



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-124-132>
УДК 669.13.017:620.18

Поступила 09.10.2024
Received 09.10.2024

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ВНУТРЕННЕЕ СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ЗАРОЖДЕНИЯ ГРАФИТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ВЫСОКОПРОЧНОМ ЧУГУНЕ

А. И. ПОКРОВСКИЙ, Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь, ул. Купревича, 10. E-mail: art@phti.by

Исследованы морфология поверхности и внутреннее строение графитных включений в высокопрочном чугуне. На основании этого подтверждена теория зарождения графита на твердых включениях в расплаве. Показано, что морфология наружной поверхности шаровидных графитных включений может варьироваться от почти гладкой до состоящей из последовательно перекрывающихся чешуек графита. Высказано предположение, что в зависимости от теплофизических условий кристаллизации превалирует рост включения графита по одной из кристаллографических плоскостей: [1010] – при замедленном охлаждении (чешуйчатая морфология поверхности типа «капустный кочан») и [0001] – при более быстром охлаждении (гладкая поверхность).

Металлографические исследования внутреннего строения шаровидного графитного включения выявили его сегментарно-слоистую структуру с характерными концентрическими волнистыми линиями. Внутри включения выделяются характерные зоны: центр, секторы с выделенными стыками, расходящимися из центра, иногда встречаются включения кремнистого феррита. Подтверждена поликристаллическая структура включения с отчетливыми границами между графитными пирамидаами. Методом МРСА установлены аномалии в распределении концентраций углерода, магния, кремния, серы и кислорода внутри включения графита. В центре содержание магния, серы и кислорода существенно повышено. Это подтверждает теорию зарождения графита на сульфидах и оксидах. В некоторых случаях зафиксировано повышение содержания кислорода на наружной части включения, что может быть связано с оттеснением оксидов на периферию при росте графитного включения в расплаве. Полученные результаты вносят уточнения и дополнения в теорию гетерогенного зародышеобразования частиц сфероидального графита в высокопрочном чугуне, при котором центральной частью сфероида является комплекс сложных сульфидов и оксидов.

Ключевые слова. Высокопрочный чугун, литье, микроструктура, включения графита, внутреннее строение и морфология поверхности включений.

Для цитирования. Покровский, А. И. Морфология поверхности, внутреннее строение и механизм зарождения графитных включений в высокопрочном чугуне / А. И. Покровский // Литье и металлургия. 2024. № 4. С. 124–132. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-124-132>.

SURFACE MORPHOLOGY, INTERNAL STRUCTURE AND NUCLEATION MECHANISM OF GRAPHITE INCLUSIONS IN DUCTILE CAST IRON

A. I. POKROVSKY, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus, 10, Kuprevicha str. E-mail: art@phti.by

The surface morphology and internal structure of graphite inclusions in ductile cast iron are investigated. Based on this, the theory of graphite nucleation on solid inclusions in the melt is confirmed. It is shown that the morphology of the outer surface of spherical graphite inclusions can vary from almost smooth to consisting of successively overlapping graphite flakes. It is suggested that, depending on the thermophysical conditions of crystallization, the growth of inclusions along one of the crystallographic planes prevails: [1010] for slow cooling (scaly surface morphology of the “cabbage head” type) and [0001] for faster cooling (smooth surface).

Metallographic studies of the internal structure of the spherical graphite inclusion has revealed its segmental-layered structure with characteristic concentric wavy lines. Inside the inclusion, characteristic zones are distinguished: the center, sectors with characteristic junctions diverging from the center, and sometimes inclusions of siliceous ferrite are found. The polycrystalline structure of the inclusion with characteristic boundaries between graphite pyramids has been confirmed. The EPMA method revealed anomalies in the distribution of carbon, magnesium, silicon, sulfur, and oxygen concentrations in the graphite inclusion. In the center, content of the magnesium, sulfur, and oxygen is significantly increased. This confirms the theory of graphite nucleation on sulfides and oxides. In some cases, an increase in the oxygen content was observed on the outer part of the inclusion, which may be due to the displacement of oxides to the periphery during the growth of the graphite inclusion in the melt. The obtained results provide clarifications and supplementations to the theory of heterogeneous nucleation of spheroidal graphite particles in ductile cast iron, where the central part of the spheroid is a conglomeration of complex sulfides and oxides.

Keywords. Ductile cast iron, casting, microstructure, graphite inclusions, internal structure and surface morphology of inclusions.

For citation. Pokrovsky A. I. Surface morphology, internal structure and nucleation mechanism of graphite inclusions in ductile cast iron. Foundry production and metallurgy, 2024, no. 4, pp. 124–132. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-124-132>.

Введение

В последнее десятилетие объем производства всех видов литья в мире достиг 110 млн т [1]. Доля чугунов в их числе превышает 70% (80 млн т). Четвертую часть из них (20 млн т) составляют высокопрочные чугуны (ВЧ) [2], причем их выпуск постоянно растет. Началом эпохи высокопрочных чугунов послужил разработанный Keith Dwight Millis способ модифицирования чугуна путем введения небольших добавок магния на стадии разливки в ковш [3]. Перспективность ВЧ подтверждают работы [4, 5].

Современные представления о зарождении сферических графитных включений в высокопрочном чугуне

Графитные включения в микроструктуре чугуна формируются при кристаллизации. Их наличие, количество, форма и морфология в большой мере ответственны за высокие антифрикционные характеристики этого материала, способность быстро гасить вибрации, меньший, чем у стали, удельный вес, повышенную теплопроводность [6]. Включения графита пластинчатой формы большинством исследователей трактуются как «надрезы» в теле металлической матрицы, ослабляющие ее живое сечение, снижающие прочность. Включения графита сферической формы, напротив, обеспечивают значительное повышение прочности [7].

