

В.И. НИКИТИН

НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ В ЛИТЫХ СПЛАВАХ

Учебное пособие по курсу лекций

Самара
Самарский государственный технический университет
2015



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Литейные и высокоэффективные технологии»

В.И. НИКИТИН

НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ В ЛИТЫХ СПЛАВАХ

Учебное пособие по курсу лекций

Самара
Самарский государственный технический университет
2015

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 669-14(075.8)

ББК 34.2я73

Н62

Никитин В.И.

Н62 Наследственность в литых сплавах: Учебное пособие по курсу лекций / *В.И. Никитин*. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2015. – 170 с.

ISBN 978-5-7964-1882-6

Приведены основные сведения о проблеме наследственности в литых сплавах, взаимосвязи процессов в литейном производстве и истории развития данной проблемы на примере черных и цветных сплавов. Рассмотрены физико-химические основы явления структурной наследственности (ЯСН) в сплавах, сформулированы основные закономерности и механизмы данного явления. Обоснованы эффективность специальных способов обработки шихтовых металлов и определены технологические условия наследования в сплавах. Изложены основные направления эффективного модифицирования сплавов на основе применения ЯСН. Приведены примеры и обоснования целесообразности создания и применения технологий генной инженерии (ТГИ) в черных и цветных сплавах с целью повышения качества литых изделий в машиностроении.

Пособие предназначено для подготовки студентов по направлению «Машиностроение» – профиль «Машины и технология литейного производства» и направлению «Металлургия» – профиль «Литейное производство черных и цветных металлов». Отдельные сведения могут быть использованы магистрантами и аспирантами.

Рецензент – канд. техн. наук, доцент Е.А. Амосов

УДК 669-14(075.8)

ББК 34.2я73

Н62

ISBN 978-5-7964-1882-6

© В.И. Никитин, 2015

© Самарский государственный
технический университет, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Данная дисциплина относится к циклу профессиональных базовых дисциплин при подготовке студентов по направлению «Машиностроение» – профиль «Машины и технология литейного производства». Может быть полезна и для студентов, обучающихся по направлению «Металлургия» – профиль «Литейное производство черных и цветных металлов».

Дисциплина была внедрена в учебный процесс подготовки инженеров впервые в России и, возможно, в мире в 1991 году на основе выполненных научных работ на литейной кафедре по проблеме наследственности в сплавах.

Необходимыми условиями для освоения дисциплины являются **знания, умения и владения**, приобретенные в процессе изучения следующих дисциплин: «Введение в технологию литейного производства», «Физическая химия», «Литейные сплавы в машиностроении», «Физико-химические основы литейного производства», «Цветные сплавы».

В рамках дисциплины рассматривается разноплановый объем оригинальной (во многом инновационной) информации, полученной впервые при выполнении научных работ на литейной кафедре СамГТУ и ведущих научных школах России и других стран.

На основе многолетнего опыта применения данной дисциплины в учебном процессе (с 1991 г.) рассмотрены следующие актуальные темы:

- взаимосвязь процессов в литье и история появления и развития проблемы наследственности в сплавах;
- физико-химические основы явления структурной наследственности (ЯСН), включающие рассмотрение основных моделей расплава и закономерностей наследования;
- современные технологии специальных способов обработки шихтовых металлов в жидком и твердом состояниях и их применение при плавке и литье;

- применение инновационных технологий для получения металлических модификаторов с дисперсной структурой;
- инновационные технологии модифицирования сплавов добавками микро- и нанокристаллических модификаторов;
- создание инновационных технологий генной инженерии (ТГИ) в сплавах и перспективы их применения в различных отраслях машиностроения.

Приведены многочисленные примеры, иллюстрирующие основные положения и выводы по всем темам дисциплины.

Тема 1.1

ВВЕДЕНИЕ. ПРОБЛЕМА НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В ЛИТЫХ СПЛАВАХ

Цель освоения дисциплины – формирование профессиональных компетенций, необходимых для реализации производственно-технологической, организационно-управленческой, научно-исследовательской и проектно-конструкторской деятельности.

Задачами изучения дисциплины выступает приобретение в рамках освоения теоретического и практического материала **знаний**:

- строение металлических расплавов;
- явление структурной наследственности (ЯСН) во взаимосвязанной технологической системе «Шихта – Расплав – Литое изделие – Деталь»;

– применение ЯСН на практике;

умений:

- разрабатывать технологии специальной обработки шихтовых металлов;
- разрабатывать технологии обработки расплавов на основе ЯСН;
- реализовывать мероприятия по применению дешевых низкосортных шихтовых металлов;
- работать со справочной и научной литературой;
- составлять рефераты по разделам дисциплины;

навыков:

- использования понятийно-терминологического аппарата, характеризующего особенности технологии приготовления сплавов с учетом структурной наследственности шихтовых металлов;
- приготовления литых сплавов на основе ЯСН;
- выбора необходимых модификаторов для обработки расплавов;
- создания новых технологий с учетом ЯСН и экологических требований.

При изучении данной дисциплины используются следующие виды работ:

– лекции	– 22 ч;
– лабораторные работы	– 11 ч;
– самостоятельная работа	– 39 ч;
в том числе	
– самостоятельное изучение тем	– 30 ч;
– подготовка и написание реферата	– 9 ч
Аттестация	– зачет.

При изучении дисциплины и выполнении всех видов работ необходимо пользоваться следующими методическими материалами:

- рабочая программа дисциплины;
- методические указания к лабораторным работам;
- методические указания к самостоятельной работе.

Конечная цель данной дисциплины – изучение закономерностей ЯСН с целью создания инновационных ТГИ в сплавах.

1.1.1. ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В мировой практике литейных технологий наиболее остро стоят вопросы по созданию и применению различного рода инновационных решений.

Нужны новые оригинальные идеи для создания литейных технологий, которые должны отвечать (соответствовать) непрерывно возрастающим требованиям к различным изделиям машиностроения (самолет, танк, станок, ракета, мясорубка и т.д.).

Вечными проблемами в производстве любой отрасли промышленности являются (какие?) следующие.

1. Повышение качества изделия (отливка, пирог, сапог и т.п.).
2. Снижение его себестоимости (в мире – жесткая конкуренция).
3. Повышение производительности (выпуск бóльших объемов продукции).

4. Применение экологически чистых технологий (литье – источник многих «грязных» выделений).

5. Рациональное использование всех видов ресурсов (в литье – много разных материалов; необходимо много энергоресурсов).

– Какими способами литейщики решают, например, первую проблему – повышение качества своих изделий (отливки, слитки, чушковые сплавы, лигатуры, припои)?

– Вспомним «сердце» литейщика (рис. 1).

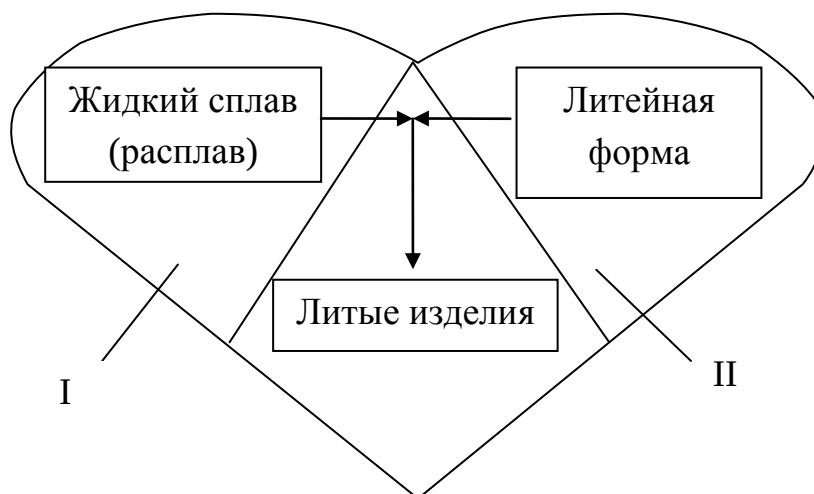


Рис. 1. «Сердце» литейщика:

I – металлургические технологии и оборудование;

II – технологии формы и оборудование

Основными способами воздействия через I – *металлургические технологии и оборудование* являются (какие?):

- применение современных плавильных печей;
- применение современных способов легирования; микролегирования, модифицирования;
- эффективные физические способы воздействий на расплавы;
- эффективные способы очистки расплавов от различного рода примесей;
- различные способы воздействия на процессы кристаллизации литых изделий и др.

