УДК 519.6: 532.517+544.015

# Моделирование затвердевания бинарного сплава на основе железа, модифицированного наноразмерными частицами<sup>\*</sup>

## В.Н. Попов, А.Н. Черепанов, В.Г. Щукин

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск

### E-mail: popov@itam.nsc.ru

Предложена математическая модель затвердевания бинарного сплава железа (Fe-C), модифицированного тугоплавкими наноразмерными частицами. Описываются процессы гетерогенного зародышеобразования на поверхности наноразмерных частиц и кристаллизации сплава в цилиндрической форме. Для температуры ликвидуса принята линейная аппроксимация от концентрации растворенного углерода, закон изменения которой подчиняется правилу неравновесного рычага. Объем твердой фазы, образовавшейся вокруг зародыша, в процессе кристаллизации определяет характерный размер зёренной структуры в затвердевшем сплаве. Проведено численное моделирование затвердевания расплава в цилиндрическом тигле и рассмотрены особенности кинетики гетерогенного зарождения и роста твердой фазы. Определено, что условия зародышеобразования и кристаллизации существенно различаются внутри отливки. Показано, что по мере охлаждения расплава устанавливается объемно-последовательная кристаллизация.

**Ключевые слова:** кристаллизация, бинарный сплав, зародышеобразование, модифицирование, наноразмерные тутоплавкие частицы, численное моделирование.

#### Введение

Сплавы на основе железа являются основными конструкционными материалами практически во всех отраслях современного производства. Однако проблема повышения качества и прочности литого металла до настоящего времени является актуальной. Один из способов решения этой задачи заключается в увеличении дисперсности и однородности структуры затвердевшего сплава при добавлении в расплав наноразмерных тугоплавких частиц. На частицах возможно гетерогенное зародышеобразование, зависящее от их размера, формы и смачиваемости [1–4]. В качестве модификаторов могут служить специально подготовленные частицы материалов SiC, TiC, TiN и др. Использование такой технологии позволяет увеличить количество центров кристаллизации, повысить тем самым дисперсность и эксплуатационные свойства металла.

К настоящему времени существует значительное число работ, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям по формированию структуры литых металлов и сплавов (см., например [1, 5–9]). Технология применения наноразмерных тугоплавких химических соединений в литейном производстве представлена в [1, 10]. В исследованиях [10–14] было экспериментально подтверждено уменьшение среднего

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (проект АААА-А17-117030610136-3).

<sup>©</sup> Попов В.Н., Черепанов А.Н., Щукин В.Г., 2020

размера зерна в слитке, приводящее к улучшению прочностных свойств металла. В работах [15, 16] была предложена математическая модель гетерогенного зародышеобразования и последующего затвердевания двухкомпонентного сплава с диаграммой состояний эвтектического типа. Однако эта модель не учитывает различий условий кристаллизации в объеме металла и требует дальнейшего развития. Таким образом, построение и апробация модели затвердевания бинарного сплава, описывающей процессы в широком диапазоне исходных параметров, остается насущной задачей. Разработка новых моделей и применение численного моделирования часто является единственным способом, позволяющим получить представление об изучаемых процессах.

В настоящей работе рассматривается процесс затвердевания в керамическом цилиндрическом тигле двухкомпонентного сплава Fe-C, модифицированного тугоплавкими наноразмерными частицами. Сформулирована математическая модель, описывающая теплофизические явления в металле и форме, включая гетерогенное зародышеобразование и кристаллизацию первичной фазы (α-фазы) расплава. Определены кинетика роста твердой фазы и температурные режимы в затвердевающей отливке. По результатам численного моделирования оценивается адекватность модели кристаллизации при наличии наноразмерных частиц в бинарном сплаве на основе железа.

