

РОЛЬ И МЕСТО МОДИФИЦИРОВАНИЯ РАСПЛАВОВ ЧУГУНОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЯВЛЕНИЯ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ СПЛАВОВ

Панов А. Г., к.т.н. / Исследовательский центр Модификатор

В настоящее время прочно установилось понимание значимости, а иногда и определяющей роли, не только основного химического состава и макростроения сплава, но и его чистоты (микросостава), а также микростроения в формировании служебных свойств металлоизделия, особенно для экстремальных условий эксплуатации. При этом под микросоставом сплава (например, чугуна) понимают не только содержание в нем серы и фосфора, но и ряда других элементов-примесей, случайно или преднамеренно введенных в расплав, а также состав и морфологию образованных ими химических ассоциаций (неметаллических включений и других «вторичных» фаз) [1].

Поэтому в практику литейного производства в ушедшем столетии прочно вошла операция обработки расплавов спецферросплавами перед их заливкой в форму. Причем наряду с уже ставшими традиционными операциями рафинирования и раскисления появились новые технологические операции микролегирования и модифицирования. Особо активно, начиная примерно с 50-х годов, в этот процесс стали вовлекаться ранее не применявшиеся в черной металлургии элементы, в том числе щелочно- и редкоземельные. При этом выявлено как положительное, так и отрицательное влияние отдельных малых и микроскопических добавок на свойства различных сплавов. Например, очень большое влияние на механические свойства конструкционного чугуна оказывает его сфероидизирующая обработка (Рис. 1).



Рис.1. Влияние различного модифицирования на механические свойства чугуна:
Ряд 1 – обработка только ФС75 (0,3 %),
Ряд2 – обработка ФСМг521Ба2 (1,5 %) совместно с ФС75 (0,3 %)

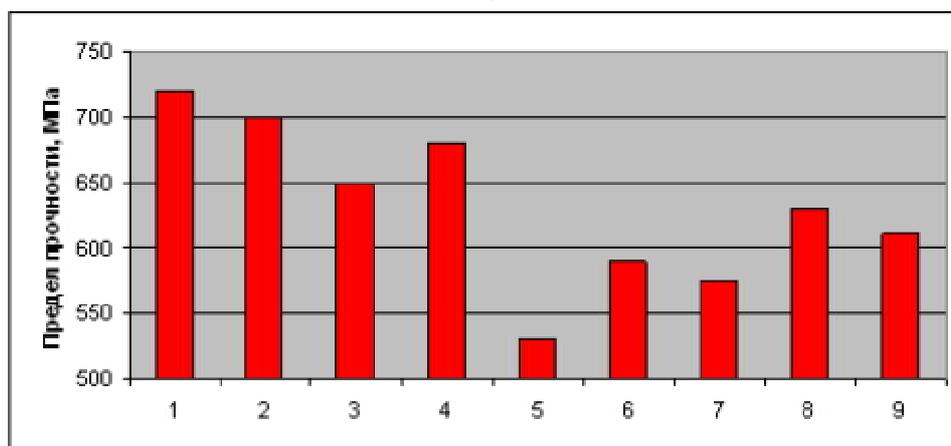
К настоящему времени накоплен достаточно большой исследовательский материал и практический опыт по микролегированию и модифицированию железоуглеродистых расплавов как отдельными элементами, так и комплексными лигатурами. Составы комплексных лигатур подбираются таким образом, что микролегирующее и модифицирующее влияния входящих в них элементов взаимно усиливаются [2].

Однако достаточно длительная практика применения операции модифицирования чугунов говорит о том, что ее эффективность при большом потенциале не всегда реализуется в полном объеме. Так, при изготовлении отливок из высокопрочного чугуна с шаровидным

графитом в одинаковых производственных условиях (одних шихтовых и вспомогательных материалах, одной технологии приготовления, обработки и разлива расплава), но при использовании разных партий модифицирующих лигатур одной и той же марки можно получать прочность литого чугуна с разницей до 40 % (σ_B от 500 до 700 и более МПа, Рис.2.). Поэтому в последнее время в технической периодической печати появился ряд публикаций, посвященных проблеме не стабильности и малой эффективности работы модификаторов [3].

σ_B	720	700	650	680	530	590	575	630	610
------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

а)



б)



в)

Рис. 2. Колебания предела прочности чугуна марки ВЧ50, полученного одной технологией.

