидным графитом // Литье и металлургия. – 2015. – № 3 (80). – С. 101–106.
39. Титов В. В., Троцан А. И., Арнаутов А. С. Влияние ультрадисперсных модификаторов на эксплуатационные свойства чугунных изложниц // Вісник Приазовського державного технічного університету. – 2009. – №19. – С. 87–90.
40. Рудницкий Ф. И., Куликов С. А. Модифицирование чугунов ультрадисперсными добавками // Литье и металлургия. – 2017. – №1(86). – С. 11–15.
41. Kondrat'ev V. V., Balanovskii A. E., Ivanov N. A., Ershov V. A., Korniyakov M. V. Evaluation of the effect of modifier composition with nanostructured additives on grey cast iron properties // Metallurgist. – 2014. – Vol. 58 (№ 5–6). – С. 377–387.
42. Зыкова А. П., Лычагин Д. В., Чумаевский А. В., Курзина И. А., Новомейский М. Ю. Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов и криолита на структуру, механические свойства и разрушение чугуна СЧ25 // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2014. – Т. 57. – № 11. – С. 37–42.
43. Коротаева З. А. Получение ультрадисперсных порошков механохимическим способом и их применение для модифицирования материалов: автореф. ... канд. хим. наук: – Кемерово, 2008. – 22 с.
44. Kopycinski D. Inoculation of chromium white cast iron // Archives of foundry engineering. – 2009. – V. 9. – Iss. 1. – P. 191–194.
45. Hou Y., Wang Y., Pan Z., Yu L. Influence of rare earth nanoparticles and inoculants on performance

- and microstructure of high chromium cast iron // Journal of Rare Earths. – 2012. – V. 30. – Iss. 3. – P. 283–288.
46. Chung R.J., Tang X., Li D.Y., Hinckley B., Dolman K. Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance // Wear. – 2013. – V. 301. – Iss. 1–2. – P. 695–706.
47. Collini L., Nicoletto G., Kone na R. Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V. 488. – Iss. 1–2. – P. 529–539.
48. Olsen S. O., Skaland T., Hartung C. Inoculation of grey and ductile iron a comparison of nucleation sites and some practical advises. 66th World Foundry Congress, 6–9 September 2004, Istanbul, Turkey; Proceedings, 2004. – V. 1. – P. 12.
49. Jezierski J., Bartocha D. Properties of cast iron modifying with use of new inoculants // Journal of achievements in materials and manufacturing engineering. – 2007. – V. 22. – Iss. 1. – P. 25–28.
50. Akira O., Hidekazu M. Inoculation mechanism of grey cast iron // Technology reports Kansai University. – 1994. – № 36. – P. 85–95.
51. Fras E., Gorny M. An inoculation phenomenon in cast iron // Archives of metallurgy and materials. – 2012. – V. 57. – Iss. 3. – P. 767–777.
52. Ferro P., Fabrizi A., Cervo R., Carollo C. Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings // Journal of Materials Processing Technology. – 2013. – V. 213. – Iss. 9. – P. 1601–1608.
53. Полубояров В. А. Ультра- и нанодисперсные керамические порошки для модификации металлов и сплавов / В.А. Полубояров, А.Н. Черепанов, З.А. Коротаева // Цветные металлы-2010: сб. докладов II Международного конгресса. – Красноярск, 2010. – С. 624–627.