### Математическая модель

Рассматривается затвердевание сплава Fe-C в цилиндрическом тигле, схема которого представлена на рис. 1. Высота отливки составляет H, радиус — R, толщина термоизоляционной прокладки в донной части тигля —  $h_b$ , а боковой стенки –  $h_w$ . Расплав модифицирован тугоплавкими наноразмерными частицами с характерным размером  $l_p$ , их массовое содержание  $m_p$  не превышает 0,05 %, и поэтому они не влияют на теплофизические характеристики расплава. Теплофизические параметры металла в жидком и твердом состояниях полагаются постоянными и равными средним значениям в рассматриваемых интервалах температур. Между внешними поверхностями тигля, свободной поверхностью расплава и окружающей средой происходит теплообмен, при этом коэффициенты теплоотдачи являются постоянными. На поверхностях контакта расплава с тиглем учитывается термическое сопротивление  $R_h$ , определенное по результатам экспериментов [13]. Температура расплава в начальный момент плавления выше температуры кристаллизации металла. Контрольные точки фиксации температуры выбраны по аналогии с исследованием [13]: в центре отливки и у боковой стенки тигля.

С учетом принятых допущений и симметрии рассматриваемого процесса теплоперенос в сплаве описывается уравнением в цилиндрической системе координат (r, z):



$$c_{e}\rho_{e}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r\lambda_{e}\frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_{e}\frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho_{2}\kappa \frac{\partial f_{s}}{\partial t},$$
  
$$0 \le r \le R, \quad h_{b} \le z \le h_{b} + H, \quad t > 0, \tag{1}$$

где локальное значение коэффициентов составляет  $c_{\rm e}=c_{\rm 1},\ \rho_{\rm e}=\rho_{\rm 1},\ \lambda_{\rm e}=\lambda_{\rm 1}$  при  $f_{\rm s}=0,$ 

Рис. 1. Схема сечения цилиндрического тигля с расплавом. 1 — тигль, 2 — расплав в тигле, 3 — точки контроля температуры.  $c_e = c_2, \rho_e = \rho_2, \lambda_e = \lambda_2$  при  $f_s = 1$  и  $c_e = c_1(1 - f_s) + c_2 f_s, \rho_e = \rho_1(1 - f_s) + \rho_2 f_s, \lambda_e = \lambda_1(1 - f_s) + \lambda_2 f_s$  при  $0 < f_s < 1$ . Здесь  $f_s$  — доля твердой фазы в расплаве,  $\lambda, c, \rho$  — теплопроводность, теплоемкость и плотность соответственно,  $\kappa$  — удельная теплота плавления исходного сплава Fe-C. Индексы: i = 1 — для жидкой и i = 2 — для твердой фаз сплава, i = 3 — для материала тигля.

Изменение температуры в тигле описывается уравнением

$$c_3 \rho_3 \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_3 \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right), \tag{2}$$

$$0 \le r \le R + h_{\mathrm{w}}, \quad 0 \le z \le h_{\mathrm{b}}; \quad R \le r \le R + h_{\mathrm{w}}, \quad h_{\mathrm{b}} \le z \le h_{\mathrm{b}} + H, \quad t > 0.$$

Условия на поверхностях соприкосновения металла с тиглем имеют вид:

$$\begin{aligned} \lambda_i \left( \partial T / \partial r \right) \Big|_{R^-} &= \lambda_3 \left( \partial T / \partial r \right) \Big|_{R^+} = \left( T \Big|_{R^+} - T \Big|_{R^-} \right) / R_{\mathrm{h}}, \quad r = R, \quad h_{\mathrm{b}} \le z \le h_{\mathrm{b}} + H, \\ \lambda_i \left( \partial T / \partial z \right) \Big|_{h_{\mathrm{b}}^+} &= \lambda_3 \left( \partial T / \partial z \right) \Big|_{h_{\mathrm{b}}^-} = \left( T \Big|_{h_{\mathrm{b}}^+} - T \Big|_{h_{\mathrm{b}}^-} \right) / R_{\mathrm{h}}, \quad 0 \le r \le R, \quad z = h_{\mathrm{b}}, \quad i = 1, 2 \end{aligned}$$