а) значения пределов прочности, МПа,

б) гистограмма распределения абсолютных значений пределов прочности, МПа

в) гистограмма распределения разницы пределов прочности, %.

В то же время уже два столетия известно и достаточно хорошо изучено явление наследственности в живой природе. Так, в 1859 году Ч. Дарвин обосновал *фундаментальную теорию образования видов*, изложив ее в труде «Происхождение видов путем естественного

отбора». В этой работе, в частности, рассмотрено явление изменчивой и неизменчивой наследственности. Наиболее просто можно определить *наследственность* как присущее всем живым существам свойство быть похожим на своих родителей. Первое же понятие наследственности в чугунах, как считал знаменитый русский литейщик Рубцов Н. Н., было сформулировано Н. Бутеневым в 1835 году: «Каждый ученый трудится в своем месте, делает испытания над продуктами местными и нередко, если опыты его не сходятся с исследованиями других, почитает последние ошибочными, и через это и сам впадает в погрешность. Причина сему то, что не с надлежащей точки смотрят на дело: частное делают общим; свойства одного чугуна, известным способом выплавленного, распространяют на другие, полученные при других обстоятельствах». Как говорит в своей книге Никитин В. И. [4]: «В этом, очевидно, первом определении «наследственности», отмечается влияние чугунов различного происхождения на качество отливаемых изделий».

Постепенно накапливалась специалистами различных специальностей практическая информация о наследственности в сплавах. В соответствии с имеющимися у практиков средствами анализа эта была, в основном, информация о сохранении и передаче от исходной шихты до конечного изделия элементов структуры материалов. Установленные закономерности дали возможность автору [4] охарактеризовать явление структурной наследственности (ЯСН) как природное свойство сплавов, обеспечивающее материальную взаимосвязь между структурными признаками в системе «шихта – расплав – литое изделие».

Вернемся к явлению наследственности в живой природе. Рассматривая формы изменчивости, биологи говорят следующее. Развитие фенотипа организма определяется взаимодействием генотипа и фенотипа с условиями внешней среды, при этом изменяются признаки организма. Одни признаки очень пластичны и изменчивы, другие менее изменчивы, а третьи изменяются совсем незначительно. Форма изменчивости, не связанная с изменением генотипа, называется модификационной (по Дарвину - ненаследственной, или групповой). При этом *наследуется не признак как таковой, а способность организма (его генотипа) в результате взаимодействия с условиями среды давать определенный фенотип, иначе - наследуется норма реакции организма на внешние воздействия.*

Модификационная изменчивость отражает изменения фенотипа, не затрагивая генотипа. Противоположной ей является другая форма изменчивости - генотипическая, или мутационная (по Дарвину - наследственная, неопределенная, индивидуальная), меняющая генотип. Отдельные изменения генотипа называются мутациями. Понятие о мутациях было введено в науку голландцем де Фризом. Мутации (от лат. *mutatio* - изменение, перемена) – возникающие естественно или вызываемые искусственно изменения наследственных свойств организма в результате перестроек и нарушений в генетическом материале организма. Мутация - основа наследственной изменчивости в живой природе.

Интересны еще два факта. Во-первых, *большинство мутаций рецессивны*, то есть возвращаются в исходное состояние. И при сохранении условий обитания (внешних условий) существует равенство между количеством возникающих и рецессирующих мутаций (аналогично в неживой природе рассматривается равновесие в закрытой термодинамической системе). Во-вторых, в большинстве случаев истинные причины мутаций остаются неизвестными.

Проведя совместный анализ данных по явлению наследственности в живой природе и по структурной наследственности сплавов можно сформулировать некоторые мысли о наследственности сплавов:

1. Наследство сплава, определяющее его суть и способность реагировать на различные воздействия, формируется из всех материалов, участвующих в его синтезе, то есть технологическом процессе его изготовления (сплавлении, переплаве, осаждении и т.д.). Формирование наследства сплава начинается, вообще говоря, из бесконечной предыстории каждого его образующего материала (Рис. 3). Финальным этапом синтеза сплава является оценка полученных результатов синтеза и отбор по полученным признакам (его эксплуатационным свойствам).