Основные способы воздействия через II – *технологии и оборудование*, связанные с конструированием отливки и формы:

- применение наиболее эффективных способов литья;
- применение современных материалов и способов изготовления литейных форм;
- рациональные конструкции и расчеты литниково-питающих систем;
- моделирование литейных процессов;
- применение 3D-технологий и др.

Задача. Представьте действующий литейный цех и существующие технологии (т.е. применяются определенный сплав, плавильная печь, способ литья и т.д.).

- Как (за счет чего?) можно повысить качество отливок?
- В практике литейщиков имеется мощный способ воздействия на качество сплавов и литых изделий – применение разнообразных шихтовых металлов, полученных разными способами.

В современном мире применяются десятки способов плавки и литья.

Их анализ позволяет рассматривать литейные технологии (ЛТ) с единой позиции:

Генетическая взаимосвязь процессов и свойств используемых материалов.

Рассмотрим генезис¹ материалов применимо к традиционному способу литья в песчаные формы (рис. 2).

Следует особо отметить – начало всех литейных (и не только) процессов «идет» из **Земли** (руды, минералы, пески, металлы). В то же время некая доля отходов ЛТ вновь «возвращается» в Землю.

Таким образом, в Земле начинаются и завершаются два основных цикла ЛТ:

- цикл металла (цикл шихтовых металлов – ШМ);
- цикл формовочных материалов (ФМ).

Отсюда понятна проблема загрязнения Земли отходами литейных технологий и актуальность их рециклинга и регенерации.

¹ Генезис (*от греч. génesis*) – зарождение и процесс развития, приведший к определенному явлению

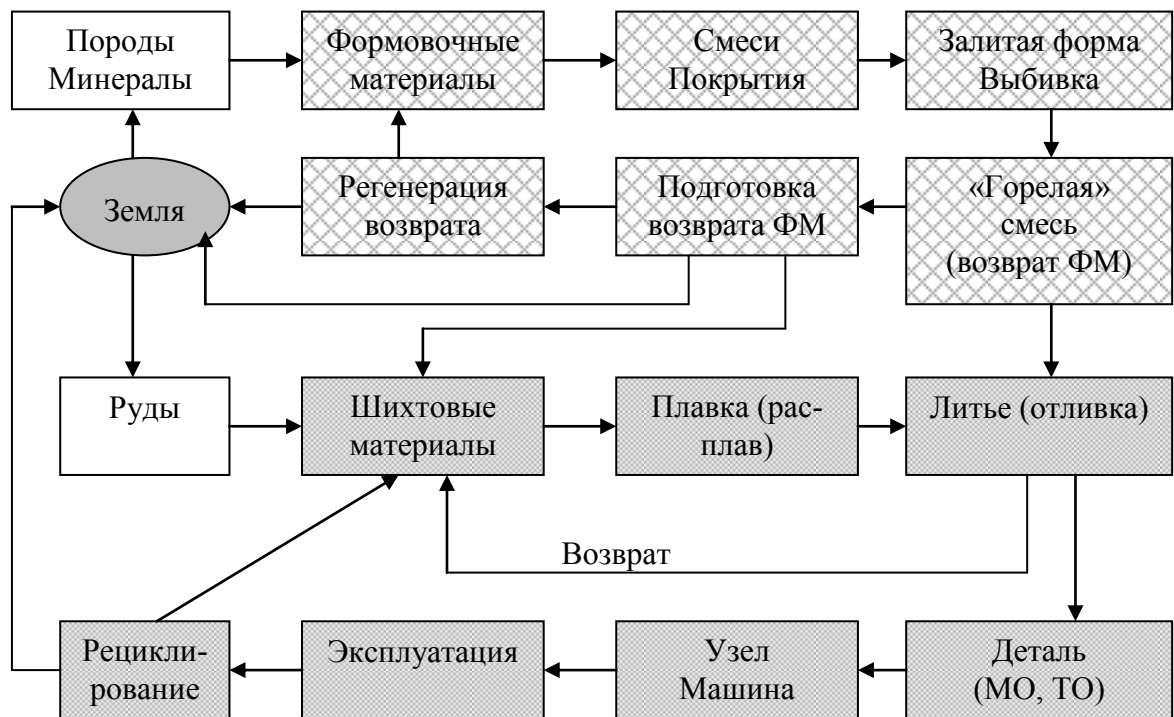


Рис. 2. Генезис формовочных и шихтовых материалов в технологиях металлургии и машиностроения:

▤ – цикл ФМ, ▥ – цикл ШМ

Рассмотрим особенности генезиса ФМ и ШМ.

1. В цикле **ФМ** – более короткий путь (время) от подготовки до повторного использования (часы – дни). Материалы подвергаются кратковременному воздействию высоких температур (T°) только при заливке и затвердевании (минуты – часы). При тепловых воздействиях (заливка расплава, сушка и прокалка формы) материалы могут претерпевать структурные и морфологические изменения (способы литья – ПГФ, ЛОФ, ЛВМ, ЛГМ).

2. В цикле **ШМ** – более длинный путь от использования ВСП² (дни) до повторного использования ломов после рециклирования оборудования и машин (годы). Твердые материалы при плавке переходят в другое физическое состояние (жидкое) и находятся в нем длительное время (часы). Материалы многократно претерпевают фазовые переходы в системе «Твердое – Жидкое – Твердое – Жидкое – ...», но при этом сохраняют (*наследуют*) свою кристаллическую структуру.

² ВСП – возврат собственного производства (литниково-питающая система, стружка, опилки, брак)

3. Характерной особенностью при литье в песчаные формы является (что?):

- пониженные $v_{\text{охл}}$ при кристаллизации сплавов (<1 °C/с);
- формирование в отливках и ВСП крупной структуры.

4. В результате всех воздействий в ФМ и ШМ происходят изменения химико-структурных параметров (состав, строение, морфология и т.д.), что приводит к некоторым изменениям первородных наследственных признаков в этих материалах.

При использовании ЛТ, включающих металлические формы и, частично, ФМ (кокиль с песчаным стержнем, ЛОК, ЛНД, ЦЛ с формовкой наружной поверхности и др.), бóльшее значение имеет цикл **ШМ**.

При использовании ЛТ, включающих только металлические формы (ЛПД, ЛКД и др.), цикл ФМ отсутствует и система упрощается.

В таких случаях в цикл ШМ дополнительно включаются рециклируемые материалы металлических форм (кокили, пресс-формы, изложницы и др.).

Такой подход к ЛТ является актуальным и инновационным и позволяет разумно и эффективно учитывать и управлять взаимосвязанными процессами и наследственными признаками в данных системах [1, 2].

Движению по такому пути позволяет создавать интеллектуальные ЛТ, значительно повышать качество литых изделий и улучшать экологию среды.

