

УДК 669.111.2

В. Л. Найдек, А. М. Верховлюк

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

НЕКОТОРЫЕ РАЗМЫШЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ШАРОВИДНОГО ГРАФИТА В ЧУГУНЕ

Рассмотрено влияние щелочноземельных, редкоземельных и примесных элементов на межфазные свойства железоуглеродистых расплавов и в итоге – на процесс образования включений графита шаровидной формы. Представлен предполагаемый механизм образования графита в чугунах.

Ключевые слова: щелочноземельные и редкоземельные элементы, шаровидный графит, межфазные свойства, карбид железа, энтальпия растворения.

Розглянуто вплив лужноземельних, рідкоземельних та домішкових елементів на міжфазні властивості залізоуглецевих розплавів і в результаті – на ріст включень графіту кулястої форми. Представлено імовірний механізм утворення кулястого графіту в чавуні.

Ключові слова: лужноземельні та рідкоземельні елементи, кулястий графіт, міжфазні властивості, карбід заліза, ентальпія розчинення.

It was studied the influence of alkaline-earth, rare-earth and impurity elements on the interfacial properties of iron-carbon melts and also on the process of graphite nodules formation. A likely mechanism of the graphite formation in cast iron is represented also.

Keywords: alkaline-earth, rare-earth metals, nodular graphite, interfacial properties, iron carbide, dissolution enthalpy.

Несмотря на интенсивное развитие практических аспектов технологических процессов получения высококачественных чугунов с шаровидным графитом, многие принципиальные моменты его образования остаются до сих пор неясными. Например, влияние межфазных свойств на форму графитных включений в чугунах изучалось в большом количестве работ [1-12], однако однозначных заключений по вопросу механизма роста включений не имеется, то есть предполагается наличие нескольких механизмов образования шаровидного графита.

Из данных работы [2] следует, что в процессе модифицирования происходит увеличение поверхностной энергии на границе графит-расплав. При этом установили, что обработка расплавов на основе железа магнием и церием приводит к связыванию серы в прочные сульфиды и, следовательно, поверхностное натяжение

увеличивается до 1790 мДж/м², что приближается к $\sigma_{жг}$ чистого железа. Избыток магния и церия в чугуна способствует их адсорбции на межфазной границе, а так как поверхностное натяжение этих элементов сравнительно мало ($\sigma_{жг}$ Mg и Ce составляет 588 [13] и 707 мДж/м² [14] соответственно), то поверхностная энергия расплава уменьшается. Таким образом, увеличение $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{жж}$ при введении сфероидизирующих элементов связано с их взаимодействием с кислородом и серой, которые всегда присутствуют в расплавах на основе железа. При выдержке модифицированного расплава в вакууме наблюдается уменьшение $\sigma_{жг}$. Это, вероятно, связано с разложением сульфидов и последующей адсорбцией серы на межфазных границах [15]. В работах [16-17] показано, что наибольшим поверхностным натяжением обладают чугуны с 0,010-0,020 % Mg. Между тем, в этом случае в затвердевшем образце наблюдается точечный графит, либо мелкопластинчатый и междендритный. При выдержке модифицированного жидкого сплава происходит уменьшение содержания магния, при его концентрации 0,010-0,015 % в расплаве (состав, в % – 3,60 C -1,80 Si-0,50 Mn-0,11 P-0,027 S) наблюдается перегиб на концентрационной кривой поверхностного натяжения, что, вероятно, связано с частичным увеличением содержания серы и кислорода в расплаве на основе железа. Из анализа этих данных следует, что основным условием сфероидизации является не только абсолютная величина поверхностного натяжения, но и изменение условий роста графитных включений вследствие адсорбции поверхностно-активных элементов на межфазных границах жидкость-газ и жидкость-графит.