2. Явление *структурной* наследственности сплавов есть одно из проявлений *наследственности сплавов* в способности сохранять элементы структуры сплава:

- при старении,
- при различных воздействиях на сплав, в том числе – тепловом воздействии вплоть до расплавления и, даже, некоторого перегрева,
- при синтезе из него нового сплава.

3. Генная инженерия в живой природе и синтез сплавов есть действия одного явления природы.

Технологический процесс изготовления сплава, таким образом, есть действие генной инженерии (синтез сплава). Оно заключается в трансформации наследия всех участвующих в этом процессе отдельных материалов (отрицании, сложении и сочетании элементов наследств). То есть синтез сплавов есть искусство сохранения, усиления и передачи необходимой для каждого частного случая положительной и уменьшения вплоть до ликвидации отрицательной наследственности, проявляющейся в конкретных свойствах получаемого сплава.

Синтез сплава начинается с выявления значимых элементов наследства, «отражениями» которых можно в определённом допущении считать параметры материалов, регламентируемые техническими условиями и уточненные сертификатами. Именно этим определяется *значимость корректности и полноты технических условий*, а так же *достоверности сертификатов* на материалы.

Важными этапами синтеза сплава являются разработка и реализация технологии приготовления сплава от начала – выбора и подготовки материалов и до конца – окончания его кристаллизации.

Цели последующих обработок сплавов, включая охлаждение сплава непосредственно после кристаллизации, – получение определённых реакций материала (сплава), составляющих потребительские свойства продукта.

Особое внимание должно уделяться этапу оценки (доказательству) полученных результатов синтеза сплава и отбору (сортировке) по полученным признакам (эксплуатационным свойствам).

Таким образом, практическое значение понимания явления наследственности сплавов – возможность осознанного управляемого получения потребительских свойств конечных продуктов из сплавов путём их синтеза и определённой последующей обработки.

В живой природе под элементами наследства (генами) понимают определённые наследственные структуры, которые в совокупности образуют генотип особи, определяющий её фенотип, то есть набор характеристических свойств (форма, цвет, размер и т.п.). Возможно, генотипом отливки является вся макро и микроструктура, а генами – наиболее устойчивые элементы структуры? Что в таком случае – наиболее устойчивые элементы структуры?

Структуру сплавов, в том числе чугунов, рассматривают как сложную систему, состоящую из иерархии подсистем и уровней [5]. Каждый элемент верхнего уровня включает в себя множество элементов смежного нижнего уровня. Элементы смежных уровней отличаются по природе, механизмам формирования и размерам (на 2-3 порядка). Распределение структуры сплава по уровням показано в табл.1 [6].

Основными структурными элементами макроструктуры являются зерна первичной кристаллизации, а также – литейные дефекты (усадочные и газовые раковины, трещины). Размерность элементов – $10^{-1} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ м. Средством исследования является наблюдение невооруженным взглядом. Средствами воздействия на макроструктуру служит регулирование скорости охлаждения металла, модифицирование, горячая обработка давлением.

Основными элементами микроструктуры являются зерна вторичной кристаллизации. Размерность элементов $5 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-5}$ м, исследуются они уже с помощью микроскопии. Основными средствами воздействия на микроструктуру являются скорость охлаждения и температуры и время выдержки при термообработке, модифицирование. В сплавах, не имеющих аллотропных превращений, макро- и микроструктура объединяются в один уровень.

Основными элементами субструктуры являются блоки, разграничиваемые скоплениями дислокаций, мелкие выделения, возникающие в процессе термообработки. Неметаллические включения лежат в граничной области микро- и субструктуры. Размерность элементов $10^{-5} \dots 10^{-8}$ м., метод изучения – электронная и Оже-спектроскопия. Средства воздействия: легирование и модифицирование.

В мезоструктуру (наноструктуру) входят: атомно-кристаллические ячейки и отдельные фрагменты атомно-кристаллической решетки, дислокации в твердом теле и кластеры в расплавах. Размерность этих элементов $10^{-8} \dots 10^{-10}$ м, методы их изучения разрабатываются. Меры воздействия – модифицирование, легирование, различные излучения (электрические, магнитные, акустические ...). По последним данным именно этот уровень может нести наследуемую информацию, поскольку наноструктуры обладают уникальными свойствами – и квантовомеханическими свойствами элементарных частиц, и свойствами, описываемыми с помощью классической механики макротел.