1.1.2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРОБЛЕМЫ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В СПЛАВАХ

Анализ данной проблемы за XIX-XX – начало XXI века позволяет заключить, что сегодня невозможно изучать проблему наследственности в сплавах в отрыве от таких фундаментальных наук, как биология, генетика³, физика, химия [2-6]. Перспективными являются

³ Генетика (*от греч. genesis*) происхождение, наука о законах наследственности и методах управления ими

взгляды новой науки «космохимии», рассматривающей генетическое единство вещества (материи) Солнечной системы.

Наиболее плодотворным направлением в изучении ЯСН в сплавах является понимание и применение основных закономерностей в биологии и генетике.

Задание к самостоятельной работе

Ознакомиться с основными достижениями современной генетики.

Учесть такие факты:

- открытие тысяч генов, ответственных за различные признаки и болезни человека, животных, растений (генная терапия и диагностика);
- создание многих искусственных генов-мутантов (биомолекулярная инженерия);
- создание сотен генетически модифицированных растений и продуктов;
- открытие и реализация клонирования живых организмов – овца, свинья, верблюд, собака и др. (один из методов генной инженерии);
- выполнение международного проекта «Геном человека». Определение числа генов человека (~20-25 тыс. генов);
- идея знаменитого академика Дубинина Н.П.: «Как химия и физика нашли в атомах основу, так генетика изучает основные единицы наследственности – гены»;
- мысли из книги профессора Смолко В.А. «Концепция современного естествознания»: «Жизнь – это химический феномен, отличающийся от прочих химических процессов проявлением генетических свойств; разграничение живого и неживого весьма относительно (например, у вирусов»).

Металлы – основной объект изучения для металлургов и литейщиков. На Земле и других планетах существует особый мир – *мир металлов*.

В истории металлов и сплавов проблема наследственности занимает особое место.

Изучение этой проблемы с 1970 гг. и анализ большого числа литературных источников позволяет выявить основные этапы в изучении ЯСН [1, 2, 5].

Многие сотни – тысячи лет литейщики (кузнецы, металлурги) наблюдали в практике неожиданные отклонения в свойствах литых изделий и «вспышки» брака. Такие факты часто объясняли следующими изменениями:

- составы и качество шихтовых металлов;
- состояние расплава и условия его плавки и обработки.

В литейном производстве понятие *наследственности* нашло понимание значительно раньше, чем у других специалистов.

- Почему?
- Обратимся к истории литья [7, 8].

Рассмотрим схему применения одного из древних сплавов – бронзы (рис. 3). В древности большое значение имел цвет сплава.

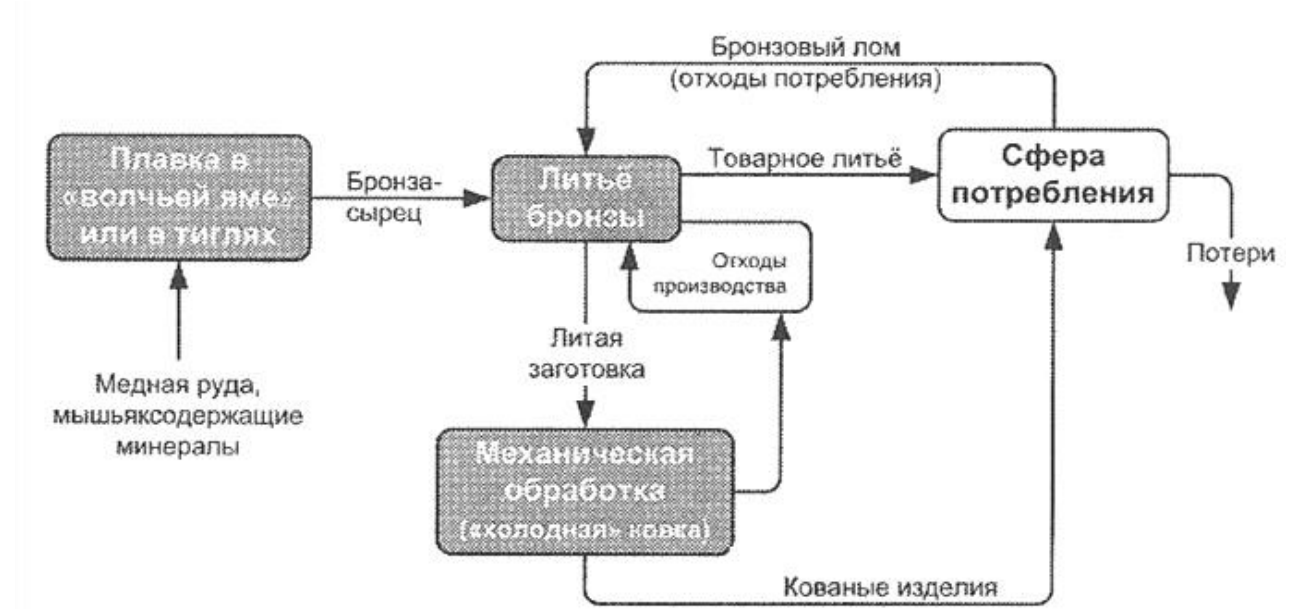


Рис. 3. Металлургия, литьё и ковка мышьяковой бронзы в 3-м тысячелетии до н.э. [8]

Пример. При добавлении к меди 1-3 % мас. мышьяка получали сплав красного цвета; 4-12 % – золотистого; более 12 % – серебристо-белых тонов. Следовательно, из мышьяковой бронзы (первый древний сплав) получали изделия похожие на золотые и серебряные.

- Что при этом изменяли?
- Состав шихты⁴.

⁴ Шихта (от нем. Schicht) – смесь материалов в определенной пропорции

Видно, что древние мастера, как и современные специалисты, использовали в составе шихты отходы потребления в литом и ковном состоянии. Следовательно, мастера использовали первичную литую бронзу и деформированные отходы, которые имели различные составы и структуру. При переплавке наблюдали изменения в свойствах товарного литья.

Данная схема наглядно демонстрирует следующее (что?): древние литейщики с самого начала создания своих технологий рециклировали (возвращали) все виды металлических отходов.

Известны многие исторические факты – к составлению шихты подходили с особой ответственностью.

Пример из более позднего времени: в США еще в 1857 г. был установлен факт благотворного влияния количества переплавок на механические свойства чугуна. В Германии – переплавки применили в 1925 г.; в СССР – еще позже.

Следовательно, корни (истоки) многих новых технологий следует искать в работах наших предков (вспомните историю булата).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В литейном производстве существует комплекс взаимосвязанных процессов (генезис материалов). Разумный учет их позволяет решать многие современные проблемы (качество, себестоимость, производительность, экология, рециклинг) в литье. Истоки проблемы наследственности находятся во многих технологиях литья древнего мира. Успешное изучение наследственности в сплавах возможно только с учетом научных достижений многих фундаментальных наук – биологии, генетики, физики, химии.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Основные задачи дисциплины «НЛС»?
2. Назовите основные проблемы в литейном производстве.

3. В чем заключается суть «сердца» литейщика?
4. Назовите основные способы повышения качества литья через воздействия на расплавы.
5. Назовите основные способы повышения качества литья через воздействия на литейную форму.
6. Что такое «генезис» формовочных и шихтовых материалов?
7. Чем отличается цикл материалов при литье в ПФ и ЛПД?
8. Приведите яркие примеры достижения современной генетики.
9. Что такое генетика?
10. Приведите яркие примеры, связанные с влиянием шихтовых металлов на свойства литых изделий.