Однако причины зарождения и последующего роста графитных включений сферической формы до сих пор окончательно не ясны и по ним ведутся активные споры. Исследованиями структурообразования высокопрочного чугуна в мире занимаются множество научных школ. К настоящему времени таких гипотез возникновения графита насчитывается несколько десятков [8] и их можно разделить на две большие группы: теории «газовых пузырьков» и «микровзрывов» [9, 10] и теории «неметаллических включений» (зарождение графита на микровключениях оксидов и сульфидов и подобных соединений) [11–13]. По данным [14], зарождение графита происходит на частицах сульфида марганца MnS, кристаллическая решетка которого по плоскостям {110} хорошо сопрягается с гексагональной кристаллической решеткой графита по плоскостям {1100}.

Главный вопрос зарождения включений состоит в том, как и на чем начинает выделяться графит и что является его центром. T. Skaland [15] впервые высказал мысль о слоистой структуре зародыша. Центральной частью зародыша является сложный сульфид кальция-магния-стронция (рис. 1, а). На нем в виде оболочки располагается сложный оксид магния-кремния. Наружный слой зародыша представляет собой сложный металлооксид с гексагональной решеткой ($\text{MeO}\cdot\text{SiO}_2$, рис. 1, а), с которой может впоследствии когерентно связываться решетка графита. Эта гипотеза подтверждена экспериментально [16–20].

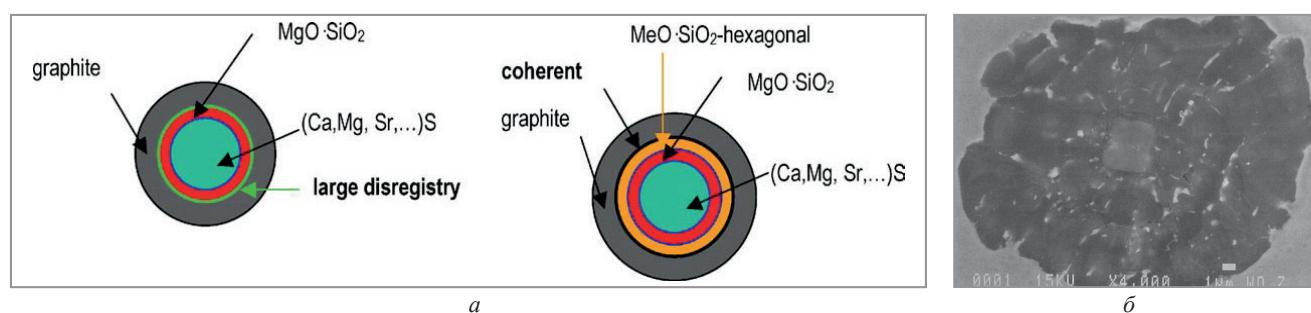


Рис. 1. Схематическое представление о зарождении графитного включения на сульфидах и оксидах (а) и РЭМ-изображение включения графита с частицей внутри (б) [15]

Внутреннее строение графитного включения в высокопрочном чугуне

Вопрос о внутреннем строении шаровидного включения на сегодняшний день также не имеет окончательного решения. Являющаяся доминирующей гипотеза о поликристаллическом строении сферокристаллов впервые была высказана H. Morrogh и W.J. Williams [21]. Она предполагает, что графитное включение в виде шара (иногда называют «сферолита») состоит из нескольких идентичных составляющих – пирамид, обращенных своими вершинами к центру шара и постепенно увеличивающих свое сечение по мере увеличения диаметра (рис. 2, а). Наружная сфера графита огранена базисными плоскостями. Внутри этих пирамид базисные плоскости графита расположены параллельно основанию. Рост

графитного включения происходит за счет одновременного послойного роста оснований пирамид по направлению от центра наружу, перпендикулярно базисным плоскостям (рис. 2, б–г) [11].

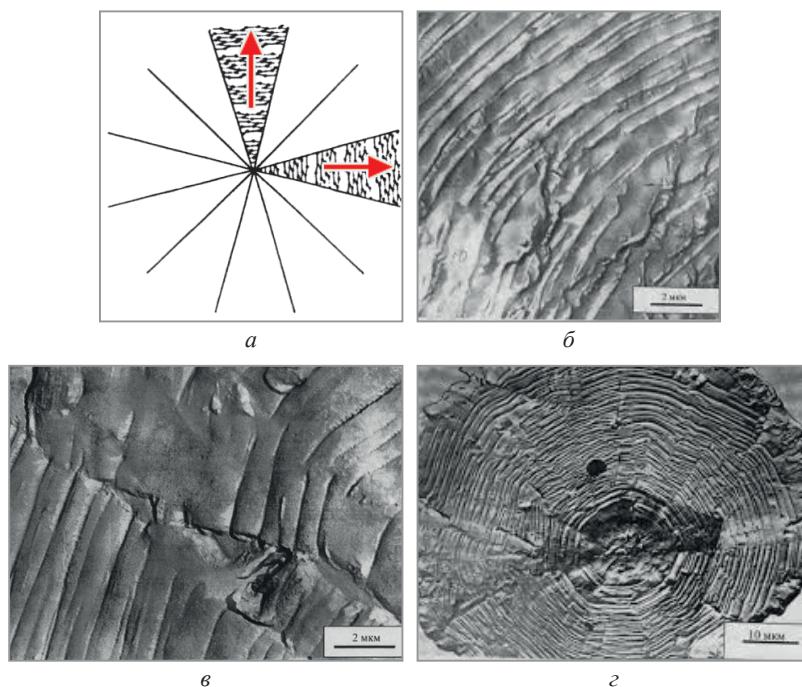


Рис. 2. Внутреннее строение шаровидного графитного включения [11]:

а – схема строения включения из пирамид с нанесенными слоями графита; *б* – концентрические слои графита, формируемые из базисных граней; *в* – граница между пакетами слоев по призменным граням; *г* – слоисто-секторальная морфология графитного включения с центром в виде сферы

Однако ряд исследователей доказали рентгеновскими методами, что не всегда во включении графита присутствует закономерная параллельная ориентация слоев углерода относительно гексагональной оси, а зачастую они располагаются неупорядоченно. Тогда появилась так называемая «турбостратная теория» [22], объясняющая формирование графитного включения не только ростом по базисным плоскостям, но и закручиванием составляющих его кристаллитов. В [23] показано, что графит в ВЧ является слоисто-спиралевидной системой микро- и нанообразований, неоднородной по фазовому составу. Особая морфология границы раздела «графит-матрица» после термической обработки ВЧ изучена в [24]. Версия о спиралевидном строении графита подтверждена в [16, 25] (рис. 3). В некоторых случаях преобладает рост включений по плоскости [1010] и в меньшей степени по плоскости [0001]. При этом формируется характерная морфология поверхности типа «капустный лист» (рис. 3, *a*).