References

1. Reshetnikova, S. (2008) Primenenie nanoporoshkov himicheskikh soedineniy dlya povysheniya fiziko-mekhanicheskikh karakteristik izdeliy mashinostroeniya [*Application of nanopowders of chemical compounds to improve the physico-mechanical characteristics of engineering products*]. Candidate's thesis. Krasnoyarsk [in Russian].
2. Glezer, A. (2002) Amorfnyie i nanokristallicheskie struktury: shodstva, razlichiya, vzaimnyie perehody [*Amorphous and nanocrystalline structures: similarities, differences, mutual transitions*]. Zh. Ros. him. ob-va im. D. I. Mendeleeva, vol. XLVI, no. 5, pp. 57–63 [in Russian].
3. Predtechenskiy, M., Cherepanov, A. (2010) Plazmohimicheskii sintez nanoporoshkov tugoplavkikh soedineniy i ih primeneniye dlya modifitsirovaniya konstruktsionnykh staley i spлавov [*Plasma-chemical synthesis of nanopowders of refractory compounds and their application for modifying structural steels and alloys*]. Liteyschik Rossii, no. 3, pp. 28–29 [in Russian].
4. Cherepanov, A., Drozdov, V., Manolov, V., Poluboyarov, V. (2012) Vliyanie nanoporoshkov tugoplavkikh soedineniy na svoystva serogo chuguna [*Influence of nanopowders of refractory compounds on the properties of gray cast iron*]. Tyazheloe mashinostroenie no. 8, pp. 8–11 [in Russian].
5. Aftandilyants, E., Lopatko, K. (2016) Proizvodstvo i primeneniye metallicheskih nanochastits [*Production and application of metallic nanoparticles*]. Materialy XIV Vseukrayinskoy naukovopraktichnoy konferentsiy "Spetsialna metalurgiya: vchora, sododni, zavtra". Materials XIV of the All-Ukrainian Scientific and Practical Conference "Special Metallurgy: Yesterday, Today, Tomorrow", pp. 36–56 [in Russian].
6. Kalinina, A. (1999) Strukturoobrazovanie pri ohlazhdenii zhidkikh metallov, soderzhaschih ultradispersnyie chastitsy [*Structure formation upon cooling of liquid metals containing ultrafine particles*]. Candidate's thesis. Novosibirsk: ITPM SO RAN [in Russian].
7. Kalinina, A., Cherepanov, A., Popov, V., Poluboyarov, V., Plaksin, S. (1999) Vliyanie ultradispersnykh tugoplavkikh soedineniy na strukturu zatverdevayuschego splava [*Influence of ultradisperse refractory compounds on the structure of a solidifying alloy*]. Preprint no. 5–99. Novosibirsk: ITPM SO RAN [in Russian].
8. Kalinin, V., Hrychikov, V., Krivosheev, V. (2004) O kriterialnoy otsenke effektivnosti odifikatorov pri obrabotke chugunov [*About a criterial estimation of efficiency of modifiers at processing of pig-iron*]. Teoriya i praktika metallurgii, no. 2, pp. 25–29 [in Russian].