Тема 1.2

НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

Повторим контрольные вопросы по теме 1.1.

Уже давно сначала практики, а затем и ученые, наблюдали необычные факты, связанные с «памятью» в металлах и сплавах.

1.2.1. ИЗ ИСТОРИИ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В ЧЕРНЫХ СПЛАВАХ

Большой вклад в развитие проблемы наследственности в XIX в. внесли труды известных русских специалистов – Бутенев Н., Аносов П.П., Чернов Д.К.

В первой половине XX в. – Рубцов Н.Н., Кушнирский А.С., Леви Л.И., Пивоварский Е., Гиршович Н.Г., Нехендзи Ю.А.

Чугуны⁵. Первыми сплавами на земле на основе железа были чугуны. Знаменитый литейщик Рубцов Н.Н. считал, что некое понятие о наследственности в чугунах было впервые сформулировано еще Бутеневым Н. в 1835 г.

В этом, возможно, первом определении «наследственности» отмечается влияние шихтовых чугунов различного происхождения на качество отливок.

⁵ Чугун (*тюрк.*) – сплав Fe с C (обычно C>2 % мас.), содержащий постоянные примеси (Si, Mn, S, P)

«Каждый ученый трудится в своем месте, делает испытания над местными продуктами и, если опыты его не сходятся с исследованиями других, через это впадает в погрешность. Причина: свойства одного чугуна, известным способом выплавленного, распространяет на другие, полученные при других обстоятельствах».

Поэтому уже давно кусковой сырой чугун («свинка», сегодня чушка⁶) переплавляли и получали более качественный чугун.

Пример 1. Сплав с двойным переплавом шел в средние века на литье чугунных ядер и небольших пушек.

– Зачем переплавляли?

Пример 2. Чугун гранулировали (способ Гриньона, 1863 г.) разливкой в коническую бочку с водой; затем дробь повторно расплавляли. Это первый известный случай получения и применения ШМ грануляцией⁷.

– Зачем это делали?

Пример 3. В жидкий чугун добавляли отходы стали.

– Зачем добавляли?

Пример 4. Использовали повторную переплавку обломков литья, прибылей и литников.

– Зачем это делали?

Серьезные работы по изучению наследственности в чугунах были выполнены в 20-40 гг. XX века (Рубцов, Кушнирский, Кейль, Макаров, Берг, Пивоварский). Эти работы доказывали – особенности структуры чушковых чугунов после переплавки *повторяются* и в отливках. Считали, что грубая структура чушкового чугуна (графит в виде крупных пластинчатых выделений) не может дать хорошую структуру в отливке. Поэтому рекомендовали уже тогда учитывать термическую историю шихтовых чугунов, учитывать их наследственность и максимально использовать особенности и свойства того или иного сорта.

⁶ Чушка – небольшой слиток чугуна (др. металла) в виде бруска, залитого в изложницу

⁷ Грануляция (гранулирование) (*от лат. granulum – зернышко*) – придание металлу формы мелких кусков (гранул)

Пример

Кушнирский А.С. еще в 1936 г., возможно впервые, пришел к важному выводу: необходимо «установить научно обоснованные методы управления наследственными свойствами чушковых чугунов». Для управления автор рекомендовал проводить переплавку в вагранке с последующим перегревом жидкого чугуна (сегодня это дуплекс-процесс: вагранка плюс индукционная печь).

– Зачем?

Уже в те годы многие литейщики понимали, что только химический состав не является достаточным критерием для суждения о качестве чугунов. В эти годы ученые искали причины (механизмы) наследования (например, содержание силикатных суспензий и газов, шлаковых включений и формы графита в шихтовом чугуне).

В металлургии и литье стали впервые применять термин **наследственность** (именно так без кавычек). Этому способствовало бурное развитие в мире новой науки – генетики и открытие законов хромосомной наследственности.

Однако в 50-е годы XX века работы по наследственности в биологии и генетике были прекращены из-за гонений ученых в СССР. Известна крылатая фраза «народного» академика Лысенко Т.Д.: «В социалистическом обществе нет и не может наследственных болезней».

Настороженность к проблеме наследственности стала проходить после выполнения в 60-70 гг. фундаментальных работ Гиршовича Н.Г., Чернобровкина В.П., Иванова Д.П., Лузана П.П., Леви Л.И. Наибольший вклад внесли работы ленинградских ученых под руководством Гиршовича Н.Г.

– Что такое **наследственность** по Гиршовичу Н.Г.?

– Это тенденция сохранять в отливках структуру и свойства исходных шихтовых материалов.

– Очень простое определение?

Стали. Результаты работ по чугуну успешно использовали в сталелитейном деле в России с конца XVIII века.

Наиболее значимые результаты по наследственности в сталях достигнуты работами русских инженеров и ученых – Аносов П.П., Чернов Д.К., Обухов П.М., Байков А.А., Гудцов Н.Т. (учитель Гуляева Б.Б.), Нехендзи Ю.А.

Пример 1. Знаменитый Аносов П.П. получал булатные стали путем переплавки чугуна со стальным скрапом⁸. Возможно, впервые отжигал сталь, идущую в шихту (т.е. применил термообработку шихтового металла).

– Почему? Зачем?

Пример 2. Для получения качественных артиллерийских стальных стволов известный металлург Обухов П.М. подбирал специальные составы шихт из белого чугуна, железных и стальных обсечек.

3. Огромный вклад внес знаменитый Чернов Д.К.: для изменения строения стальных болванок⁹ (слитков) использовали разные «формулы» шихт, состоящие из «довольно мягкой шихты» (железо с присадкой чугуна) или «жесткой шихты». Составы шихт оказывали сильное влияние на «сложение» болванок.

Ярким примером наследственности следует считать известные факты в производстве булата:

«Если же булатный кусок с исчезнувшими узорами переплавить вновь, то при *известных условиях остывания* слитка узор появляется опять, хотя и несколько измененного рисунка».

Возможно, впервые Чернов Д.К. объяснил это явление образованием различных группировок атомов при кристаллизации.

Эти и другие факты из работ ученых XIX в. демонстрируют существенное влияние качества шихтовых металлов на структуру и свойства чугунных и стальных изделий.

Однако в то время влияние ШМ на свойства сталей объясняли присутствием различного рода основных и примесных элементов.

⁸ Скрап (*англ. scrap*) – отходы черных металлов (иногда весь металлический лом идущий на переплавку)

⁹ Болванка – выходящее из употребления название металлического слитка

В 30-50 гг. XX в. работы по связи свойств ШМ, жидкой и твердой стали проведены советскими учеными – Байков А.А., Нехендзи Ю.А., Гудцов Н.Т. [9, 10].

В эти годы большое значение уделяли состоянию примесей в жидкой стали («планктон», «муть», «память кристаллизации»), которые по-разному влияли на процесс кристаллизации.

В классической монографии Нехендзи Ю.А. [9], возможно впервые, приводится много фактов, связанных с «явлением наследственности свойств»:

- использование мелкозернистого лома;
- изменение строения феррохрома;
- введение «затравок» в небольших количествах, изготовленных из деформированной стали;
- ограничение в составе шихты отходов с 70 до 45 %.

В итоге Нехендзи Ю.А. приходит к очень важному выводу: «истинно равновесное состояние жидкой стали никогда не достигается».

Академик Гудцов Н.Т. для получения мелкой структуры стальных слитков добавлял в расплав плавящиеся «внутренние холодильники» из деформированной стали (куски, проволока, листы, лента).

– Зачем?

1.2.2. НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ В ЦВЕТНЫХ СПЛАВАХ

Информации из старых работ о наследственности в цветных сплавах крайне мало.