Таким образом, до сих пор нет общего мнения о внутреннем строении графита. В нашем представлении процесс кристаллизации достаточно сложен и в зависимости от множества факторов, в первую очередь от химического состава и степени переохлаждения, может преобладать тот или иной механизм роста включения.

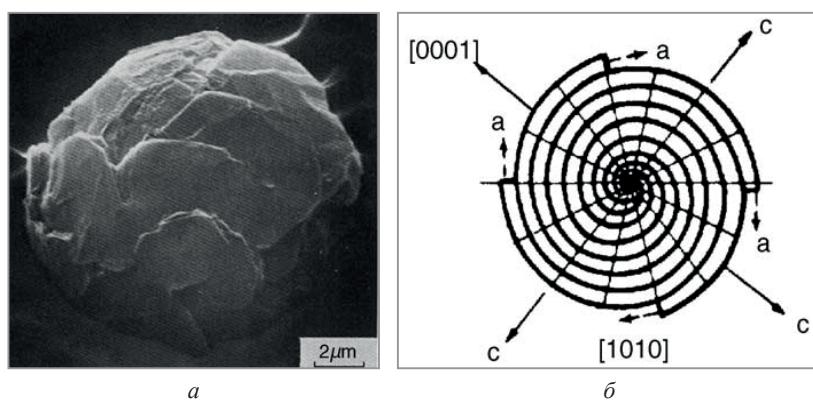


Рис. 3. Изображение сферического графитного включения [25]:

а – электронно-растровое изображение; *б* – схема роста пластин по различным кристаллографическим направлениям

Объект и методология исследований, используемое оборудование

Исследовали ВЧ следующего химического состава: углерода – 3,52%; кремния – 2,0; марганца – 0,5; никеля – 0,3; магния – 0,05; фосфора – 0,08; серы – 0,01 %. Чугун выплавляли в индукционной печи объемом тигля, рассчитанном на 150 кг по известной технологии, модифицировали известными модификаторами: сфероидизирующим – ФСМГ7К03 и графитизирующим – ферросилицием ФС75. Заготовки отливали в песчаные формы.

Изготовление и травление шлифов проводили по стандартным методикам, в качестве травителя использовали 5%-ный раствор азотной кислоты в этиловом спирте (ниталь). Электрохимическое травление проводили по авторским методикам [27–29].

Для предварительного анализа микроструктуры использовали металлографический комплекс МКИ-2М. Исследования изломов и микрорентгеноспектральные исследования выполняли на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU с микроанализатором INKA Energy 350, сканирующем зондовом микроскопе «Solver PRO-M».

Результаты исследований и их обсуждение

Исследование морфологии наружной поверхности шаровидного графитного включения

На рис. 4 приведены РЭМ-изображения шаровидного включения графита в металлической матрице чугуна.