Существует предположение [9-10], что поверхностно-активные элементы дают плотные, трудно проницаемые для атомов углерода адсорбционные слои на зародышах графита, что способствует кинетическому режиму роста и ведет к образованию пластинчатого графита. Более слабые поверхностно-активные элементы (сфероидизаторы) в случае их оптимальных концентраций адсорбируются в менее плотные, проницаемые для атомов углерода слои, которые незначительно уменьшают скорость поступления углерода к зародышам. Рост графитных включений происходит в диффузионном режиме, что является условием его сфероидизации. При оптимальных концентрациях магния и церия в железоуглеродистых расплавах, по мнению автора работы [10], образуются ненасыщенные адсорбционные слои. При дальнейшем повышении концентрации этих элементов адсорбционные слои насыщаются и становятся трудно проницаемыми для углерода, то есть наблюдается десфероидизирующий эффект. Такое объяснение механизма образования шаровидного графита не дает ответа на некоторые вопросы, например, продолжительность эффекта модифицирования и др.

Б. С. Мильман с соавторами [3, 11] изучали влияние магния, церия, алюминия, висмута и сурьмы на поверхностные свойства чугуна. Исследования проводили методом лежащей капли на подложках из пирографита, измерения – как на базисной, так и призмической плоскостях. Показали, что увеличение концентрации магния от 0 до 0,09 % приводит к повышению $\sigma_{жг}$ от 1380 до 1620 мДж/м². Контактный угол смачивания (θ) базисной грани изменяется от 121 до 140 град, а призмической – от 119 до 149 град. Для чугуна, содержащего 0,18 % Ce, получено значение поверхностного натяжения 1590 мДж/м², θ на базисной и призмической гранях составляет соответственно 141 и 148 град. При повышении количества церия до 0,70 % $\sigma_{жг}$ уменьшается до 1110 мДж/м², но при этом контактный угол смачивания остается таким же, как и для расплава с 0,18 % Ce. Добавки сурьмы и висмута в расплав влияют на поверхностное натяжение чугуна также, как и большие концентрации церия.

Установили, что разница межфазного натяжения между базисной гранью графита и расплавом немодифицированного чугуна больше, чем между призмической и расплавом ($\sigma_{001} > \sigma_{hko}$), а добавки магния и церия изменяют это соотношение на обратное. Это влияние связывают с преимущественной десорбцией примесных элементов на призмических плоскостях включений графита при введении в расплав магния и церия.

В работе [8] отмечается, что увеличение содержания магния в чугуне незначительно изменяет $\sigma_{жг}$. При увеличении концентрации от 0,02 до 0,06 % поверхностное натяжение изменяется от 1320 до 1390 мДж/м². Здесь также $\sigma_{001} < \sigma_{hk0}$.

По мнению авторов работы [18], пластинчатый графит и сферокристалл графита представляют один и тот же тип графитного кристаллита, разновидности которого различаются степенью некристаллографического разветвления и соотношением скоростей поперечного и продольного роста. Гипотеза образования включений графита основана на расщеплении винтовых дислокаций. Например, при редком расщеплении преобладает продольный рост пластинчатых ответвлений, а при усиленном расщеплении, которое сопровождается веерным разворотом пластин, процесс расщепления уже на ранних стадиях приводит к образованию шаровидного графита, ограненного базисными плоскостями. Элементы-модификаторы при обработке расплава адсорбируются на поверхности кристаллита графита, за счет этого выравниваются скорости роста в различных направлениях [19-20]. Кроме того, кислород, сера и другие поверхностно-активные элементы адсорбируются преимущественно на призмных гранях, снижают их поверхностную энергию, а, следовательно, и соотношение межфазных энергий между призмной и базисной гранями графита [18]. В этом случае устойчивой становится пластинчатая форма графитных включений. Аналогичное действие наблюдается и при избытке модификаторов, которые замещают поверхностно-активные элементы группы кислорода, адсорбируясь при этом на призмных плоскостях графита. Предполагается, что шаровидная форма не является результатом присутствия в расплаве модифицирующих добавок, а вследствие энергетических особенностей роста таких структур представляет собой естественную форму графита в чистых Fe-Si-C сплавах.

В исследованиях [21-24] установлено, что в неравновесных системах разница химических потенциалов компонентов в твердой и жидкой фазах вносит отрицательный вклад в межфазное натяжение, и межфазная энергия на границе с железоуглеродистым расплавом значительно ниже, чем при равновесии. В связи с этим при росте кристалла из расплава в условиях, близких к равновесию, растут кристаллы с плоскими гранями, которые определяются высокой межфазной энергией и стремлением кристалла к форме с минимальной поверхностной энергией. При растворении такого кристалла в насыщенном расплаве грани покрываются фигурами травления [25]. Предполагается, что при растворении твердого тела его межфазная энергия несколько ниже, чем при росте кристалла и равновесии.