Элементами атомного уровня являются атомы и их внешние электронные оболочки, размерность этих элементов $10^{-10} \dots 10^{-13}$ м. Средства изучения данных элементов – рентгеновское излучение и ускорители. Средство воздействия – растворное легирование.

В любом случае, очевидно, что наиболее устойчивые элементы структуры не могут быть определены инструментом современных производственных лабораторий. Это, с одной стороны, приводит к определенной сложности разработки устойчивой технологии получения отливок. С другой стороны, или, скорее, в соответствии с этим, доказывает необходимость стабильности (устойчивости) каждого элемента этой технологии для получения стабильного результата.

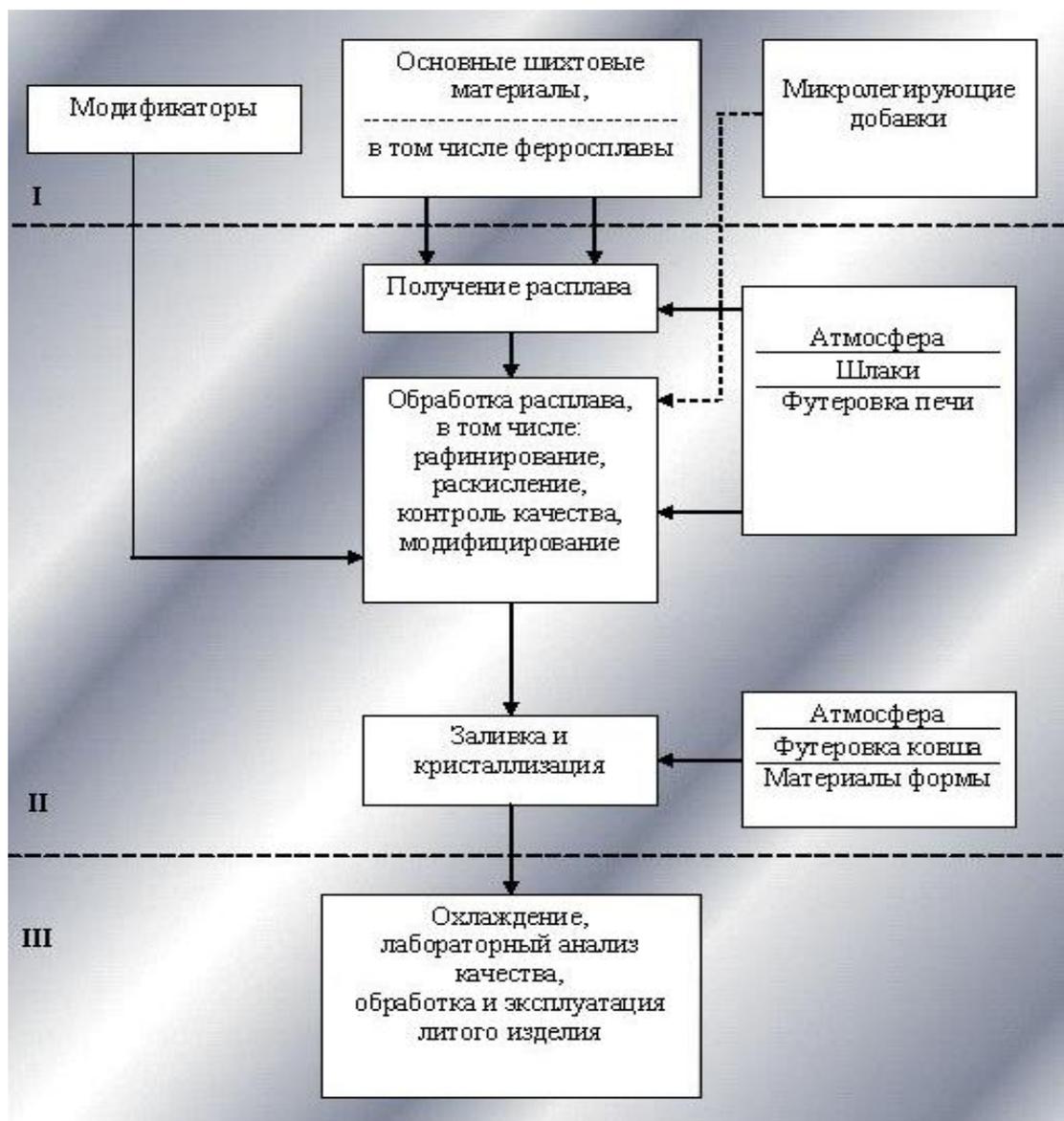


Рис. 3. Схема закладки, трансформации, передачи и проявления наследственности в системе “шихта – расплав – литое изделие”

I – закладка, II – трансформация и передача, III – проявление: при охлаждении, анализе и т.д.