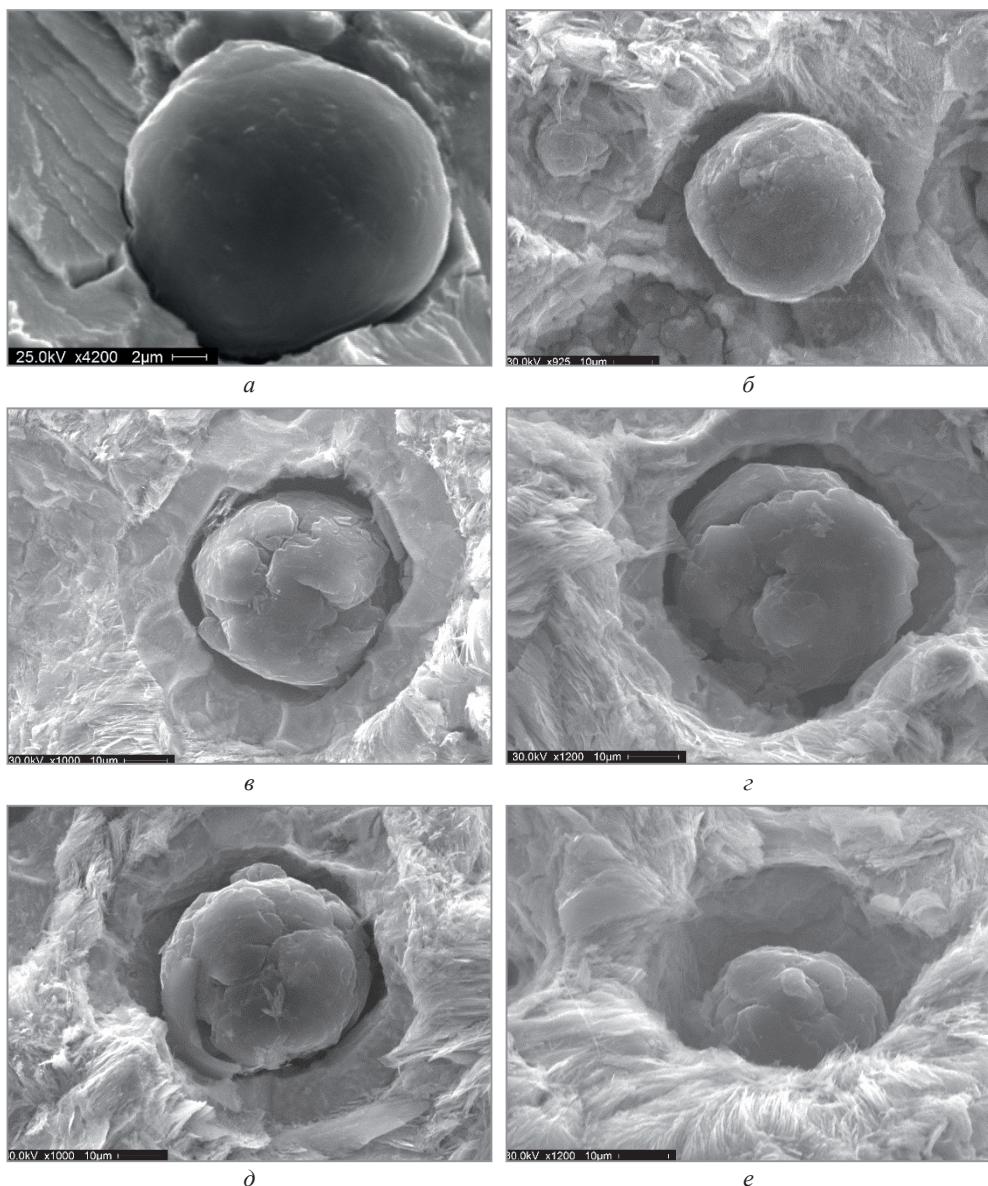


Рис. 4. РЭМ-изображения шаровидного включения графита в металлической матрице ВЧ.
Поверхности изломов на растяжение: *a* – не травлено; *b–e* – электрохимическое травление

Из рисунка видно, что морфология наружной поверхности включений существенно различается. На рис. 4, *a* поверхность графита выглядит гладкой даже при увеличении 4200. Для более информативного выявления морфологии поверхности графита использованы авторские методики электрохимического травления чугуна [26–29]. Их особенность в том, что в основном вытравливается металлическая матрица, позволяя в большей мере «обнажить» и соответственно лучше выявить морфологию графитных включений. Изображения графита на рис. 4, *в–е* представляют собой накладывающиеся друг на друга пластины графита, напоминающие строение капустного кочана [25] (см. рис. 3) и может свидетельствовать о превалирующем росте пластин графита по плоскости [1010]. Также более четко идентифицируется ферритная оторочка вокруг графита (рис. 4, *в, д*) или перлитная основа в виде нерастворившихся в травителе тонких пластин цементита (рис. 4, *д, е*).

Можно предположить, что в зависимости от теплофизических условий кристаллизации превалирует рост включения по одной из кристаллографических плоскостей: [1010] – при замедленном охлаждении (чешуйчатая морфология поверхности типа «капустный кочан») и [0001] – при более быстром охлаждении (гладкая поверхность).

Исследование внутреннего строения шаровидного графитного включения в высокопрочном чугуне

На рис. 5 представлено SEM-изображение включения шаровидного графита на металлографическом шлифе. Оно неоднородно по своей фактуре и состоит из характерных концентрических чередующихся светлых и темных волнистых линий.

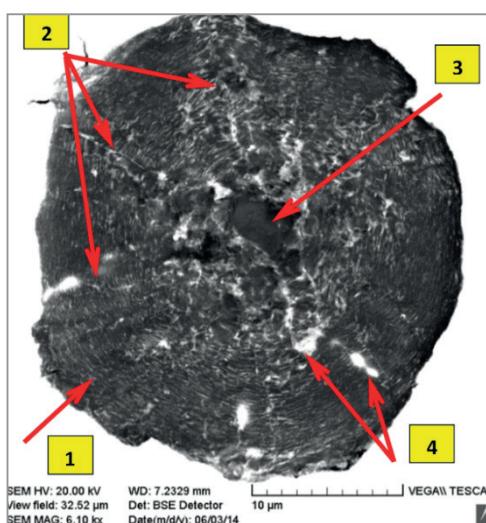


Рис. 5. SEM-изображение шаровидного графитного включения: 1 – края слоев графита; 2 – граница сегментов, составляющих сферолит; 3 – центральная часть включения; 4 – включения кремнистого феррита внутри графита

Внутри включения можно выделить четыре характерные зоны:

- Слои, имеющие характерное чешуйчатое строение (стрелка 1), представляющие собой края базисных плоскостей графита, образовавших своеобразные «ступеньки» в результате рассечения наклонных базисных слоев графита поверхностью металлографического шлифа.
- Границы стыков между составляющими (пирамидами) графитного сферолита (стрелка 2).
- Однотонное темно-серое пятно в центре включения (стрелка 3). Это включение оксидов или сульфидов либо кремнистого феррита, на которых происходило зарождение графитного включения. По другой версии, основанной на поликристаллической теории строения графита, можно предположить, что в данном случае с плоскостью шлифа идеально совпала базисная плоскость кристаллической решетки графита. Это плоскость основания одной из пирамид, составляющих сферолит, на которую при росте включения последовательно насылаются последующие слои графита.
- Светлые зоны внутри графита (стрелка 4). Белый цвет зоны позволяет предположить, что это участок аустенита, который был поглощен растущим графитным включением, а далее при охлаждении аустенит распался на феррит (белого цвета) и графит. Доказательством этой гипотезы служит неравномерное распределение железа внутри графитного включения с наличием максимумов (рис. 6), подтверждающее возможность существования частиц кремнистого феррита.

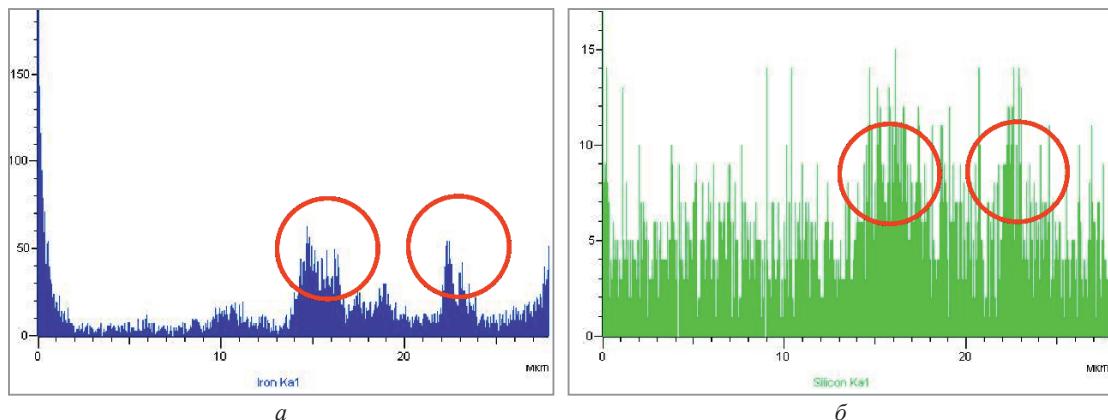


Рис. 6. Неравномерное распределение железа (а) и кремния (б) внутри графитного включения с наличием максимумов, подтверждающее возможность существования частиц кремнистого феррита

Исследование распределения химических элементов внутри включения графита

Для уточнения химического состава центрального ядра графита выполнено МРСА-исследование по наибольшему диаметру сечения графитного включения непосредственно через его геометрический центр (рис. 7).