При анализе полученных результатов по межфазному взаимодействию их удобно представить в виде корреляционной зависимости между разностью углов смачивания базисной и призмной граней подложки из пирографита и аналогичной величиной работы адгезии (рис. 1). Представленные данные выявляют корреляцию по воздействию элементов на форму включений графита. Общий вывод, который можно сделать: для образования шаровидных включений графита работа адгезии на базисной плоскости должна быть больше, чем на призмной. Сформулированное условие является необходимым, но не достаточным.

Что касается влияния скорости охлаждения на образование шаровидного графита, то в общем виде можно сформулировать так: увеличение скорости охлаждения облегчает получение графитных включений шаровидной формы. Экспериментально установили, что при ускоренном охлаждении (10 К/с) и на базисной, и на призмной поверхностях подложки преимущественный рост графита происходит на базисной плоскости.

Представленные результаты экспериментов по изучению межфазных свойств и влияния скорости охлаждения на рост включений графита позволяют сделать вывод, что подавление роста на призмных кристаллографических гранях поликристалла графита является важнейшим условием получения графитных включений в компактной форме. Причем, это условие можно удовлетворить как созданием адсорбированных слоев определенного состава на растущих гранях, так и регулируя скорость

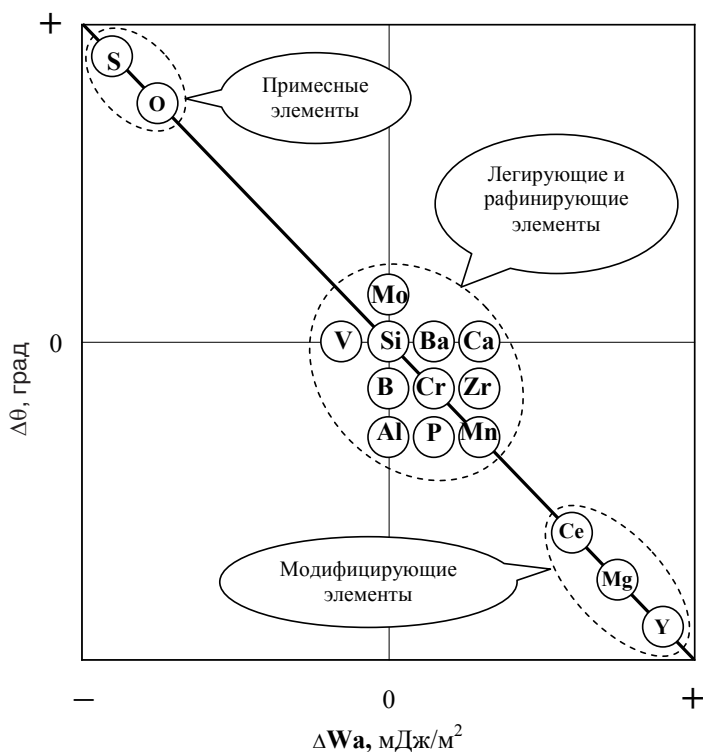


Рис. 1. Влияние химических элементов на межфазные свойства в системе насыщенный Fe-C-расплав – графит

подвода атомов углерода из расплава, то есть изменяя режим роста поликристалла от кинетического к диффузионному в результате увеличения скорости охлаждения, химического состава и ряда других факторов.