9. Kalinin, V., Hryichikov, V., Krivosheev, V., Menyaylo, E. (2010) Teoriya i praktika odifitsirovaniya chuguna ultra- i nanodispersnymi materialami [Theory and practice of modifying cast iron with ultra- and nanodispersed materials]. Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost, no. 5, pp. 41–45 [in Russian].
10. Kalinin, V. (2005) Naukovi osnovi progresivnih tehnologiy modifikuvannya ta leguvannya chavuniv dlya vilivkiv metalurgynogo obladnannya [Scientific fundamentals of advanced technologies for the modification and alloying of pig iron for casting of metallurgical equipment]. Extended abstract of Doctor's thesis. Natsionalna metalurgiyana akademiya Ukrayini. Dnipropetrovsk [in Russian].
11. Kalinin, V., Hryichikov, V., Krivosheev, V. (2004) Prakticheskie aspekty primeneniya ultradispersnykh modifikatorov dlya chugunnykh otlivok [Practical aspects of the use of ultradisperse modifiers for cast iron castings]. Metall i lite Ukrainy, no. 4, p. 4–6 [in Russian].
12. Kalinin, V., Kondrat, A. (2009) Rol tugoplavkikh nanochastits v modifitsiruyuschih protsessah pri kristallizatsii chugunnykh otlivok [The role of refractory nanoparticles in modifying processes during the crystallization of cast iron castings]. Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv, no.1, pp. 14–21 [in Russian].
13. Saburov, V. (1984) Vybory modifikatorov i praktika modifitsirovaniya liteynykh splavov [The choice of modifiers and the practice of modifying casting alloys]. Omsk: OmPI, 98 p. [in Russian].
14. Pat. 2494152 Rossiya. Sposob nauglerozhivaniya chuguna s ispolzovaniem nanostrukturirovannogo nauglerozhivatelya [Method for Carbonization of Cast Iron Using a Nanostructured Carburizing Agent]: MPK C21C 1/08 (2006.01), C21C 5/52 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01). Panfilov E. V., Abramov V. I., Gumerov I. F., Gurtovoy D. A., Abdulhalikov R. R., Korolev S. P.; patentoobladatel Otkrytoe aktsionernoe obschestvo «KAMAZ». – № 2011141402/02; zayavl. 12.10.2011; opubl. 27.09.2013 Byul. № 27.
15. Rabinovich, V., Havin, Z. (1991) Kratkiy himicheskiy spravochnik [Brief Chemical Handbook]. A. Potehina, A. Efimova (Ed). L.: Himiya, 432 p. [in Russian].
16. Kotelnikov, R. (1989) Osobo tugoplavkie elementy i soedineniya: sprav [Especially refractory elements and connections: reference]. M.: Metallurgiya, 410 p. [in Russian].
17. Samsonov, G., Borisov, A., Zhidkova, T. et al. (1978) Fiziko-himicheskie svoystva oksidov: spravochnik [Physicochemical Properties of Oxides: A Handbook]. G. V. Samsonova (Ed). Moscow: Metallurgiya, 472 p. [in Russian].
18. Alekseev, A., Bovkun, G., Bolgar, A. et al. (1986) Svoystva, poluchenie i primeneniye tugoplavkikh soedineniy: sprav. [Properties, production and application of refractory compounds: Ref.]. T. Ya. Kosolapovoy (Ed). Moscow: Metallurgiya, 928 p. [in Russian].
19. Arzamasov, B., Sidorin, I., Kosolapov, G. (1986) Materialovedenie: Uchebnyy dlya vysshikh tehnikeskikh uchebnykh zavedeniy [Material Science: A Textbook for Higher Technical Institutions]. B. N. Arzamasova (Ed). Moscow: Mashinostroenie, 384 p. [in Russian].
20. Lahtin, Yu. (1990) Metallovedenie: uchebnyy dlya vysshikh uchebnykh tehnikeskikh uchebnykh zavedeniy [Metal Science: A Textbook for Higher Educational Technical Institutions]. Mashinostroenie, 528 p. [in Russian].
21. Sidorov, E. (2011) Fiziko-himicheskie osnovy liteynogo proizvodstva. Protsessy kristallizatsii i strukturoobrazovaniya: uchebnoye posobie [Physico-chemical foundations of foundry production. Processes of crystallization and structure formation: a textbook]. Vladimir: Izd-vo Vladim. gos. un-ta, 230 p. [in Russian].
22. Marukovich, E., Stetsenko, V., Solovey, A. (2001) Rol alyuminiya, kremniya i ih oksidov v protsesse grafitiziruyuschego modifitsirovaniya chugunov [The role of aluminum, silicon and their oxides in the process of graphitizing modification of cast irons. Casting and metallurgy]. Lite i metallurgiya, no. 2, pp. 96–97 [in Russian].
23. Zyikova, A. (2015) Vliyeniye ultradispersnoy smesi, TiO_2 , ZrO_2 i kriolita na strukturoobrazovaniye i fiziko-mekhanicheskiye svoystva konstruktivnykh chugunov [Influence of the ultradispersed mixture, TiO_2 , ZrO_2 and cryolite on the structure formation and physicomachanical properties of structural cast irons]. Extended abstract of candidate's thesis. Barnaul, 20 p. [in Russian].
24. Eremin, E., Minnehanov, G., Filippov, Yu., Minnehanov, R., Trenihin, M. (2010) Issledovaniye svoystv poroshka karbonitrida titana, poluchennogo plazmohimicheskim sintezom [Investigation of the properties of titanium carbonitride powder obtained by plasma-chemical synthesis]. Omskiy nauchnyy vestnik, Vol. 87, no. 1, pp. 27–31 [in Russian].
25. Boguslaev, A., Klochihin, V., Lyisenko, N., Naumik, V. (2011) Ispolzovaniye nanotekhnologii v liteynom proizvodstve [Use of nanotechnology in foundry]. Visnik Donbaskoy derzhavnoyi mashinobudivnoyi akademiyi, no. 4 (25), pp. 23–28 [in Russian].
26. Pat. 2443794 Rossiya. Modifikator dlya staley s splavov [Modifier for steels with alloys]: MPK C22C 35/00 (2006.01). Minnehanov G. N., Eremin E. N., Minnehanov R. G.; patentoobladatel Minnehanov R. G., Gosudarstvennoye obrazovatelnoye uchrezhdeniye vysshhego professionalnogo