Условия симметрии в расплаве и тигле записываются следующим образом:

 $r(\partial T / \partial r) = 0, \quad r = 0, \quad 0 \le z \le h_{\rm b} + H.$ 

Согласно [13], условие теплообмена между свободной поверхностью расплава и окружающей средой имеет вид

$$\lambda_i(\partial T / \partial z) = \alpha_1(T_c - T), \quad 0 \le r \le R, \quad z = h_b + H, \quad i = 1, 2;$$

граничные условия на боковой поверхности тигля записываются как

$$\lambda_3(\partial T / \partial r) = \alpha_2(T_{\rm c} - T), \quad r = R + h_{\rm b}, \quad 0 \le z \le h_{\rm b} + H;$$

на его дне —

$$\lambda_3(\partial T / \partial z) = \alpha_2(T - T_c), \quad 0 \le r \le R + h_b, \quad z = 0;$$

на верхней поверхности боковой стенки —

$$\lambda_3(\partial T / \partial z) = \alpha_2(T_{\rm c} - T), \quad R \le r \le R + h_{\rm b}, \quad z = h_{\rm b} + H,$$

 $\alpha_1, \alpha_2$  — коэффициенты теплоотдачи.

Начальные значения температуры при t = 0 в расплаве составляют  $T = T_{10}$ , в тигле —  $T = T_{30}$ .

Рассматриваемый расплав содержит смачиваемые тугоплавкие наноразмерные частицы. Из результатов работы [17] следует, что гомогенное зародышеобразование в процессе затвердевания такого расплава практически не наблюдается, а зарождение и рост кристаллической фазы происходит лишь на затравках. Согласно [15], в предположении, что наноразмерные частицы имеют форму куба, грани которого характеризуются углом смачивания  $\theta$ , скорость образования зародышей кристаллов сплава определяется согласно формуле

$$I = n_{\rm p} \frac{2\pi^2 D_0}{l_{\rm a}^4 l_{\rm c}^2} R_{\rm c}^4 (1 - \cos\theta) (\sin\theta)^2 \exp\{-(E + \Delta G^*)/(k_{\rm B}T)\},\$$

где  $n_{\rm p} = m_{\rm p} \rho_{\rm l} / (100 \rho_{\rm p} l_{\rm p}^3)$  — число наноразмерных частиц в единице объема расплава,  $\rho_{\rm p}$  — плотность вещества частицы,  $l_{\rm p}$  — длина ребра нанозатравки,  $l_{\rm a}$ ,  $l_{\rm c}$  — межатомное расстояние в расплаве и в наночастице соответственно,  $D_0$  — предэкспонента в законе Аррениуса для коэффициента диффузии,  $k_{\rm B}$  — константа Больцмана, E — энергия активации процесса диффузии в расплаве,  $\Delta G^*$  — энергия Гиббса критического зародыша

$$\Delta G^* = \pi \sigma_{12}^{\infty} R_0 (R_0 - 6\delta) (1 - \cos\theta)^2 (2 + \cos\theta)/3,$$

 $R_{\rm c}$  — критический радиус зародыша, определяемый соотношением  $R_{\rm c} = R_0 - \delta$  [16],  $\delta$  — параметр Толмена [18],  $R_0 = 2\sigma_{12}^{\infty}T_{l0}/(\kappa\rho_1\Delta T_0)$ ,  $\sigma_{12}^{\infty}$  — поверхностное натяжение на поверхности раздела зародыш-расплав,  $\Delta T_0 = T_{10} - T$ ,  $T_{10}$  — исходная температура ликвидуса.