Последнее положение требует особого рассмотрения. Как известно из практики получения аморфных металлических материалов, для существенного подавления диффузионной подвижности атомов в металлическом расплаве необходимы скорости охлаждения 10^6 - 10^7 К/с [26-27]. В данной работе заметное влияние этого параметра наблюдается в интервале скоростей, где подавление диффузионной подвижности атомов практически невозможно (от 0,9 до 10 К/с). Следовательно, механизм этого эффекта несколько другой. Для его выяснения обратились к исследованиям строения и физических свойств жидких чугунов. Многочисленные работы по изучению жидкого состояния металлов и сплавов, в том числе чугуна, свидетельствуют о том, что жидкий чугун представляет собой сложную систему с наличием динамической микронеоднородности. Детальные рентгеноструктурные исследования жидких сплавов железа с углеродом показывают, что равновесное состояние расплава предполагает существование двух типов упорядочений: один тип соответствует раствору углерода в железе, другой – углеродсодержащим группировкам типа карбидов. Графитоподобные группы атомов, отмечаемые некоторыми исследователями, неустойчивы и распадаются (дорастворяются) с ростом температуры и времени выдержки жидкого металла [28-33].

Таким образом, часть атомов углерода, необходимых для роста включений графита, связана с атомами металла растворителя (железа). Для их выделения при охлаждении необходимо преодолеть энергетический барьер, то есть совершить переход из метастабильного состояния в стабильное. Скорость такого процесса существенно зависит от высоты энергетического барьера (энергии активации) и температуры, он может протекать достаточно медленно. Если характерное вре-

Кристаллизация и структурообразование сплавов

мя теплоотвода меньше аналогичной величины для распада углеродсодержащих группировок в расплаве, то они сохраняются после кристаллизации и в твердом состоянии, что и наблюдается на практике. Можно уверенно сказать, что причиной уменьшения скорости доставки атомов углерода к межфазной границе графит-расплав при ускоренном охлаждении является ограниченная скорость распада углеродсодержащих группировок металла с углеродом, а не снижение диффузионной подвижности атомов углерода. Микрогруппировки в этом процессе играют роль внутренних источников атомов углерода с ограниченной скоростью их выделения.

Химический состав и стабильность таких группировок существенно различаются наличием тех или других химических элементов в расплаве. Свободная энергия образования предполагаемых соединений в железоуглеродистых расплавах представлена в таблице [34].

Из приведенных данных видно, что свободная энергия имеет положительные значения только для карбидов магния, то есть эти соединения нестойкие. Если рассмотреть взаимодействие атомов углерода с атомами магния, то ближе всего оно относится к образованиям, которые признано называть «энергетические структуры». При этом одновременно происходит образование и разрушение химических

Свободная энергия образования предполагаемых соединений в железоуглеродистом расплаве

Соединение	Температура, К	Свободная энергия образования (ΔZ), кДж/моль
CaC ₂	1600	- 5,81
	1700	- 5,93
	1800	-5,91
Mg ₂ C ₃	1600	7,27
	1700	8,44
	1800	9,62
MgC ₂	1600	6,51
	1700	7,11
	1800	7,68
Mn ₇ C ₃	1600	- 9,11
	1700	- 9,45
	1800	- 10,10
Cr ₂₃ C ₆	1600	- 27,06
	1700	- 27,27
	1800	- 27,49
Cr ₇ C ₃	1600	- 12,34
	1700	- 12,49
	1800	- 12,63
Cr ₂ C ₃	1600	- 6,70
	1700	- 6,82
	1800	- 6,91
Fe ₃ C	1600	- 0,35
	1700	- 0,41
	1800	- 0,46
SiC	1600	- 2,42
	1700	- 2,34
	1800	- 2,15
FeSi	1800	- 3,47
FeSi ₂	1800	- 4,11

Кристаллизация и структурообразование сплавов

связей между углеродом и магнием. Таким образом, можно заключить, что магний в железоуглеродистых расплавах в основном проявляет рафинирующую и защитную функции атомов углерода от их взаимодействия с примесными элементами.

Примесные, легирующие и модифицирующие элементы в расплаве как повышают, так и снижают высоту энергетического барьера, определяя тем самым скорость распада микрогруппировок, что, в конечном итоге, существенно сказывается на форме графитных включений. Механизм этого явления имеет двойственный характер:

элементы, проявляющие поверхностно-активные свойства, не участвуют в образовании стойких химических связей в группировках, располагаются на их границах и могут оказывать существенное влияние на рост включений графита при небольшой их концентрации; поверхностно-инактивные элементы легирующего типа (кремний, хром, марганец, ванадий и т. п.) могут стабилизировать или дестабилизировать микрогруппировки, участвуя в организации химических связей внутри последних. Например, карбидообразующее действие хрома объясняется тем, что он связывает углерод более сильно, чем железо, повышая таким образом энергетический барьер разрушения углеродсодержащих группировок [35]. Кремний, наоборот, образует более сильные связи с железом, чем углерод, способствуя снижению потенциального барьера и усиливая графитизацию чугуна [36] (рис. 2).