Основная причина – позднее освоение сплавов на основе Al, Mg, Ti (начало – середина XIX века).

В 20-30 гг. XX в. все еще считалось, что жидкий алюминиевый сплав представляет собой «однородное вещество, содержащее лишь небольшое количество включений» [11]. Исходя из такого представления немецких ученых на строение расплава, понятно, что проблема наследственности не должна была иметь права на существование. В то же время справедливо отмечали: «мы и поныне очень мало знаем о взаимной связи факторов, влияющих на процесс литья».

Несколько позднее в мире появляются работы по легким сплавам, в которых повторяются факты по влиянию структуры шихтовых металлов на свойства черных сплавов.

Пример

В работе немецких литейщиков [12], посвященной плавлению и заливке магниевых сплавов, выявлено следующее:

- мелкозернистость шихтового сплава сохраняется и при последующей повторной переплавке;
- перегрев расплава зависит от количества мелкозернистого лома, использованного для составления шихты.

Большой вклад внесли работы советских литейщиков по проблеме наследственности в алюминиевых сплавах: Данилов В.И., Спасский А.Г., Воронов С.М., Мальцев М.В. [13-15].

Пример 1. Алюминиевые сплавы с мелкозернистой структурой после вторичного расплавления (переплав) и затвердевания в прежних условиях имели также мелкозернистое строение.

Пример 2. Наследственность в цветных металлах исчезала уже при небольших перегревах: в Al – на 8-10 °С, Вi – на 20-25 °С, Sn – на 10-15 °С.

Пример 3. Многократные переплавки приводили к измельчению структуры силумина.

Пример 4. При изучении строения алюминиевых лигатур с Mn, Ti и Cr отмечали: «наличие в расплаве центров кристаллизации той или иной фазы зависит как от условий плавки, так и от структуры лигатур».

Пример 5. При изучении содержания водорода в шихтовых металлах для приготовления Mg- и Al-сплавов установлено: «значительная часть водорода попадает (т.е. наследуется) в расплав вследствие газонасыщенности ШМ.

В работах зарубежных исследователей (Шейль Е., 1929 г.; Митче Р., 1936 г.) также установлено наследование структуры алюми-

вых сплавов при переплавках и вводе в расплав инокуляторов¹⁰ (порошки, прутки, ленты).

В эти годы явление «воспоминаний» (наследственности) в цветных сплавах связывали только с активацией или дезактивацией нерастворимых примесей. Легкие сплавы в основном изучали и применяли в оборонной промышленности, которая была более закрытой от производства чугунного и стального литья. Возможно, поэтому специалисты крайне робко изучали механизмы наследования.

Анализ многих работ до первой половины XX в. позволяет выявить некоторые наследуемые признаки в сплавах (рис. 4). При этом использовали разные термины:

- память (т.е. хранят память);
- явление воспоминаний;
- эффект присутствия элементов;
- жизнь дефектов;
- болезни металлов;
- наследственные и приобретенные примеси;
- предыстория металлов и др.

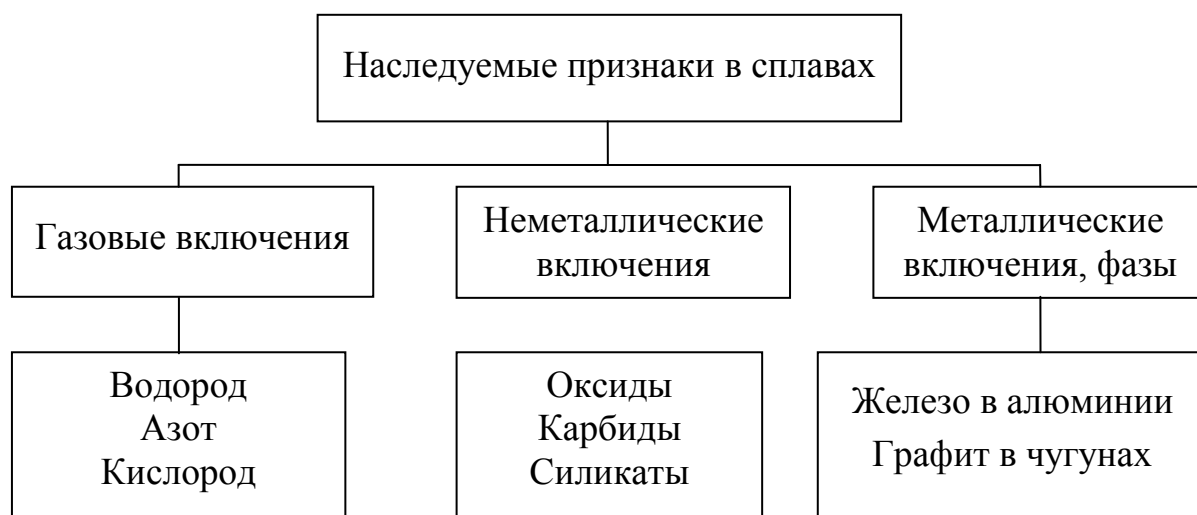


Рис. 4. Наследуемые признаки при использовании ШМ для получения черных и цветных сплавов (50-е годы XX в.)

¹⁰ Инокулятор (лат. *inoculatio* – прививаю) – затравки, микрохолодильники, частицы вещества, вводимые в расплав для изменения структуры отливки

Таким образом, свойства многих черных и цветных сплавов многие сотни (тысячи!) лет улучшали за счет учета качества исходных ШМ, состава шихты и режима плавки. Однако основное внимание уделяли только чистоте и содержанию различных примесей в первичных металлах и различных отходах. В рекомендациях не отражалась *основная характеристика – структура ШМ*.

Такое положение в науке приводило некоторых практиков к прямо противоположным выводам [16].

1. Для получения качественного литья расплав готовить только из свежих шихтовых металлов, заливать в чушки, затем переплавлять и получать готовую продукцию.

2. Ограничивать применение вторичных ШМ из-за возможного загрязнения расплава различными примесями.

С позиции современных знаний оба подхода появились из-за недостаточных знаний в строении различных ШМ, расплавов и несистемного изучения физико-химических и литейных процессов плавки, литья и обработки литых изделий.

Задание к самостоятельной работе (тема 1.1)

Привести дополнительные примеры из истории наследственности в чугунах и сталях, медных, магниевых и алюминиевых сплавах.

Привести дополнительный библиографический список.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема наследственности в сплавах уходит глубокими корнями в историю развития металлургии и литья. Большой вклад в развитие данной проблемы внесли российские и советские ученые и инженеры. Многие сотни (тысячи) лет литейщики обращали внимание на качество шихтовых металлов. Яркие результаты получили в производстве черных (прежде всего, чугуны), а затем и цветных (алюминиевые) сплавов. Однако недостаток знаний в строении расплавов не позволял ученым раскрыть механизм ЯСН, а практикам – эффективно применить его в литейном производстве.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите известных российских ученых в XIX веке, внесших большой вклад в развитие проблемы наследственности в черных сплавах.
2. Приведите 2-3 примера по влиянию ШМ на качество чугуна.
3. Когда в СССР стали применять термин – наследственность в сплавах?
4. Приведите яркий пример проявления наследственности в сталях.
5. Какой вклад внес знаменитый ученый Чернов Д.К. в области наследственности в сталях?
6. Когда в мире стали применять алюминиевые и магниевые сплавы?
7. Укажите представление немецких литейщиков в 20-30 гг. XX века о строении жидких алюминиевых сплавов.
8. Назовите известных советских ученых в XX веке, внесших большой вклад в развитие проблемы наследственности в легких сплавах.
9. Приведите 2-3 ярких примера по влиянию ШМ на качество легких сплавов.
10. Укажите 4-5 вариантов терминов, отражающих проблему наследственности в XIX веке и первой половине XX века.