Доля растущей твердой фазы  $f_s$  при охлаждении жидкого металла после времени  $t_{l0}$ , когда температура достигла  $T_{l0}$ , описывается подобно [5, 19] и составляет

$$f_{\rm s}(r,z,t) = 1 - \exp\left\{-\int_{t_{10}}^{t} I(r,z,\tau)V_{\rm s}(r,z,\tau)d\tau\right\}, \quad V_{\rm s}(r,z,t) = (4\pi/3)(R^3 - R_{\rm e0}^3)$$

где  $V_{\rm s}$  — объем твердой фазы, образовавшейся на нанозатравке. Будем предполагать, что рост кристаллической фазы подчиняется нормальному механизму и определяется линейной зависимостью скорости роста от переохлаждения  $\partial R/\partial t = K_{\alpha} \Delta T$  [1, 8], где R — радиус кристалла,  $K_{\alpha}$  — физическая константа,  $\Delta T = T_1 - T$ ,  $T_1$  — текущая температура ликвидуса,  $R(r, z, t) = R_{\rm e0} + \int_{t_{10}}^{t} K_{\alpha} \Delta T d\tau$ ,  $R_{\rm e0} = (1, 5/\pi)^{1/2} l_{\rm p}$  — радиус сферической частицы,

имеющей площадь поверхности, равную поверхности кубической частицы. Кинетическая константа K<sub>α</sub> может быть оценена с использованием формулы

$$K_{\alpha} = (D\Delta H_{\rm a})/(l_{\rm a}k_{\rm B}T_{\rm A}^2),$$

где  $\Delta H_{\rm a}$  — энтальпия плавления в расчете на один атом,  $T_{\rm A}$  — температура плавления чистого металла-растворителя (Fe), D — коэффициент диффузии [20].

Число кристаллов α-фазы, образовавшихся при затвердевании сплава, составляет

$$N(r, z, t) = \int_{t_{10}}^{t} I(r, z, \tau) [1 - f_s(r, z, \tau)] d\tau,$$
(3)

Переохлаждение  $\Delta T = T_1 - T$  можно представить в виде [17]

$$\Delta T = T_{\rm A} - \beta_0 C_0 / (1 - f_{\rm s})^{1-k} - T_{\rm s}$$

здесь температура ликвидуса  $T_1$  аппроксимируется зависимостью от концентрации C растворенного компонента (углерода),  $\beta_0$  — модуль коэффициента наклона линии ликвидуса на диаграмме состояния Fe-C. Концентрация легирующего компонента определяется из уравнения неравновесного рычага  $C = C_0/(1-f_s)^{1-k}$  [8], где  $C_0$  — исходная концентрация, k — коэффициент распределения растворенного компонента. Рост твердой фазы происходит в температурном интервале  $T_{10} \ge T \ge T_E$ , где  $T_{10} = T_A - \beta_0 C_0$ ,  $T_E$  — температура эвтектики. Полагаем, что при  $T = T_E$  доля твердой фазы равна  $f_{sE}$ .