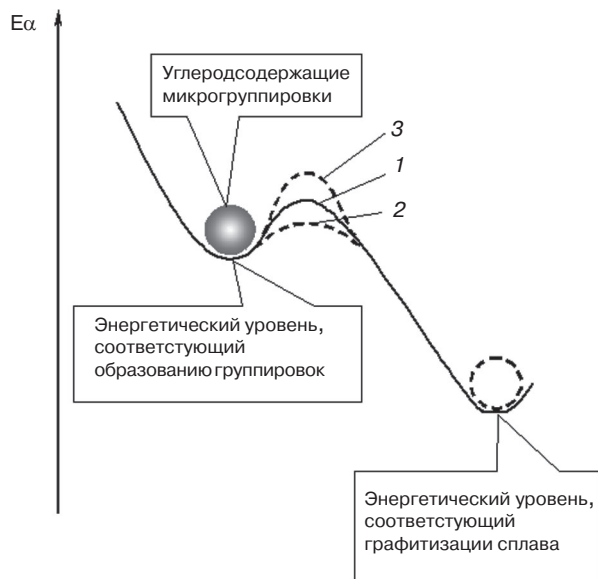


Рис. 2. Влияние кремния и хрома на устойчивость углеродсодержащих группировок: 1 – Fe-C расплав; 2 – Fe-C расплав, легированный кремнием; 3 – Fe-C расплав, легированный хромом

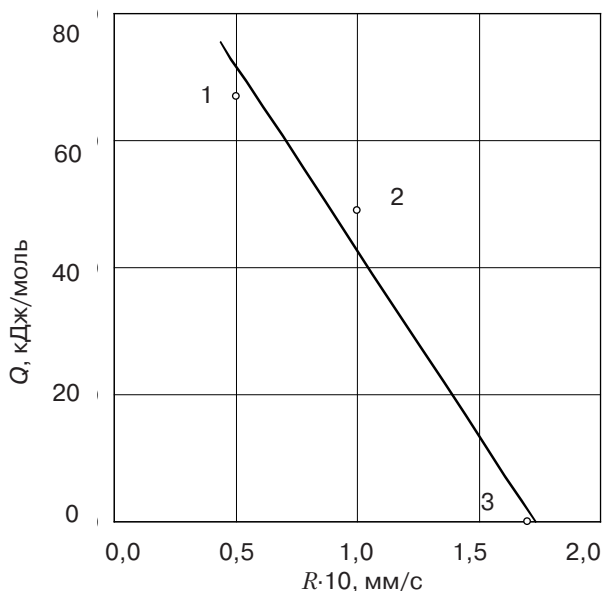


Рис. 3. Взаимосвязь между скоростью затвердевания и теплотой смешения углерода с железом, никелем и кобальтом: 1 – Fe-C расплав; 2 – Ni-C расплав; 3 – Co-C расплав

С этих позиций объясняется, по крайней мере качественно, известный факт: минимальная скорость охлаждения, необходимая для образования включений шаровидного графита, при прочих равных условиях увеличивается в ряду сплавов чугун, никель-углерод, кобальт-углерод [37]. Кстати, этот ряд не соответствует последовательности в триаде железа Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. На рис. 3 отражена корреляционная зависимость между энтальпией растворения графита [38-40] и минимальной скоростью затвердевания, обеспечивающей получение шаровидного графита [37]. Приведенный график

свидетельствует о высоком уровне корреляции этих величин. Увеличение первой парциальной энтальпии растворения графита можно трактовать как уменьшение энергии связи металл-углерод в упомянутом ряду сплавов, благодаря чему снижается устойчивость углеродсодержащих микрогруппировок и увеличивается скорость их распада. В результате для образования включений шаровидного графита необходимо увеличить скорость затвердевания, чтобы обеспечить необходимое соотношение между скоростями осаждения атомов углерода на поверхность растущего включения и выделения его из расплава.