Распределение углерода по сечению включения непостоянно и в центре его концентрация резко снижается (рис. 7, а, б), в то время как магний, сера, кислород показывают концентрационные пики в центре включения (рис. 7, в–д).

Таким образом, графитное включение в высокопрочном чугуне не является однородным по содержанию углерода, а в его центре обнаружены максимумы других элементов (S, O), что подтверждает теорию гетерогенного формирования зародыша на сульфидах и оксидах.

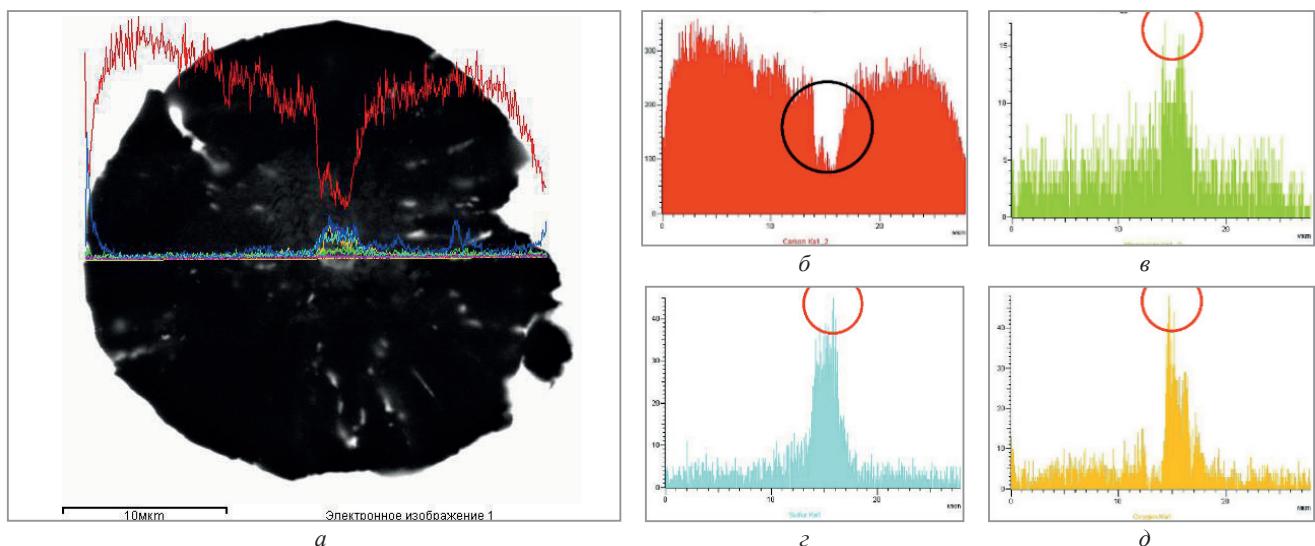


Рис. 7. Результаты микрорентгеноспектрального анализа по сечению шаровидного графитного включения в ВЧ: а – микроструктура шаровидного включения в высокопрочном чугуне (не травлено) с нанесенными кривыми распределения концентраций химических элементов и спектрограммы каждого элемента; б – углерод; в – магний; г – сера; д – кислород

В ряде случаев на наружной поверхности включения встречается аномальное увеличение содержания кислорода (рис. 8). Вероятно, это связано с оттеснением части оксидов на периферию по мере роста графитного включения в расплаве.

Можно предположить, что оксидная пленка на поверхности графита препятствует объединению и смыканию нескольких близко расположенных включений графита. Как видно из рис. 9, при смыкании краев включений они продолжают расти изолированно, не объединяясь и не прорастая друг в друга. Это отчетливо заметно на рис. 9, а, особенно при увеличении 1000 (рис. 9, б). Следует отметить, что после проведения горячей пластической деформации чугуна по методике, описанной [30], близко расположенные включения хотя и существенно вытягиваются, но также не смыкаются между собой (рис. 9, г).

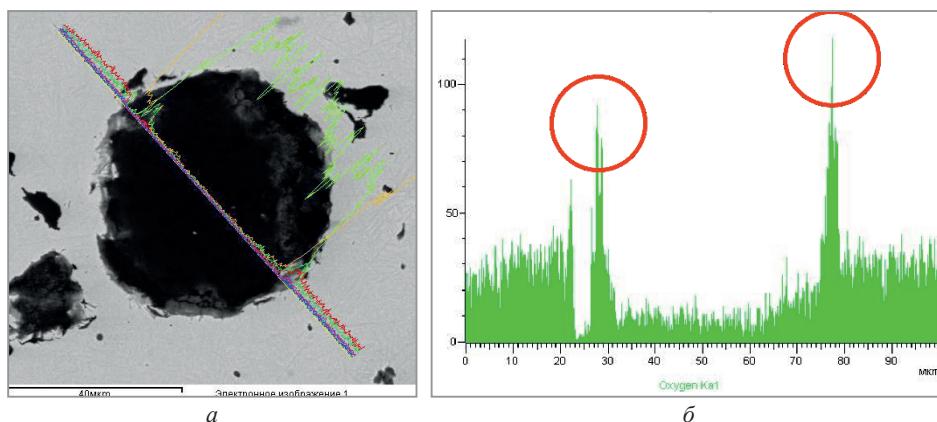


Рис. 8. Результаты МРСА сечения графитного включения. Шлиф изготовлен выше оси симметрии включения:
а – спектры всех элементов; б – спектрограмма распределения кислорода