### Результаты численных экспериментов

С целью апробации модели рассмотрено объемное затвердевание в цилиндрическом тигле сплава Fe-0,49% С с введенными тугоплавкими частицами TiN в количестве 0,03 % от массы (объемная концентрация наночастиц  $n_p = 7,65 \cdot 10^{17} \text{ 1/m}^3$ ). Для определения начальных и граничных условий использовалось описание эксперимента, в котором изучалась кристаллизация цилиндрической отливки аналогичного размера [13]. Численное исследование динамики кристаллизации модифицированного расплава проводилось при следующих параметрах для тигля и сплава Fe-0,49%C [13, 21–23]:  $c_1 = 680 \text{ Дж/(кг·K)}, \lambda_1 = 30 \text{ Br/(м·K)}, \rho_1 = 7100 \text{ кг/m}^3, c_2 = 580 \text{ Дж/(кг·K)}, \lambda_2 = 27 \text{ Br/(м·K)}, \rho_2 = 7450^3 \text{ кг/m}^3, \kappa = 2,77 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}, T_{30} = 900 \text{ K}, T_A = 1803 \text{ K}, T_{10} = 1758 \text{ K}, T_E = 1420 \text{ K}, \beta_0 = 91,7 \text{ K/%}, C_0 = 0,49 \%$  масс.,  $k = 0,5, K_{\alpha} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/(c·K)}, \alpha_1 = 150 \text{ Br/(m}^2 \text{ K})$ ; плотность модифицирующих наночастиц TiN составляла  $\rho_p = 5440 \text{ кг/m}^3, m_p = 0,03 \%$  масс.,  $l_p = 8 \cdot 10^{-8} \text{ м}, l_a = 2,9 \cdot 10^{-10} \text{ м}, l_c = 8,23 \cdot 10^{-10} \text{ м}, D_0 = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{c}, \Delta H_a = 2,58 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, E = 9,6 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}, \sigma_{12}^{\infty} = 0,2 \text{ Дж/m}^2, k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/K}, \delta = 1,53 \cdot 10^{-11} \text{ м}, \theta = 5^\circ; R = 0,017 \text{ м}, H = 0,051 \text{ м}, h_b = 10^{-2} \text{ м}, h_w = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}, c_3 = 1080 \text{ Дж/(кг·K)}, \rho_3 = 1,65 \cdot 10^3 \text{ кг/m}^3; \lambda_3 = 1,28 \text{ Br/(m·K)}, \alpha_2 = 150 \text{ Br/(m}^2 \text{ K}), R_h = 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ K/BT}, T_c = 293 \text{ K}.$ 

При реализации модели (1), (2) использовался конечно-разностный алгоритм. Расчетная область разбивалась на  $I \times K$  ячеек. Шаги пространственной сетки  $h_r$ ,  $h_z$  выбрались из условия, что поверхности соприкосновения расплава и формы расположены посередине между соседними узлами сетки. Вдоль временной переменной использовался постоянный шаг. Разностные уравнения строились посредством аппроксимации балансных соотношений, получаемых интегрированием уравнений (1), (2) с использованием соответствующих граничных условий. Распределение температуры описывалось значениями в узлах сетки. Решение алгебраической системы, полученной при неявной аппроксимации уравнений теплопереноса, осуществлялось итерационным методом блочной последовательной верхней релаксации [24]. Расчеты продолжались до момента полного затвердевания расплава.

На рис. 2 показаны изменение температуры, процесс переохлаждения расплава и образование доли твердой фазы в затвердевающем металле в центре формирующейся отливки (r = 0) и в точке соприкосновения с боковой поверхностью тигля (r = R) при  $z = h_{\rm b} + H/2$  (см. рис. 1). Переохлаждение определяется как  $\Delta T = T_1 - T$  при  $T_{10} \ge T \ge T_{\rm E}$ .

В точке контакта расплава с боковой стенкой тигля перегрев снимается за 5 с и далее имеет место переохлаждение металла ниже температуры ликвидуса на 0,96 К (рис 2*a*, 2*b*). С появлением и ростом переохлаждения наблюдается процесс образования зародышей кристаллов α-фазы металла продолжительностью 0,2 с. Время метастабильного





*Рис. 3.* Изменение температуры ликвидуса (a) и концентрации углерода на границе растущей твердой фазы (b) в расплаве у боковой поверхности тигля (1) и в центре отливки (2).

состояния, когда доля кристаллической фазы практически равна нулю, составляет около 0,2 с. При интенсивном росте твердой фазы переохлаждение быстро снижается до значений меньше 0,01 К. Кристаллизация  $\alpha$ -фазы сплава Fe-C вблизи стенки продолжается 130 с и достигает величины  $f_{\rm sE} = 0,973$ . Таким образом, полное затвердевание завершается на 136-ой секунде.