Тема 2.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЯСН В СПЛАВАХ

Повторим контрольные вопросы по теме 1.2.

Рассмотрим результаты самостоятельной работы.

ВВЕДЕНИЕ

В 1990 г. знаменитый литейщик профессор Гуляев Б.Б. (г. Ленинград, ЛПИ) к числу важных, но нерешенных задач в теории литейных процессов отнес *задачу по управлению наследственностью в сплавах*.

Анализ современных достижений литейной науки позволяет выявить следующие фундаментальные положения, которые необходимо учитывать при разработке технологий получения качественных жидких и твердых сплавов.

I. Взаимосвязь химического состава сплавов со структурой и свойствами литых изделий (это общеизвестно и признано).

II. Генетическая взаимосвязь жидкого и твердого состояний сплавов (общеизвестно и признано).

При этом учитывается: свойства жидких сплавов (расплавов) определяют свойства литых изделий. Рассматривается двойная система

Расплав → Отливка.

III. Генетическая взаимосвязь свойств металлов и сплавов в тройной системе

Шихта → Расплав → Отливка.

При этом подразумевается, что свойства расплава и отливки, помимо химического состава зависят от структуры ШМ. В таких случаях речь идет о наследственном влиянии структуры ШМ на свойства расплавов и литых изделий. Это положение сформулировано в работах самарских литейщиков в 80-е годы XX в. [1].

IV. Генезис металлов в металлургии и машиностроении.

Развитие науки о проблеме наследственности в сплавах показало, что на *Земле* имеет место металлооборот (по аналогии с круговоротом воды).

Однако положения III и IV пока не находят широкого практического применения.

– Почему?

– Основная причина в том, что протекающие процессы в реальной системе металлооборота (от получения ШМ и рециклинга отходов) изучают разные специалисты.

Пример 1. Жидкое состояние сплавов изучают (кто?) физики, химики, гидравлики, металлурги, *литейщики*.

Пример 2. Переход от жидкого к твердому состоянию (кристаллизацию) изучают (кто?) металлурги, металлофизики, *литейщики*, металловеды.

Пример 3. Твердое состояние (кто изучает?) – металловеды, *литейщики*, металлофизики, механики.

Пример 4. Шихтовые металлы (кто изучает?) – только металлурги (слабо), *литейщики*!

Эти сложные и взаимосвязанные процессы изучаются в разных научных школах.

Разные исследователи вкладывают в понятие **«наследственность в сплавах»** и сегодня, зачастую, противоречивый смысл.

Это находит отражение и в существующих названиях данного явления:

- металлургическая;
- технологическая;
- географическая;
- структурная;
- фазовая;
- физическая;
- химическая и др.

Механизм явления строится, как правило, на основе той или иной известной современной модели расплавов. Поэтому в литературе приводится большое число терминов, используемых для объяснения строения расплавов, а значит, и наследственности:

- начало XX в. – мицеллы, ассоциаты, флуктуации, квазикристаллы, сиботаксисы;
- вторая половина XX в. – микрогруппировки, колонии, кванты структуры, кластеры, коллоидные и дисперсные частицы, элементы структуры расплава и др.

Ключевым вопросом в решении этой актуальной задачи является один из самых сложных вопросов в металлургии и литье – теория (модели) реальных металлических расплавов.

2.1.1. О СОВРЕМЕННЫХ МОДЕЛЯХ РАСПЛАВОВ

Большой вклад в развитие науки о строении расплавов внесли известные зарубежные и российские ученые – Фрост Б.Р., Уббеллоде А.Р., Марч Н.Г., Вилсон Д.Р., Френкель Я.И., Данилов В.И., Вертман А.А., Новохатский И.А., Ершов Г.С., Романова А.В., Гаврилин И.В., Баум Б.А., Ватолин Н.А., Еланский Г.Н., Попель П.С., Ри Х. и др.

Все специалисты признают следующее.

1. Жидкий металл – основа качества будущего литого изделия.
2. В жидком металле заложены многие свойства будущей отливки.
3. Без глубокого изучения расплавов не могут быть решены многие проблемы получения качественных литых изделий.
4. Изучение свойств расплавов представляет большой теоретический и практический интерес.

Ведущее место в создании теории жидких металлов, плавлении и кристаллизации, влиянии ближнего и дальнего порядков на их свойства принадлежит известному советскому (российскому) физику Френкелю Я.И. (40-е годы XX в.).

Он доказал, что в жидкой фазе должны иметь место *межатомные взаимодействия*, близкие к тем, что и до расплавления [17].

- Что это означает?
- Наличие подобия структурных элементов в расплаве.
- Неоднородность расплава (и энергии расплава).
- Неоднородность состава и распределения энергии облегчает образование в расплаве атомных группировок – флуктуаций¹¹. Полагали, что в расплаве непрерывно возникают и разрушаются некоторые группировки атомов с упорядоченной структурой, соответствующей твердому телу.

Более углубленно свойства жидких металлов стали изучать в Великобритании и США с 50-х годов XX в. из-за проектирования атомных реакторов [18].

В настоящее время известны следующие модели (теории) жидкого состояния чистых металлов и реальных расплавов [19]:

- модель жидких (твердых) сфер;
- модель свободного объема;
- теория сиботаксисов;
- дырочная модель;
- квазиполикристаллическая модель;

¹¹ Флуктуации (лат. *fluctuatio* – *беспрерывное движение, колебание*) – беспорядочное отклонение физических величин от их средних значений

- кластерная и вакансионно-кластерная модель;
- коллоидная или модель метастабильной микрогетерогенности;
- квазихимическая модель.

Модели жестких сфер и свободного объема используются для расчета ряда физических свойств (вязкость, диффузия) только чистых жидких металлов.

Рассмотрим модели расплавов, отражающих особенности строения реальных (многокомпонентных) расплавов.

Модель сиботаксисов. Разработана физиками Стюартом и Морроу в 1927 г. Они допускали, что упорядоченное размещение частиц (атомов) в жидкости не ограничивается непосредственно соседями. Периодичность (т.е. упорядоченность) в расположении атомов может простираться на большие объемы (группы атомов), названные ими *сиботаксисами*¹².

Сиботаксисы не являются неизменными во времени – они непрерывно зарождаются (межмолекулярное взаимодействие) и разрушаются.

Сиботаксис не имеет физической границы раздела. Поэтому расплав трактовался авторами как *гомогенная* система.

Следует отметить, что от сиботаксисов далее возникли современные термины – комплекс, микрогруппировка, кластер.

Дырочная модель. Разработана физиком Френкелем Я.И. в 40-е годы XX в. [20]. Он рассчитал, что при плавлении удельный объем металла увеличивается на 3-10 % (запомните эту величину!). Это позволило ему заключить, что внешняя целостность жидкости является до некоторой степени кажущейся. Жидкость пронизана множеством поверхностей разрыва. В ней образуются как бы «дырки», которые спонтанно закрываются в одних местах, возникая при этом в других.

Френкель рассчитал время «оседлой жизни» атома – время, в течение которого атом колеблется около положения равновесия.

На примере реального расплава Fe+2,5 %C (что это?) при 1350 °C это время (τ) составило

$$\tau \approx 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ с (запомните этот порядок!).}$$

¹² Сиботаксис (*греч. hibotos – ковчег*)

Квазиполикристаллическая модель. Разработана английским физиком Уббелоде А. [21] и группой украинских ученых в период 1960-1980 гг. (Архаров В.И., Новохатский И.А, Кисунько В.З.) [19, 22].