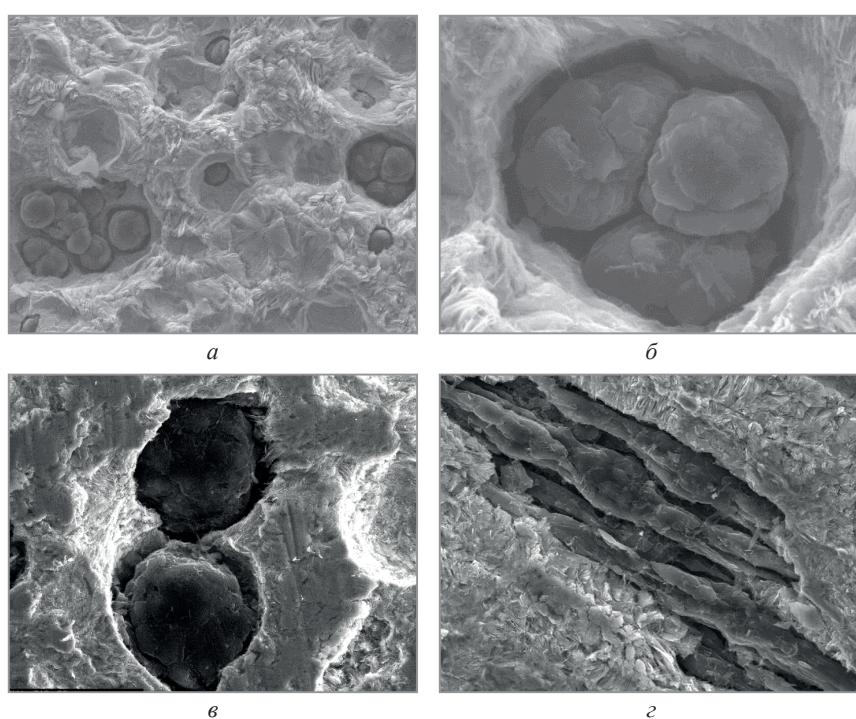


Рис. 9. Одновременный рост близко расположенных включений графита без прорастания друг в друга.
Поверхности изломов образцов ВЧ: а – в – литое состояние; г – деформированное (горячее выдавливание) состояние.
Электролитическое вытравливание матрицы, РЭМ. а – × 250; б – × 1000; в – × 710; г – × 462

Выводы

1. Морфология наружной поверхности шаровидных графитных включений, исследованная с помощью специального травления и РЭМ, может варьироваться от почти гладкой поверхности до чешуек графита, выступающих на поверхности и последовательно перекрывающихся (аналогично по строению «капустного кочана»). Можно предположить, что в зависимости от теплофизических условий кристаллизации превалирует рост включения по одной из кристаллографических плоскостей: [1010] – при замедленном охлаждении (чешуйчатая морфология поверхности типа «капустный кочан») и [0001] – при более быстром охлаждении (гладкая поверхность).

2. Металлографические исследования внутреннего строения шаровидного графитного включения выявили его сегментарно-слоистую структуру с характерными концентрическими волнистыми линиями. Внутри включения выделяются характерные зоны: центр, сектора с выраженнымстыками, расходящимися из центра, иногда встречаются белые включения кремнистого феррита. Подтверждена поликристаллическая структура включения с отчетливыми границами между графитными пирамидами.

3. При исследовании методом МРСА распределения химических элементов по сечению графитного включения в высокопрочном чугуне установлены аномалии в распределении концентраций углерода,

магния, кремния, серы и кислорода. В центре включения содержание магния, серы и кислорода существенно повышенено. Это подтверждает теорию зарождения графита на сульфидах и оксидах.

4. В некоторых случаях зафиксировано повышение содержания кислорода в наружной части включения графита, что может быть связано с оттеснением оксидов на периферию по мере роста графитного включения в расплаве.