- obrazovaniya «Omskiy gosudarstvennyy tekhnicheskyy universitet». – № 2010104237/02; zayavl. 08.02.2010, Byul. № 23; opubl. 27.02.2012, Byul. № 6.
27. Kalinichenko, A., Slutskiy, A., Sheynert, V., Zyik, N., Borodulya, V., Rabinovich, O. (2015) Perspektivy ispolzovaniya nanorazmernykh poroshkov dlya polucheniya modifitsiruyuschih ligatur [*Prospects for the use of nano-sized powders for obtaining modifying ligatures*]. Lite i metallurgiya, no. 1 (78), pp. 65–73 [in Russian].
 28. Minnehanov, G., Shuykin, O., Minnehanov, R. (2009) Vliyanie modifitsirovaniya nanochastitsami karbonitrida titana i legirovaniya titanom na strukturu i svoystva doevtekticheskikh chugunov [*Effect of modification of titanium carbonitride nanoparticles and titanium doping on the structure and properties of pre-eutectic cast irons*]. Omskiy nauchnyy vestnik, Vol. 77, no. 1, pp. 22–25 [in Russian].
 29. Davyidov, S. (2006) Nanomodifikator kak instrument gennoy inzhenerii strukturnogo sostoyaniya rasplava chuguna. Modifitsirovanie kak effektivnyy metod povysheniya kachestva chugunov i staley: [*Nanomodifier as an instrument of genetic engineering of the structural state of cast iron melt. Modification as an effective method of improving the quality of cast iron and steel*]. Sbornik dokladov Liteynogo konsiliuma no. 1. Chelyabinsk: Chelyabinskyy Dom pečhati, 12 p [in Russian].
 30. Uskenbaeva, A., Shamelhanova, N. (2016) Otsenka modifitsiruyushey sposobnosti nanostrukturykh dobavok k chugunu [*Estimation of the modifying ability of nanostructured additives to cast iron*]. Vestnik KazNITU, no. 2, pp. 184–190 [in Russian].
 31. Uskenbaeva, A., Shamelhanova, N. (2016) K primeneniyu fullerenovoy cherni v kachestve nanomodifikatora chugunov [*To the use of fullerene black as a nanomodifier of cast irons*]. Vestnik KazNU imeni AL'-Farabi, no. 1, pp. 106–113 [in Russian].
 32. Kuznetsov, M., Kolmogorov, D., Zernin, E. (2012) Upravlenie strukturoy i svoystvami metallov metodom modifitsirovaniya [*Control of the structure and properties of metals by the method of modification*]. Tehnologiya mashinostroeniya, no. 2, pp. 5–8 [in Russian].
 33. Eletskiy, A., Smirnov, B. (1991) Klaster C60 – novaya forma ugleroda [*Cluster C60 – a new form of carbon*]. Uspehi fizicheskikh nauk. Vol. 161. no 7. pp. 173–192 [in Russian].
 34. Eletskiy, A., Smirnov, B. (1995) Fullereny i struktury ugleroda [*Fullerenes and carbon structures*]. Uspehi fizicheskikh nauk, Vol. 165, no. 9, pp. 977–1009 [in Russian].
 35. Pat. 2080961 Rossiya. Sposob polucheniya iznosostoykikh otlivok iz chuguna [*Method for obtaining wear-resistant castings from cast iron*]: MPK B22D27/20, C21C1/08, B22D1/00. Krushenko G. G., Pinkin V. F., Troshkin B. I., Osinenko S. A.; patentoobladatel: Respublikanskiy inzhenerno-tehnicheskyy tsentr po vosstanovleniyu i uprochneniyu detaley mashin i mekhanizmov SO RAN. – № 94012068/02; zayavl. 07.04.1994, opubl. 10.06.1997.
 36. Komarov, O., Volosatnikov, V., Provorova, I., Komarova, T., Baranovskiy, K. (2014) Nanorazmernyye i ultradispersnyye chastitsy v liteynykh tekhnologiyah [*Nanosize and ultrafine particles in foundry technologies*]. Lite i metallurgiya, no. 2 (75), pp. 42–46 [in Russian].
 37. Patent Ukrainy na vynahid 17647 A. Modifikator dlya obrobky chavunu [*Modifier for cast iron processing*]: MPK (2006) C22C 35/00. Lagoda G. I., Rozbeyko V. P., Kalinin V. T., Filipchik A. M.; vlasnik patentu: virobnicho-komertsyna firma tovaristvo z obmezhenoyu vldpovldalnlstyu «Status». – № 97010308; zayavl. 27.01.1997; opubl. 06.05.1997.
 38. Kalinichenko, A., Slutskiy, A., Sheynert, V. (2015) Ispolzovanie modifitsiruyushey ligatury, soderzhashey nanodispersnye poroshki aktivnykh elementov pri poluchenii vysokoprochnogo chuguna s sharovidnym grafitom [*Use of a modifying master alloy containing nanodispersed powders of active elements in the production of high-strength cast iron with nodular graphite*]. Lite i metallurgiya, no. 3 (80), pp. 101–106 [in Russian].
 39. Titov, V., Trotsan, A., Arnautov, A. (2009) Vliyanie ultradispersnykh modifikatorov na ekspluatatsionnyye svoystva chugunnykh izlozhnits. [*Influence of ultradisperse modifiers on the operational properties of cast iron molds*]. Visnik Priazovskogo derzhavnogo tekhnichnogo universitetu, no. 19, pp. 87–90 [in Russian].
 40. Rudnitskiy, F., Kulikov, S. (2017) Modifitsirovanie chugunov ultradispersnymi dobavkami. [*Modification of cast irons by ultradisperse admixtures*]. Lite i metallurgiya, no.1(86), pp. 11–15 [in Russian].
 41. Kondrat'ev, V., Balanovskii, A., Ivanov, N., Ershov, V., Korniyakov, M. (2014) Evaluation of the effect of modifier composition with nanostructured additives on grey cast iron properties. Metallurgist, Vol. 58 (№ 5– 6), pp. 377–387 [in English].
 42. Zyikova, A., Lyichagin, D., Chumaevskiy, A., Kurzina, I., Novomeyskiy, M. (2014) Vliyanie modifitsirovaniya ultradispersnyimi poroshkami oksidov tugoplavkikh metallov i kriolita na strukturu, mekhanicheskie svoystva i razrushenie chuguna C425. [*Influence of modification of ultradisperse powders of refractory metal oxides and cryolite on the structure, mechanical properties and*