Модель является одним из вариантов развития идеи сиботаксической модели.

Отличительная особенность модели: жидкость впервые разделена на две структурные составляющие – *кластеры*¹³ и разупорядоченную зону.

Кластерами в данной модели считали короткоживущие атомные образования:

$$\tau_{\text{кл}} \approx 10^{-5} - 10^{-9} \text{ с.}$$

Пример 1. Схема структуры бинарных расплавов А+В эвтектических систем (например, Al+Si) (рис. 5):



Рис. 5. Схема строения расплава системы А+В (по Новохатскому И.А.)

Модель претендует на некоторую универсальность:

- образование кластеров более сложного состава;
- наличие как минимум трех видов структурных зон в расплавах (однокомпонентные кластеры, разупорядоченная зона, сложные кластеры);
- предусматривает кластерный полиморфизм (для Fe: ОЦК ↔ ГЦК).

¹³ Кластеры (англ. cluster – гроздь винограда, рой пчел) – атомные группировки со структурой подобной исходному кристаллу

Однако вопросы о природе кластеров (происхождение, образование), времени «жизни» кластеров и их свойствах данной теорией умалчиваются.

Пример 2. Рассмотреть схему строения такой жидкости, как вода (рис. 6). Межмолекулярные силы способствуют образованию разных кластеров (мелких, средних, крупных). Водородные связи обеспечивают разнообразие кластеров.

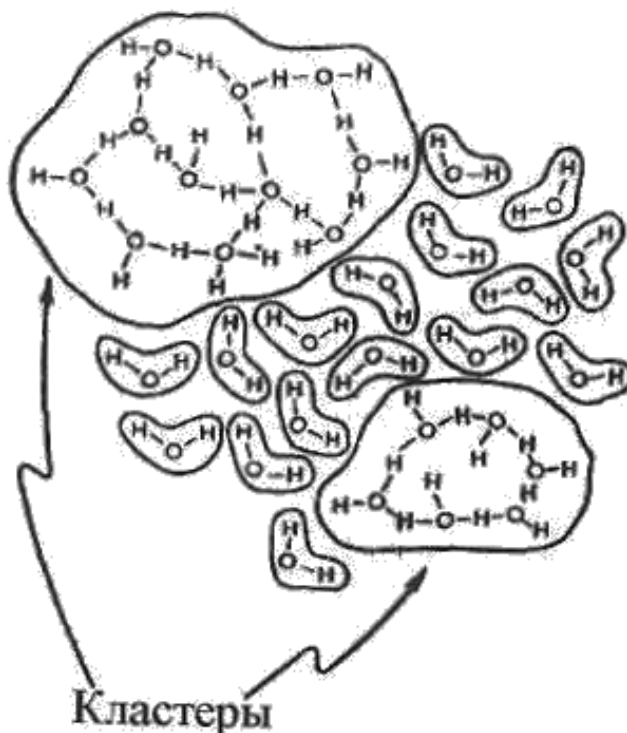


Рис. 6. Схема образования кластеров в воде
(по Уббелюде – конгломератная структура расплава):
Н – водород; О – кислород

Следовательно, имеются аналогии между кластерным строением жидкой воды и металлических расплавов.

Кластерная и вакансионно-кластерная модели. Кластерная модель является развитием квазиполикристаллической модели. Наиболее полно представлена в период 1970-1990 гг. работами Ватолина Н.А., Регеля А.Р., Глазова В.М., Ершова Г.С., Филиппова Е.С. [23-26].

С позиции кластерной модели жидкий металл представляется средой, состоящей из взаимодействующих структурных единиц – кластеров.

При этом кроме кластеров, *генетически* связанных с твердым телом, имеются кластеры, образующиеся на основе взаимодействия атомов отдельных элементов, присутствующих в расплаве.

Однако кластеры не являются частицами твердой фазы жидкости, а время их существования ограничено.

Развитие кластерной модели в период 1990-2010 гг. работами известного ученого-литейщика Гаврилина И.В. привело к понятию *вакансионно-кластерной модели* [27, 28]. Отправной точкой для развития данного варианта кластерной модели явились теоретические предсказания физика Френкеля Я.И. о существовании элементов пространства (вакансии) в веществе. По Френкелю – вакансии¹⁴ в твердых телах представляют участки пустоты (вакуума) и связаны с пространством по происхождению. Такая модель позволяет:

- оценивать (рассчитать) процесс плавления;
- состояние (структуру) расплава;
- процесс кристаллизации;
- производить некоторые важные расчеты – размеры и количество кластеров, число атомов в кластерах и время их жизни.

По теории Гаврилина И.В., возможно, впервые показано, что кластеры «непрерывно существуют в жидких сплавах от момента расплавления до момента кристаллизации». Следовательно, кластеры «вполне устойчивые образования в жидком состоянии и ничего общего не имеют с флуктуациями и другими короткоживущими образованиями».

Итак, время жизни кластеров ограничено только тем временем, в котором сплав находится в жидком состоянии. В литейных технологиях – это часы, в атомных реакторах – годы.

В дальнейшем [29] Гаврилин И.В. высказывает ряд смелых и оригинальных мыслей:

- термины «память» (в биологии) и «наследственность» (в сплавах) сближает живые и неживые системы;

¹⁴ Вакансия (*от лат. vacans – пустующий, свободный*) – узел кристаллической решетки, в котором отсутствует атом или ион (вакансионный узел)

– грань живого и неживого очень зыбкая и переменчивая;
– законы наследственности позволяют думать о «живой» стороне расплавов.

Квазихимическая модель. Эта модель разработана в период 1980-2000 гг. работами знаменитой уральской школой под руководством Баума Б.А. [30-32]. Модель также является развитием представлений Стюарта и Френкеля о сиботаксической микронеоднородности расплавов.

Суть модели заключается в следующих положениях.

1. Расплав состоит из микрообластей (кластеров), расположение атомов в которых определяется их *химизмом* и характеризуется некоторой упорядоченностью (ближним порядком).

2. Время существования равновесного кластера ограничено (см. вакансионно-кластерную модель Гаврилина И.В.) и зависит от состава (т.е. от типов химических связей) и температуры. Возможно существование кластеров двух и более типов упорядочения (см. квазиполикристаллическую модель).

3. Самые устойчивые и долгоживущие кластеры образованы наиболее сильно взаимодействующими компонентами.

Пример. В системе Fe-O – кластер Fe_nO_m (его размер равен 2,3 нм). В системе Al с переходными металлами (Sc, Ti, Zr) – кластеры $AlSc_m$ (и др.).

В этой модели сделан акцент на неравновесность межатомных связей, влияние примесей, т.е. некоторый «химизм» образования кластеров.

В этом смысле она и названа – *квазихимическая* модель расплавов.

Коллоидная или модель метастабильной микрогетерогенности. Эта модель является одним из последних вариантов развития микронеоднородных моделей расплавов.

Разработана она в период 1980-2005 гг. физиком уральской школы Попелем П.С. и его учениками [33-36].

Отличительной особенностью данной модели является следующее.

1. Основой при создании модели явилась гипотеза, выдвинутая Никитиным В.И. в одной из первых его работ [37]: «в расплаве оста-

ются не полностью растворившиеся кристаллы кремния и неучитываемые нерастворимые примеси ...»

2. Автор модели, один из первых физиков, применил в своей методике термодинамический подход к изучению наследственности в системе «Шихта – Расплав – Отливка» (по Никитину В.И.).