Основным условием получения включений графита в шаровидной форме является обеспечение преимущественного роста базисных граней графита, что достигается путем рафинирования расплава по кислороду, сере, другим поверхностно-активным элементам и адсорбцией модификаторов на призматических гранях графитного включения. При этом разность значений работ адгезии на базисной и призматической плоскостях графита становится положительной, а рост включений осуществляется в диффузионном режиме.

Увеличение скорости охлаждения приводит к изменению соотношения скоростей роста на базисной и призматической гранях графита и в целом благоприятствует установлению квазидиффузионного режима роста.



Список литературы

1. *Моисеев Ю. В., Борисов Г. П.* Влияние редкоземельных элементов на поверхностное натяжение чугуна и смачиваемость графита жидким чугуном // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. – Киев: Наук. думка, 1971. – С. 160-162.
2. *Selcuk E., Kirkwood D.* Surface Energies of Liquid Cast Irons Containing Magnesium and Cerium // J. Iron and Steel Inst. – 1973. – V. 211, № 1. – P. 134-140.
3. Межфазное натяжение и форма графита, кристаллизующегося в жидком чугуне / Б. С. Мельман, Н. Н. Александров, В. Т. Солеников и др. // Литейн. про-во. – 1976. – № 5. – С. 3-6.
4. Рост графита из расплава / А. К. Билецкий, В. С. Шумихин, А. М. Верховлюк и др. // Расплавы. – 1992. – № 5. – С. 33-39.
5. *Билецкий А. К., Шумихин В. С., Верховлюк А. М.* Образование шаровидного графита в расплаве чугуна // Процессы литья. – 1992. – № 1. – С. 92-97.
6. *Верховлюк А. М., Шумихин В. С., Назаренко А. В.* Особенности роста шаровидных включений графита в чугуне // Там же. – 2007. – № 5. – С. 11-18.
7. *Верховлюк А. М.* Особенности взаимодействия модификаторов с жидким чугуном // Металлы. – 2007. – № 6. – С. 22-28.
8. *Takita M., Ueda Y.* Influence of Interfacial Energy on the Shape of Graphite in Cast Iron // Trans. Jap. Inst. Met. – 1979. – V. 20, №10. – P. 569-576.
9. *Сидоренко Р. А.* О механизме влияния поверхностно-активных элементов на форму графита в чугуне // Изв. АН СССР. Металлы. – 1967. – № 2. – С. 138-145.
10. *Сидоренко Р. А.* К вопросу о механизме влияния поверхностно-активных элементов на форму графита в чугуне и сплавах Со-С и Ni-С // Поверхностные свойства расплавов. – Киев: Наук. думка, 1982. – С. 246-252.
11. *Мильман Б. С., Попова Н. Ю.* Получение чугуна с шаровидным графитом методом обработки металла солями магния и комплексными присадками // Получение и свойства чугуна с шаровидным графитом. – М.: Машгиз, 1962. – С. 226-234.
12. *Лепинских Б. М., Телицин И. И.* Физико-химические закономерности модифицирования железоуглеродистых расплавов. – М.: Наука, 1986. – 96 с.
13. *Ниженко В. И., Флока Л. И.* Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
14. Поверхностное натяжение и плотность жидких редкоземельных металлов / А. Л. Сухман, В. И. Кононенко, С. Л. Груверман и др. // Поверхностные свойства расплавов. – Киев: Наук. думка, 1982. – С. 107-117.