Рассмотрим далее схему передачи наследства сплавов. Как схематично показано на рисунке 3, модификаторы работают на стадии, когда уже произошла закладка основных наследственных свойств изготавливаемого (синтезируемого) сплава. Поскольку обработка незначительными количествами модификаторов расплава приводит к значительному изменению конечных свойств сплава, то можно сделать вывод об особенной роли модифицирующих материалов в процессе формирования, трансформации и передачи наследственности сплавов. В настоящее время, когда механизмы модифицирующего воздействия на сплавы до конца не ясны, можно предположить, что модифицирующие элементы либо внося, либо не внося сами элементов наследства, определенным образом

значительно изменяют (отрицают, сочетают, умножают) элементы уже внесенного наследства. В любом случае, поскольку эти материалы имеют свои унаследованные свойства, а, с другой стороны, являются мощными преобразователями наследства конечного сплава, становится понятным, насколько важно применять знания ЯН при их изготовлении. На рисунке 4 аналогично рисунку 3 приведена схема передачи наследства при изготовлении самих модификаторов.

Иерархия структур сплавов (Филиппов Е. С., 1972 г.)

Размерность, м	$10^* 10^{-1} 10^{-2}$	$10^{-3} 10^{-4} 10^{-5}$	$10^{-6} 10^{-7}$	$10^{-8} 10^{-9} 10^{-10}$	$10^{-11} 10^{-12}$
Структурные уровни	Макроструктура	Микроструктура	Субструктура	Мезоструктура	Атомная структура
Средства изучения	Невооруженный глаз	Оптический микроскоп	Электронный микроскоп	Средства разрабатываются	Рентгеновское излучение, ускорители
Основные элементы уровней	Зерна первичной кристаллизации, макроскопические дефекты отливок	Зерна вторичной кристаллизации	Блоки, выделения, границы зерен	Фрагменты атомно-кристаллических решеток, дислокации и другие дефекты строения, кластеры	Ячейки атомно-кристаллической решетки, атомы, электронные оболочки атомов
Средства воздействия на структурные уровни	Скорость затвердевания, модифицирование, горячая обработка давлением, технологические мероприятия	Режимы термообработки при отпуске, легирование для карбидного упрочнения	Режимы закалки, легирование для образования выделений, холодная обработка давлением	Обработка в жидком состоянии, подготовка образования выделений промежуточных фаз	Растворное легирование для воздействия на электронные оболочки

В качестве подтверждения влияния различного наследства модифицирующих сплавов одного типа (контролируемого по ТУ химического состава) на конечный продукт приведу следующий пример.

Исследовали проявление наследственных факторов сфероидизирующих модификаторов ФСМг7 на их работу при изготовлении отливок из ВЧ56 методом ковшевой обработки.

При этом оценивали наследственные факторы – окисленность и дисперсность структуры модификаторов, а работу оценивали по получаемым механическим свойствам чугуна в отливках и пироэффекту и дымовыделению при обработке ими расплава.

Для рассмотрения были взяты два варианта модификаторов. Первый вариант – слиточный дробленый, выплавленный с раскислением расплава, второй – чипсовый дробленый, выплавленный без специального раскисления. Кроме того, чипсовый модификатор, взятый для эксперимента, хранился в цеховых условиях два года.

Микроструктуру и твердость определяли на отливках «Суппорт переднего тормоза 21236-3501017». Результаты исследования сведены в таблицу 2.

Изображения микроструктур изломов двух вариантов модификаторов при различном увеличении с указанием кислородсодержащих фаз представлены на рис. 5.

(Далее следует представление фильмов, демонстрирующих разницу в пироэффектах и дымовыделениях при применении модификаторов одного контролируемого состава и разной наследственности).