5. Полученные результаты вносят уточнения и дополнения в наиболее достоверную теорию гетерогенного зародышеобразования графита в высокопрочном чугуне, при котором центральной частью сфероида является комплекс сложных сульфидов и оксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Total Casting Tons Dip in 2019 // Modern Casting.–2021.–P. 28–30.
2. Total Casting Tons Hits 112 Million // Modern Casting.–2019.–P. 22.
3. Cast ferrous alloy: Patent US 2485760 / K. D. Millis [et al.].–25.10.1949.
4. Леушин, И. О. Современные тренды производства чугунного литья / И. О. Леушин, А. Г. Панов // Черные металлы.–2021.–№ 7.
5. Александров, Н. Н. Возможности высокопрочного чугуна с шаровидным графитом неисчерпаемы. Ч. 1. / Н. Н. Александров, Н. И. Бех, М. В. Зубков // Литейное производство.–2013.–№ 11.–С. 7–11.
6. Бунин, К. П. Основы металлографии чугуна / К. П. Бунин, Ю. Н. Малиночка, Ю. Н. Таран.–М.: Металлургия, 1969.–416 с.
7. Callister, W. D. Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach / W. D. Callister, D. G. Rethwisch.–4th ed.–New York: John Wiley, 2012.–910 p.
8. Роготовский, А. Н. О современных теориях и гипотезах формирования шаровидного графита в литой структуре чугунов / А. Н. Роготовский, А. А. Шипельников // Литейное производство.–2014.–№ 4.–С. 5–7.
9. Иванов, В. Г. Исследование строения и формирования шаровидных включений в высокопрочном чугуне / В. Г. Иванов, В. П. Пирожкова, В. В. Лунев // Восточно-европейский журнал передовых технологий.–2016.–№ 3/5.–С. 31–36.
10. Баранов, А. А. К теории образования в чугуне шаровидного графита / А. А. Баранов, Д. А. Баранов // Металл и литье Украины.–2003.–№ 9–10.–С. 42–45.
11. Верховлюк, А. М. Особенности роста шаровидных включений графита в чугуне / А. М. Верховлюк, В. С. Шумихин, А. В. Назаренко // Процессы литья.–2007.–№ 5.–С. 11–18.
12. Найдек, В. Л. Шаровидный графит в чугунах / В. Л. Найдек, И. Г. Неижко, В. П. Гаврилюк // Процессы литья.–2012.–№ 5.–С. 33–42.
13. Найдек, В. Л. Некоторые размышления о механизме образования шаровидного графита в чугуне / В. Л. Найдек, А. М. Верховлюк // Процессы литья.–2014.–№ 1.–С. 49–54.
14. Баженов, В. Е. О механизме возникновения графита при кристаллизации чугунов / В. Е. Баженов, М. В. Пикунов // Известия ВУЗов. Черная металлургия.–2012.–№ 5.–С. 50–56.
15. Skaland, T. A model for the graphite formation in ductile cast iron. Part I. Inoculation mechanisms // Metallurgical Transactions A.–1993.–Vol. 24.–P. 2321–2345.
16. Stefanescu, D. M. Solidification and modeling of cast iron – a short history of the defining moments / D. M. Stefanescu // Materials Science and Engineering A.–2005.–Vol. 413–414.–P. 322–333.
17. Revisiting the graphite nodule in ductile iron / E. Ghassemali [et al.] // Scripta Materialia.–2019.–Vol. 161.–P. 66–69.
18. Kinetics of nucleation and growth of graphite at different stages of solidification for spheroidal graphite iron / G. Alonso [et al.] // International Journal of Metalcasting.–2017.–Vol. 11.–P. 14–26.
19. Stefanescu, D. M. The meritocratic ascendancy of cast iron: from magic to virtual cast iron / D. M. Stefanescu // International Journal of Metalcasting.–2019.–Vol. 13, iss. 4.–P. 726–752.
20. Graphite nucleation in compacted graphite cast iron / G. Alonso [et al.] // International Journal of Metalcasting.–2020.–Vol. 14.–P. 1162–1171.
21. Morrogh, H. Graphite formation in cast irons and in nickel-carbon and cobalt-carbon alloys / H. Morrogh, W. J. Williams // Journal of Iron and Steel Inst.–1947.–Vol. 155, no. 3.–P. 321–371.
22. Шаровидный графит – уникальное морфологическое образование углерода / А. А. Аникин [и др.] // Известия Саратовского университета. Новая серия. Сер. Физика.–2012.–Т. 12, вып. 2.–С. 18–20.
23. Morphological changes of graphite spheroids during heat treatment of ductile cast irons / J. P. Monchoux [et al.] // Acta Mater.–2001.–Vol. 49, № 20.–P. 4355–4362.
24. Lux, B. Branching of graphite crystals growing from metallic solution / B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard, E. Thury // The Metallurgy of Cast Iron. Edited by B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard.–Georgi Publishing Co., St. Saphorin, Switzerland, 1974, pp. 495–508.
25. Покровский, А. И. Особенности структурообразования графитных включений в высокопрочном чугуне при литье и горячей пластической деформации / А. И. Покровский // Черные металлы.–2023.–№ 4.–С. 8–15.
26. Устройство для выявления формы графитных включений в структуре чугуна: патент (полезная модель) 10652 Респ. Беларусь / А. И. Покровский; № u20140426; заявл. 20.11.2014; опубл. 30.04.2015 // Афиц. бюлл. / НЦПУ.–2015.–№ 2.–С. 124–125.
27. Способ контроля формы графитных включений в структуре чугуна: патент (изобретение) 21186 Респ. Беларусь / А. И. Покровский; № a20140348, заявл. 20.06.2014, опубл. 30.08.2017 // Афиц. бюлл. / НЦПУ.–2017.–№ 4.–С. 102.
28. Способ контроля формы графитных включений в структуре чугуна: патент (изобретение) 21187 Респ. Беларусь. А. И. Покровский; № a 20140352, заявл. 25.06.2014, опубл. 30.08.2017 // Афиц. бюлл. / НЦПУ.–2017.–№ 4.–С. 102.
29. Покровский, А. И. Механизм пластической деформации графитных включений в высокопрочном чугуне при обработке давлением / А. И. Покровский // Черные металлы.–2023.–№ 6.–С. 52–60.