15. Kazakevitch P., Urfain C. Tension Superficielle du fer Liquid et de Alliage – Pt. 3. Elements des groupes 5 (N, P, As, Sb, V), 4 (C, Si, Sn, Zr) et (B, Al, La, Ce) // Met. Sci. Rev. Met. – 1961. – V. 52, № 12. – P. 931-947.
16. Ващенко К. И., Рудой А. П. Измерение поверхностного натяжения магниевого чугуна // Поверхностные явления в металлургических процессах. – М.: Металлуриздат, 1963. – С. 227-235.
17. Иванченко В. Г., Буклан Б. А. Поверхностные явления при обработке чугуна магниевыми модификаторами // Процессы литья. – 1991. – № 3. – С. 53-56.
18. Бунин К. П., Малиночка Я. Н., Таран Ю. Н. Основы металлографии чугуна. – М.: Металлургия, 1969. – 415 с.
19. Влияние добавок магния и церия на структуру чугуна. Свойства расплавленных металлов / С. Г. Давыдова, А. П. Любченко, М. В. Можаров и др. – М.: Наука, 1974. – № 6. – 145 с.
20. Петриченко А. М., Можаров М. В., Смолякова Т. М. О ферротизирующем воздействии повышенных количеств магния на структуру высокопрочного чугуна // Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – № 3. – С. 120-122.
21. Межфазные и капиллярные явления в процессах роста и растворения кристаллов и кристаллизации сплавов / Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, Э. М. Лебович и др. // Порошковая металлургия. – 1974. – № 6. – С. 55-63.
22. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Григоренко Н. В. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. – Киев: Наук. думка, 1983. – 98 с.
23. Изучение границы раздела фаз расплав-твердый металл / А. А. Рыжиков, Н. А. Денисова, Р. В. Чуднер и др. Свойства расплавленных металлов. – М.: Наука, 1974. – С. 34-38.
24. Spaenser F., Meyer R. The Surface Tention in a Structural Model for the Solid-liquid Interface // Scr. Met. – 1976. – V. 10, № 1. – P. 37-43.
25. Вульф Ю. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. – М.: Гостехиздат, 1952. – 343 с.
26. Мирошниченко И. С. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
27. Аморфные сплавы / А. И. Манохин, Б. С. Митин, В. А. Васильев и др. – М.: Металлургия, 1984. – 160 с.
28. Гистерезис вязкости железоуглеродистых расплавов / В. С. Шумихин, В. М. Замятин, Б. А. Баум и др. // Литейн. про-во. – 1978. – № 6. – С. 4-5.
29. О состоянии углерода в жидком чугуне / М. В. Волощенко, А. С. Лашко, О. И. Слуховский и др. // Там же. – 1976. – № 2. – С. 5-7.
30. Steeb S., Waber M. Der Aufbau von Eisen – Kohlenstoff – Sennelzen // Giesserreiferorschung. – 1979. – 31, № 4. – S. 101-106.
31. Мельник Б. А. Рентгенографическое исследование временной зависимости структуры жидкого чугуна // Изв. АН СССР. Металлы. – 1981. – № 6. – С. 52-54.
32. Романова А. В. Структура металлических расплавов // Структура реальных расплавов. – Киев: Наук. думка, 1988. – С. 204-235.
33. Okada Akira, Miyake Hiderazn, Ozaki Ryohi. Liquid Structur of Cast Iron // Technol. Repts. Kansa Univ. – 1988. – № 30. – P. 99-109.
34. Элиот Д. Ф., Глейзер М., Ромакришина В. Термохимия сталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
35. Витусевич В. Т., Билецкий А. К., Шумихин В. С. Влияние хрома на энтальпию растворения графита в жидком железе // Изв. АН СССР. Металлы. – 1986. – № 3. – С. 47-49.
36. Витусевич В. Т., Билецкий А. К., Шумихин В. С. Энтальпии образования расплавов железо-кремний-углерод // Расплавы. – 1989. – № 3. – С. 5-8.
37. Сидоренко Р. А., Черменский В. И., Харчук М. Д. Условия роста сферолитов графита при затвердевании чугуна // Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. – № 2. – С. 159-165.
38. Билецкий А. К., Витусевич В. Т. Термодинамические свойства расплавов железа с углеродом // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1986. – № 1. – С. 33-37.
39. Витусевич В. Т., Билецкий А. К., Шумихин В. С. Термодинамика образования жидких сплавов Ni-C // Изв. АН СССР. Металлы. – 1988. – № 4. – С. 61-64.
40. Витусевич В. Т., Щерецкий А. А., Шумихин В. С. Термодинамические свойства расплавов системы Co-C // Расплавы. – 1988. – № 6. – С. 72-75.

Поступила 26.12.2013