- destruction of cast iron CЧ25*]. Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya, Vol. 57, no. 11, pp. 37–42 [in Russian].
43. Korotaeva, Z. (2008) Poluchenie ultradispersnykh poroshkov mehanohimicheskim sposobom i ih primeneniye dlya modifitsirovaniya materialov [*Preparation of ultradisperse powders by the mechanochemical method and their application for the modification of materials*]. Extended abstract of candidate's thesis. Kemerovo [in Russian].
44. Kopycinski, D. (2009) Inoculation of chromium white cast iron. Archives of foundry engineering. Vol. 9, Iss. 1, pp. 191–194 [in English].
45. Hou, Y., Wang, Y., Pan, Z., Yu, L. (2012) Influence of rare earth nanoparticles and inoculants on performance and microstructure of high chromium cast iron. Journal of Rare Earths, Vol. 30, Iss. 3, pp. 283–288 [in English].
46. Chung, R.J., Tang, X., Li, D.Y., Hinckley, B., Dolman, K. (2013) Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance. Wear, Vol. 301, Iss. 1–2, pp. 695–706 [in English].
47. Collini, L., Nicoletto, G., Konecna, R. (2008) Microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron. Materials Science and Engineering A., Vol. 488, Iss. 1–2, pp. 529–539 [in English].
48. Olsen, S.O., Skaland, T., Hartung, C. (2004) Inoculation of grey and ductile iron a comparison of nucleation sites and some practical advises. 66th World Foundry Congress, 6–9 September 2004, Istanbul, Turkey; Proceedings. Vol. 1, pp. 12 [in English].
49. Jezierski, J., Bartocha, D. (2007) Properties of cast iron modifying with use of new inoculants. Journal of achievements in materials and manufacturing engineering, Vol. 22, Iss. 1, pp. 25–28 [in English].
50. Akira, O., Hidekazu, M. (1994) Inoculation mechanism of grey cast iron. Technology reports Kansai University, no. 36, pp. 85–95 [in English].
51. Fras, E., Gorny, M. (2012) An inoculation phenomenon in cast iron. Archives of metallurgy and materials, Vol. 57, Iss. 3, pp. 767–777 [in English].
52. Ferro, P., Fabrizi, A., Cervo, R., Carollo, C. (2013) Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 213, Iss. 9, pp. 1601–1608 [in English].
53. Poluboyarov, V. (2010) Ultra- i nanodispersnyye keramicheskie poroshki dlya modifikatsii metallov i spлавov [*Ultra- and nanodispersed ceramic powders for the modification of metals and alloys*]. Tsvetnyye metalli: sb. dokladov II Mezhdunarodnogo kongressa. Krasnoyarsk, pp. 624–627 [in Russian].

Поступила 22.06.2018

ВНИМАНИЕ!

*Подписку на наши журналы «Процессы литья»,
«Металл и литье Украины» можно оформить
в редакции.*

*Физико-технологический институт металлов и
сплавов НАН Украины
03142, Киев, бул. Вернадського, 34/1*

*Тел. (044) 424-04-10;
Факс: 424-35-15; E-mail: proclit@ptima.kiev.ua
Internet: <http://www.ptima.kiev.ua>*