REFERENCES

1. Total Casting Tons Dip in 2019. *Modern Casting*, 2021, pp. 28–30.
2. Total Casting Tons Hits 112 Million. *Modern Casting*, 2019, pp. 22.
3. **Millis K. D. [et al.]**. *Cast ferrous alloy*. Patent US 2485760, 25.10.1949.
4. **Leushin I. O., Panov A. G.** Sovremennye trendy proizvodstva chugunnogo lit'ya [Modern trends in the production of cast iron]. *Chernye metally = Ferrous metals*, 2021, no. 7.
5. **Alexandrov N. N., Bekh N. I., Zubkov M. V.** Vozmozhnosti vysokoprochnogo chuguna s sharovidnym grafitom neischerpaemy. Ch. 1 [The possibilities of high-strength cast iron with nodular graphite are inexhaustible. Part 1]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2013, no. 11, pp. 7–11.
6. **Bunin K. P., Malinochka Yu. N., Taran Yu. N.** *Osnovy metallografi chuguna* [Fundamentals of metallography of cast iron]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969, 416 p.
7. **Callister W. D., Rethwisch D. G.** *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. 4th ed. New York, John Wiley Publ., 2012, 910 p.
8. **Rogotovsky A. N., Shipelnikov A. A.** O sovremenныx teoriyah i gipotezah formirovaniya sharovidnogo grafita v litoj strukture chugunov [On modern theories and hypotheses of the formation of spherical graphite in the cast structure of cast iron]. *Litejnoe proizvodstvo = Foundry production*, 2014, no. 4, pp. 5–7.
9. **Ivanov V. G., Pirozhkova V. P., Lunev V. V.** Issledovanie stroeniya i formirovaniya sharovidnyh vklyuchenij v vysokoprochnom chugune [Study of the structure and formation of spherical inclusions in high-strength cast iron]. *Vostochno-evropejskij zhurnal peredovoyh tekhnologij = East European Journal of Advanced Technologies*, 2016, no. 3/5, pp. 31–36.
10. **Baranov A. A., Baranov D. A.** K teorii obrazovaniya v chugune sharovidnogo grafita [On the theory of formation of nodular graphite in cast iron]. *Metal i lit'e Ukrayiny = Metal and casting of Ukraine*, 2003, no. 9–10, pp. 42–45.
11. **Verkhovlyuk A. M., Shumikhin V. S., Nazarenko A. V.** Osobennosti rosta sharovidnyh vklyuchenij grafita v chugune [Features of the growth of spherical graphite inclusions in cast iron]. *Processy lit'ya = Casting processes*, 2007, no. 5, pp. 11–18.
12. **Naydek V. L., Neizhko I. G., Gavril'yuk V. P.** Sharovidnyj grafit v chugunah [Nodular graphite in cast iron]. *Processy lit'ya = Casting processes*, 2012, no. 5, pp. 33–42.
13. **Naydek V. L., Verkhovlyuk A. M.** Nekotorye razmyshleniya o mekhanizme obrazovaniya sharovidnogo grafita v chugune [Some thoughts on the mechanism of formation of spherical graphite in cast iron]. *Processy lit'ya = Casting processes*, 2014, no. 1, pp. 49–54.
14. **Bazhenov V. E., Pikunov M. V.** O mekhanizme vozniknoveniya grafita pri kristallizacii chugunov [On the mechanism of formation of graphite during the crystallization of cast iron]. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestia of Universities. Ferrous metallurgy*, 2012, no. 5, pp. 50–56.
15. **Skaland T., Grong F., Grong T.** A model for the graphite formation in ductile cast iron. Part I. Inoculation mechanisms. *Metallurgical Transactions A*, 1993, vol. 24, pp. 2321–2345.
16. **Stefanescu D. M.** Solidification and modeling of cast iron – a short history of the defining moments. *Materials Science and Engineering A*, 2005, vol. 413–414, pp. 322–333.
17. **Ghassemali E., Hernando J. C., Stefanescu D. M. [et al.]** Revisiting the graphite nodule in ductile iron. *Scripta Materialia*, 2019, vol. 161, pp. 66–69.
18. **Alonso G., Larrañaga P., Stefanescu D. M., De la Fuente E., Natxiendo A., Suarez R.** Kinetics of nucleation and growth of graphite at different stages of solidification for spheroidal graphite iron. *International Journal of Metalcasting*, 2017, vol. 11, pp. 14–26.
19. **Stefanescu D. M.** The meritocratic ascendance of cast iron: from magic to virtual cast iron. *International Journal of Metalcasting*, 2019, vol. 13, iss. 4, pp. 726–752.
20. **Alonso G., Stefanescu D. M., Larranaga P., Suarez R.** Graphite nucleation in compacted graphite cast iron. *International Journal of Metalcasting*, 2020, vol. 14, pp. 1162–1171.
21. **Morrogh H., Williams W. J.** Graphite formation in cast irons and in nickel-carbon and cobalt-carbon alloys, *Iron and Steel Inst.*, 1947, vol. 155, no. 3, pp. 321.
22. **Anikin A. A., Venig S. B., Bilenko D. I., Gribov A. N.** Sharovidnyj grafit – unikal'noe morfologicheskoe obrazovanie ugleroda [Spherical graphite is a unique morphological formation of carbon]. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Ser. Fizika = News of Saratov University. New series. Ser. Physics*, 2012, vol. 12, iss. 2, pp. 18–20.
23. **Monchoux J. P., Verdu C., Thollet G., Fougeres R., Reynaud A.** Morphological changes of graphite spheroids during heat treatment of ductile cast irons. *Acta Mater.*, 2001, vol. 49, no. 20, pp. 4355–4362.
24. **Lux B., Minkoff I., Mollard F., Thury E.** Branching of graphite crystals growing from metallic solution. in: B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard (Eds.), *The Metallurgy of Cast Iron*. – Georgi Publishing Co., St. Saphorin, Switzerland, 1974, pp. 495–508.
25. **Pokrovsky A. I.** Osobennosti strukturoobrazovaniya grafitnyh vklyuchenij v vysokoprochnom chugune pri lit'e i goryachej plasticheskoy deformacii [Features of the structure formation of graphite inclusions in high-strength cast iron during casting and hot plastic deformation]. *Chernye metally = Ferrous Metals*, 2023, no. 4, pp. 8–15.
26. **Pokrovsky A. I.** Ustrojstvo dlya vyvayleniya formy grafitnyh vklyuchenij v strukture chuguna: patent (poleznaya model') 10652 Resp. Belarus' [Device for identifying the shape of graphite inclusions in the structure of cast iron: patent (utility model) 10652 Rep. Belarus']. No. u20140426; application November 20, 2014; publ. 04.30.2015. Afic. bulletin / NCIU = Officer Bull. / NSIU, 2015, no. 2, pp. 124–125.
27. **Pokrovsky A. I.** Sposob kontrolya formy grafitnyh vklyuchenij v strukture chuguna: patent (izobretenie) 21186 Resp. Belarus' [Method for controlling the shape of graphite inclusions in the structure of cast iron: patent (invention) 21186 Rep. Belarus']. No. a20140348, application. 06.20.2014, publ. 08.30.2017. Afic. bulletin / NCIU = Officer Bull. / NSIU, 2017, no. 4, p. 102.
28. **Pokrovsky A. I.** Sposob kontrolya formy grafitnyh vklyuchenij v strukture chuguna: patent (izobretenie) 21187 Resp. Belarus' [Method for controlling the shape of graphite inclusions in the structure of cast iron: patent (invention) 21187 Rep. Belarus']. No. a20140352, application. 06.25.2014, publ. 08.30.2017. Afic. bulletin / NCIU = Officer Bull. / NSIU, 2017, no. 4, p. 102.
29. **Pokrovsky A. I.** Mekhanizm plasticheskoy deformacii grafitnyh vklyuchenij v vysokoprochnom chugune pri obrabotke davleniem [The mechanism of plastic deformation of graphite inclusions in high-strength cast iron during pressure treatment]. *Chernye metally = Ferrous Metals*, 2023, no. 6, pp. 52–60.