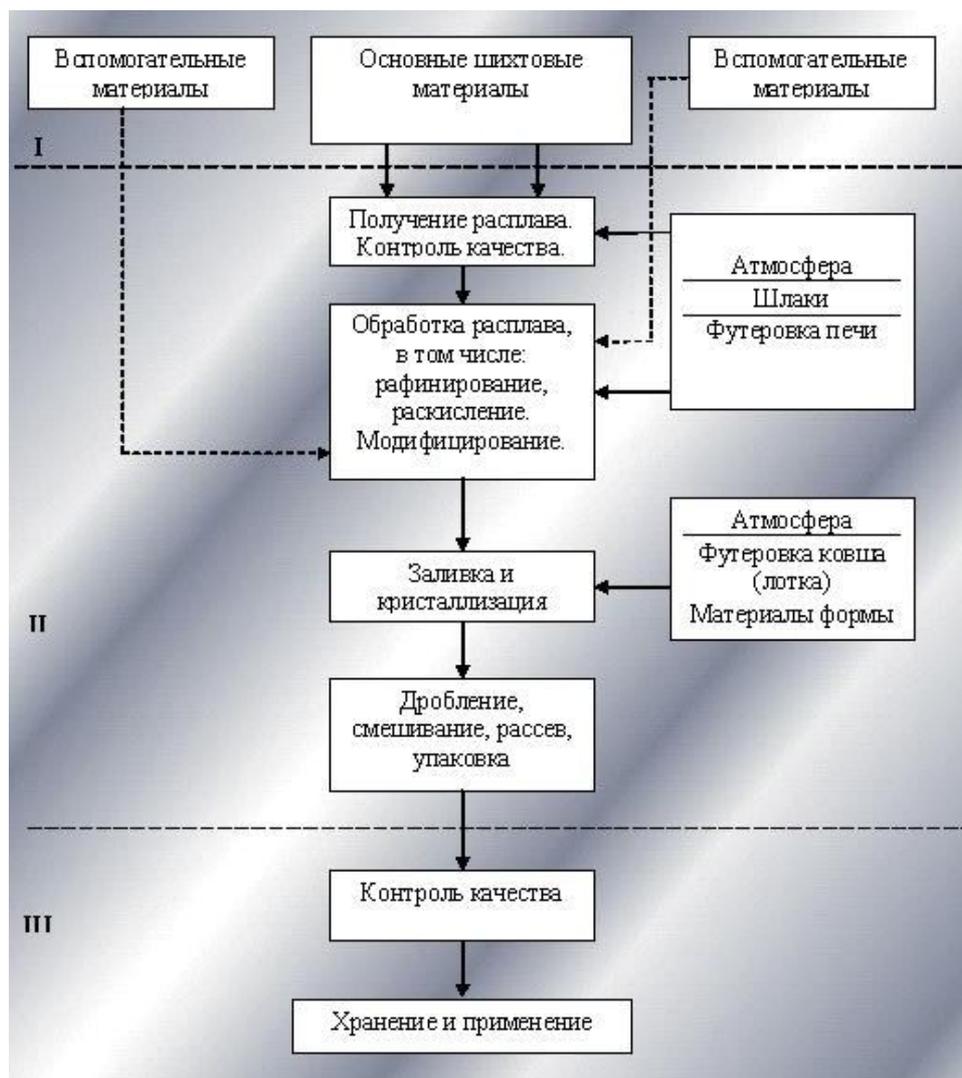
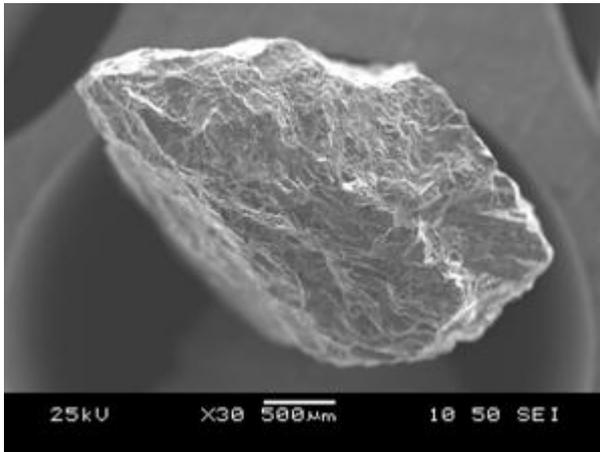


Рис. 4. Схема закладки, трансформации, передачи и проявления наследственности в системе “шихта – расплав – литое изделие” применительно к модификаторам.