В центре отливки перегрев полностью снимается за 23 секунды, однако образование зародышей кристаллов  $\alpha$ -фазы металла начинается на 28-ой секунде при величине переохлаждения расплава 0,7 К. Далее, при переохлаждении около 0,8 К происходит выравнивание интенсивности выделения скрытой теплоты кристаллизации и интенсивности отвода тепла в окружающий расплав. Это приводит к одновременному сосуществованию (около 20 секунд) метастабильного состояния кристаллической фазы и образованию зародышей. Интенсивное затвердевание  $\alpha$ -фазы сплава происходит с 48-ой по 196 секунду. Переохлаждение уменьшается при снижении скорости роста твердой фазы. Полное затвердевание сплава завершается на 198-ой секунде (рис. 2*a*, 2*c*).

Рис. З иллюстрирует изменение температуры ликвидуса и концентрации вытесняемого твердой фазой углерода. В точке контакта расплава с боковой стенкой тигля после снятия перегрева на 5-ой секунде температура ликвидуса быстро меняется, так как происходит интенсивный рост твердой фазы и, как следствие, изменение концентрации примеси в расплаве. В центре отливки интенсивный рост твердой фазы начинается на 48 секунде, а до этого времени там сохраняются исходные значения концентрации углерода  $C_0 = 0.49$  % и температура ликвидуса  $T_{10} = 1758$  К. К моменту завершения затвердевания  $\alpha$ -фазы сплава при  $f_{sE} = 0.973$  концентрация углерода в расплаве становится равной 4,2 %.

На рис. 4 представлены распределения температуры и доли твердой фазы в поперечном сечении отливки от центра до границы соприкосновения с боковой стенкой тигля ( $z = h_b + H/2$ ) в момент 28 с. Результаты расчетов показывают, что перегрев в расплавленном металле отсутствует. Температура в центральной части отливки при  $r \le 7,5$  мм



Рис. 4. Радиальные изменения температуры (a) и доли твердой фазы (b) в расплаве.



и размера зерна (b) в поперечном сечении отливки.

близка к температуре ликвидуса и далее снижается к боковой стенке тигля. Во всем объеме расплава присутствует твердая фаза, однако ее доля распределена неравномерно:  $f_s \leq 0,001$  при  $r \leq 7,5$  мм и  $0,001 < f_s \leq 0,55$  при 7,5 мм  $< r \leq 17$  мм (рис. 4b). С момента снятия перегрева кристаллизация происходит во всем объеме расплава, а граница затвердевшего металла последовательно перемещается от боковой и донной поверхностей тигля, а также свободной поверхности расплава к центру отливки. Время затвердевания, переохлаждение и темп кристаллизации существенно меняются с удалением от боковой стенки тигля (рис. 2). Очевидно, что различаются и условия зародышеобразования в расплаве. Рис. 5a демонстрирует изменение концентрации возникших в отливке зародышей. Область с наиболее мелкой структурой металла находится вблизи боковой стенки тигля, что качественно совпадает с имеющимися экспериментальными данными [13]. На рис. 5b представлена оценка размеров зёренной структуры металла в отливке, рассчитанных по формуле  $d_0 = (\sqrt{2} / N)^{1/3}$  [25].

### Заключение

Предложена двумерная математическая модель неравновесной кристаллизации бинарного сплава Fe-C, модифицированного тугоплавкими наноразмерными частицами. Проведено численное моделирование затвердевания расплава в цилиндрическом тигле и исследованы особенности кристаллизации сплава в объеме слитка с учетом гетерогенного зарождения и роста кристаллов в процессе охлаждения расплава. Определено, что условия зародышеобразования и кристаллизации существенно различаются внутри объема отливки. Установлено, что по мере охлаждения расплава имеет место объемнопоследовательное затвердевание металла. Рассчитанные температурные режимы кристаллизации сплава и размеры структуры затвердевшего металла качественно согласуются с известными опытными данными.