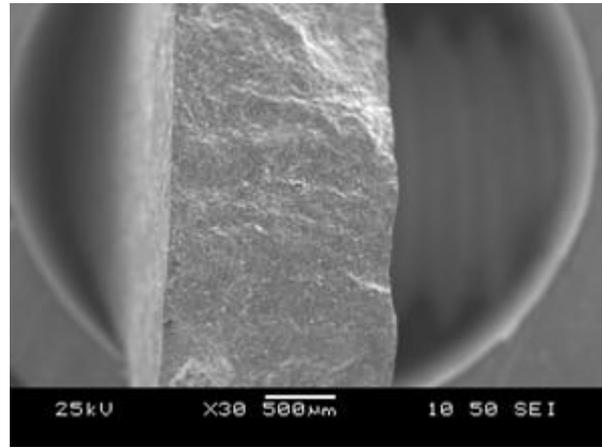
I – закладка, II – трансформация и передача, III – проявление: при анализе качества, хранении и применении.

Таблица 2.

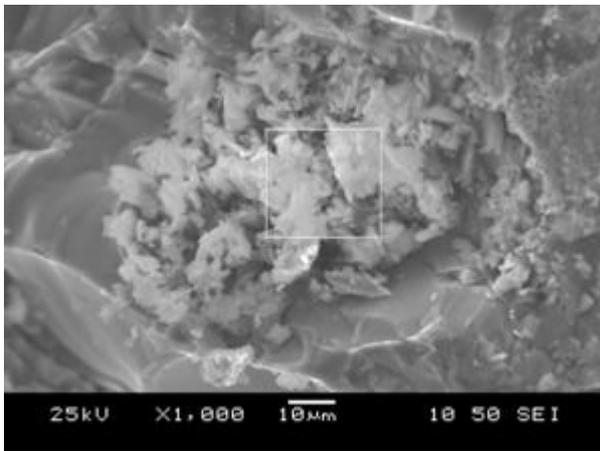
	Вариант 1			Вариант 2		
Вид исполнения	Дробленая крупка			Дробленый чипс		
Размеры не окисленных фаз	50 – 100 мкм			До 10 мкм		
Размеры окисленных фаз	Скопления пластин и отдельные пластины с четкими границами толщиной 1 мкм, диаметром 5 мкм, площадь (объем) скопления диаметром 50 – 100 мкм			Отдельные равномерно распределенные рыхлые включения преобладающим размером ~ 1-3 мкм, максимальные размеры до 5 мкм. Полосчатые скопления в микротрещинах у поверхности чипса.		
Типичные оксиды	Al ₂ O ₃			MgO		
Пирозффект при обработке	Значительный, при сильном дымовыделении.			Много меньше, чем в первом варианте с меньшим дымовыделением.		
	№ ковша			№ ковша		
	1	2	3	1	2	3
Предел прочности при растяжении	720	-	700	720	693	-
Степень сфероидизации графита, %	85	75	90	85	85	85



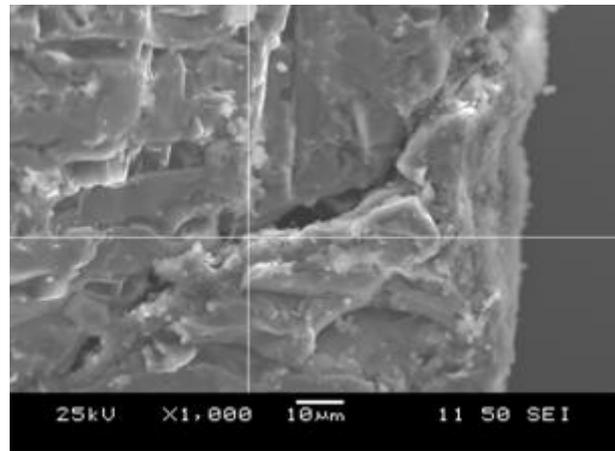
а)



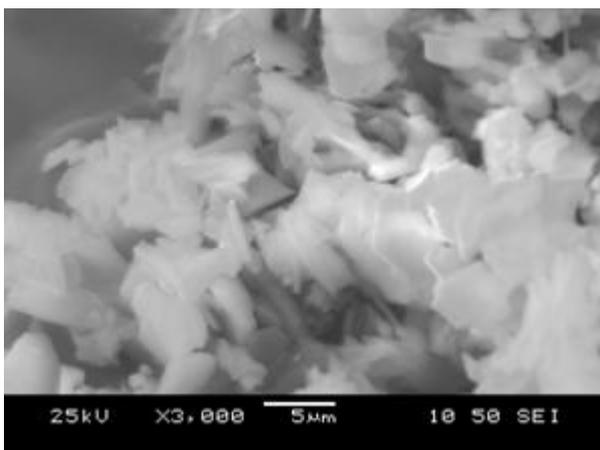
б)



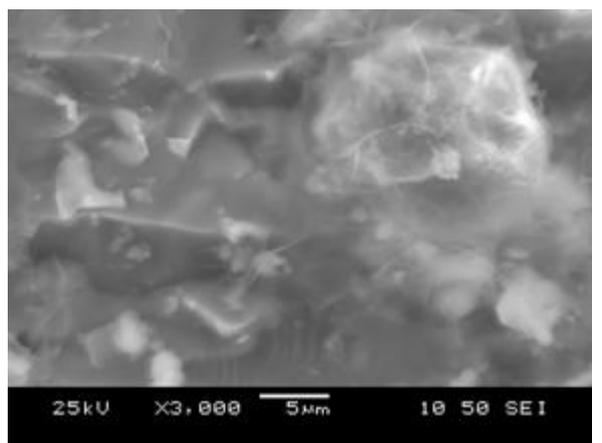
в)



г)



д)



е)

Рис. 5. Изображение и спектр элементов кислородсодержащих фаз в модификаторах ФСМг7; а, в, д – крупка; б, г, е - чипс

ВЫВОДЫ:

1. Беру смелость констатировать, что к настоящему времени генная инженерия в литейном производстве не только входит в обычную практику, но и имеет достаточно высокий уровень развития. Достаточно привести в пример ставшую уже обычной практикой получения отливок из ЧШГ, или ЧВГ посредством модифицирования, то есть со значительным управляемым изменением наследства.

2. В то же время требуется серьезная работа по выявлению «генов» в чугунах, ответственных за те, или иные свойства, в том числе для того, чтобы сознательно управлять ими при синтезе сплавов, в частности – проводя операцию модифицирования.

3. Модификаторы являются мощными преобразователями наследства сплавов.

4. Поскольку металлургическая система открытая, и существует постоянный поток в неё кислорода, азота, других элементов, то она стремится вернуться к установившемуся перед модифицированием состоянию. Учитывая этот факт операцию модифицирования необходимо проводить как можно ближе по времени к моменту кристаллизации.

5. Поскольку малые изменения качества модификаторов влекут за собой большие изменения качества конечного продукта, а качество самих модификаторов обладает наследственностью, то:

- к ним должны применяться более жесткие требования, чем к обычным ферросплавам;
- одним из определяющих параметров должен быть фактор однородности материала, который на сегодняшний день отсутствует во всех технических условиях на модификаторы. Модификаторы одной марки должны по степени однородности отличаться по сортам, причем разные сорта модификатора могут быть успешно использованы при соответствующих технологиях модифицирования. Разные сорта, безусловно, в соответствии с отличием по себестоимости должны отличаться и по цене;
- требуется разработка новых ТУ на модификаторы, учитывающих вышесказанные особенности явления наследственности сплавов применительно к модификаторам. Причем для такой разработки требуются объединенные усилия производителей и потребителей модификаторов, специалистов (ученых) разных специальностей: металлургов (ферросплавщиков), литейщиков, материаловедов, химиков (физхимиков).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдштейн Я. Е., Мизин В. Г. Модифицирование и микролегирование чугуна и стали. / М.: Металлургия, 1986. 272 с.
2. Рябчиков И. В. и др. Ферросплавы с редкоземельными и щелочноземельными металлами. / М.: Металлургия, 1983. 272 с.
3. Дынин А. Я., Усманов Р. Г. Еще раз о модификаторах // Литейщик России. 2004. № 10. С. 11-13.
4. Никитин В. И. Наследственность в литых сплавах. / Самара: СамГТУ, 1995. 248 с.
5. Ершов Г. С., Позняк Л. А. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов. / Киев. Наукова Думка, 1993. 380 с.
6. Филиппов Е. С. // Изв. Вузов. Чер. Металлургия.- 1972.- № 9.- С. 110-115.