#### Список литературы

- Сабуров В.П., Черепанов А.Н., Жуков М.Ф., Галевский Г.В., Крушенко Г.Г., Борисов В.Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, 1995. 344 с.
- 2. Turnbul D. Theory of catalysis of nucleation by surface patches // Acta Metallurgica. 1953. Vol. 1, Iss. 1. P. 8–14.
- 3. Fletcher N.H. Size effect in heterogeneous nucleation // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29, Iss. 3. P. 572-576.
- Maxwell I., Hellawell F. A simple model for grain refinement during solidification // Acta Metallurgica. 1975. Vol. 23, Iss. 2. P. 229–237.
- 5. Баландин Г.Ф. Основы теории формирования отливки. Ч. 2. М.: Машиностроение, 1979. 335 с.
- Greer A.L. Overview: application of heterogeneous nucleation in grain-refining of metals // J. Chem. Phys. 2016. Vol. 145, No. 21. P. 211704-1–211704-15.
- 7. Chalmers B. Principles of solidification. N.Y.: Wiley, 1964. 288 p.
- 8. Flemings M.C. Solidification Processing. N.Y.: McGraw-Hill, 1974. 424 p.
- 9. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1964. 215 с.

- 10. Комшуков В.П., Черепанов А.Н., Протопопов Е.В., Фойгт Д.Б. Модифицирование металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Механические и металлографические исследования // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2008. № 10. С. 21–24.
- Borodianskiy K., Zinigrad M. Nanomaterials applications in modern metallurgical processes // Diffusion Foundations. 2016. Vol. 9. P. 30–41.
- 12. Park J.J., Hong S.M., Park E.K., Kim K.Y., Rhee C.K. Microstructure and properties of SA 106B carbon steel after treatment of the melt with nano-sized TiC particles // Materials Sci. and Engng: A. 2014. Vol. 613. P. 217–223.
- Kuzmanov P.M., Popov S.I., Yovkov L.V., Dimitrova R.N., Cherepanov A.N., Manolov V. Investigation the effect of modification with nanopowders on crystallization process and microstructure of some alloys // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1893. P. 030104-1–030104-8.
- 14. Lazarova R., Petrov R.H., Gaydarova V., Davidkov A., Alexeev A., Manchev M., Manolov V. Microstructure and mechanical properties of P265GH cast steel after modification with TiCN particles // Materials & Design. 2011. Vol. 32. P. 2734–2741.
- Cherepanov A., Cherepanova V., Manolov V., Yovkov L. On crystallization of a metal inoculated with nanoparticles // J. Physics: Conf. Series. 2018. Vol. 1115. P. 042042-1–042042-7.
- Cherepanov A., Cherepanova V., Manolov V. To theory of crystallization of nanomodified alloy // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1893. P. 030114-1–030114-7.
- 17. Черепанов А.Н., Попов В.Н., Солоненко О.П. Численный анализ динамики растекания и кристаллизации модифицированной металлической капли на подложке // Теплофизика и аэромеханика. 2008. Т. 15, № 3. С. 513–519.
- 18. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17. P. 333-337.
- **19. Колмогоров А.Н.** К статистической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. матем. 1937. Т. 1, № 3. С. 355–359.
- 20. Christian J.W. The theory of transformations in metals and alloys. Pergamon Press, 2002. 1200 p.
- 21. Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. Параметр Толмена, автоадсорбция и поверхностное натяжение на плоских и искривленных поверхностях жидких металлов // Изв. РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74, № 5. С. 729–736.
- 22. Холломон Д.Н., Тарнбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях // Успехи физики металлов. Т. 1. М.: Металлургиздат, 1956. С. 304–357.
- 23. Пустовалов В.Г., Романов Е.П., Кондратьев В.П. К теории массопереноса в жидких металлах // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 107, № 1. С. 3–14.
- 24. Самарский А.А., Николаев Е.С. Ме1тоды решений сеточных уравнений. М.: Наука, 1978. 592 с.
- 25. Sloane N.J.A. The packing of spheres // Scientific American. 1984. Vol. 250, No. 1. P. 116-125.

Статья поступила в редакцию 19 ноября 2019 г., после доработки — 19 ноября 2019 г., принята к публикации 10 февраля 2020 г.