3. Им были проведены совместные исследования с литейщиками самарской школы по изучению наследственности в алюминиевых сплавах и проведены расчеты размеров унаследованных частиц коллоидного масштаба [1, 34 и др.]. Такое взаимодействие оказалось очень эффективным и полезным для литейщиков и металлофизиков.

4. На кафедре литья в 1991 г. состоялась лекция Попеля П.С., тема которой «Коллоидный механизм структурной наследственности».

Основные выводы:

- микрорасслоение в расплавах имеет наследственную природу;
- расплав рассматривается как коллоидная система;
- размеры коллоидных частиц зависят от дисперсности их выделений в исходной шихте;
- коллоидные частицы являются «генами» структурной наследственности;
- при охлаждении расплава эти частицы играют роль зародышей кристаллизации;
- при перегреве коллоидные частицы растворяются (разрушаются) и роль структуры шихты нивелируется (уменьшается).

Что такое коллоидная¹⁵ или дисперсная частица?

1. Унаследованные элементы структуры шихты в расплаве, обладающие размерами 20-100Å (2-10 нм) и более.

2. Обладают *межфазным натяжением* (т.е. границей) между частицей и расплавом.

3. Обладают длительным сроком жизни (многие часы).

Развитие первого варианта коллоидной модели (80-90 гг.) привело в дальнейшем к представлению о модели метастабильной микро-

¹⁵ Коллоидная система – дисперсная система с частицами размером 10^{-7} до 10^{-5} см

гетерогенности расплавов [36]. Появление этой модели (неравновесность и метастабильность коллоидных состояний расплавов) позволяет решать многие проблемы в расплавах (в т.ч. наследственность в сплавах).

Таким образом, в научной литературе представлены многие модели расплавов.

Выделим еще раз основные признаки моделей микронеоднородного строения металлических расплавов (табл. 1).

Анализ существующих моделей расплавов позволяет считать доказанными следующие положения:

- расплав – микронеоднородное (микрогетерогенное) состояние металлической жидкости;
- при нагреве расплавов выше ликвидуса имеют место структурные превращения;
- модели отчасти позволяют прогнозировать (оценивать) свойства расплава и процесс кристаллизации.

Углубленный анализ современных моделей расплавов представлен в докторской диссертации Никитина К.В. [49].

Таблица 1

Характерные признаки моделей микронеоднородного строения металлических расплавов

№ п/п	Модели расплавов	Характерные признаки. Параметры
1	Дырочная (атомное взаимодействие)	Жидкость пронизана множеством поверхностей разрыва (образование «дырок»). Время оседлой жизни атома $\approx 10^{-12}$ с. Диаметр «дырки» $\approx 0,04$ нм
2	Сиботаксическая (молекулярное взаимодействие)	Упорядоченное размещение частиц не ограничивается непосредственными соседями, а простирается на большие группы («сиботаксисы»). Сиботаксисы непрерывно зарождаются и разрушаются. Сиботаксис не имеет физической границы раздела. Расплав – <u>гомогенная система</u>
3	Квазиполикристаллическая (В.И. Архаров, И.А. Новохатский и др.)	Один из вариантов сиботаксической модели. Введено понятие о кластере. Размер кластера алюминия $\sim 2,1$ нм. Жидкость разделена на кластеры и разупорядоченную зону. Срок «жизни» кластеров $\sim 10^{-5}$ - 10^{-9} с. Образование кластеров сложного состава

№ п/п	Модели расплавов	Характерные признаки. Параметры
4	Кластерная (Н.А. Ватолин и др.)	Кластеры – предпочтительная ориентация однородных и разнотипных атомов. <u>Межионное взаимодействие</u> . Существование кластеров разных составов. Определение свойств расплава с учетом свойств кластеров. Радиус кластера алюминия $\sim 0,72$ нм
5	Квазихимическая (Б.А. Баум, Г.В. Тягунов)	Применимость для сложных систем (стали). Кластеры не имеют четких границ. Образование и устойчивость кластеров определяется их химизмом. Образование «примесных» кластеров (Fe_xC , Al_xTi). Радиус кластеров: $\text{Fe}_x\text{C} \approx 0,7$ нм; $\text{Fe}_x\text{O} \approx 2,3$ нм
6	Коллоидная (П.С. Попель)	Существование метастабильной коллоидной неоднородности – коллоидных частиц. Происхождение коллоидных частиц. Частицы-носители наследственной информации. Размеры дисперсных частиц до ~ 10 нм. Расплав – микрогетерогенная система, состоящая из дисперсной (коллоидные частицы) и дисперсионной фаз
7	Вакансионно-кластерная (И.В. Гаврилин)	Развитие кластерной модели. Кластер – структурная единица вещества в жидком состоянии. Расплав как система взаимодействия систем элементов вещества и пространства. Время жизни кластеров неограниченно. Кластеры – носители структурной информации

2.1.2. СВЯЗЬ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СО СТРУКТУРОЙ ШИХТОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Обратимся еще раз к положению III (см. тему 2.1):

Связь в системе ***Шихта*→*Расплав*→*Отливка*** (**Ш→Р→О**).

Отсюда следует, что ШМ оказывают, в первую очередь, наследственное влияние на свойства расплава.

Наименее изученными вопросами в тройной системе является ее левая часть:

Ш→Р.

Рассмотрим эти вопросы на примере черных и цветных сплавов.

Основное внимание обратим на алюминиевые сплавы, которые являются основным объектом изучения самарской школы литейщиков.

– Какие свойства расплавов определяют (контролируют) литейщики и металлурги на практике?

– Практически никакие.

Качество расплавов оценивают только по свойствам твердых сплавов (каких?):

– химический состав;

– излом технологической пробы (размер макрозерен, наличие пористости, неметаллических включений);

– механические свойства;

– в редких случаях – содержание водорода, определяют литейные свойства (жидкотекучесть, линейная усадка).

В то же время известны и широко применяются в экспериментах так называемые *структурно-чувствительные* физические свойства расплавов:

– вязкость;

– поверхностное натяжение;

– плотность;

– электросопротивление (проводимость);

– коэффициент диффузии;

– магнитная восприимчивость и др.

Черные сплавы. Генетическая связь физических свойств расплавов со структурой шихтовых металлов (ШМ) и условиями их обработки в плавильных печах достаточно представлена в работах Баума Б.А. и его школы [30-32], Еланского Г.Н. [19, 38], Ершова Г.С. [25], Филиппова Е.С. [26] и др.

Пример 1.

1. Изучали (Баум и др.) влияние ШМ на свойства технически чистого Fe и трех марок сталей (сталь 10, 30ХГСА, У10А) в жидком состоянии (вязкость, плотность, поверхностное натяжение, электросопротивление).

Применяли следующие ШМ:

- обычная металлическая шихта (ОМШ);
- губчатое железо (ГЖ);
- полупродукт процесса в кипящем шлаковом слое (КШС) полученный разными способами (электродуговая печь – Э; Э+ вакуумирование в ковше – ВК; Э+ВК+электрошлаковый переплав – ЭШП; Э+ВК+вакуумно-дуговой переплав – ВДП).

Напомним, что химический состав сталей на выходе во всех случаях получали в соответствии с ГОСТами.

Образцы жидкой стали одной и той же марки, но выплавленные из различных ШМ, обладают неодинаковыми величинами электросопротивления (ρ), плотности (d) и поверхностного натяжения (σ) (рис. 7, 8).

Выявлены яркие эффекты наследственного влияния разных типов шихты на свойства жидких сталей (разница в свойствах).

Для достижения нужных свойств расплава следует применять ШМ определенного происхождения (например, железо прямого восстановления).

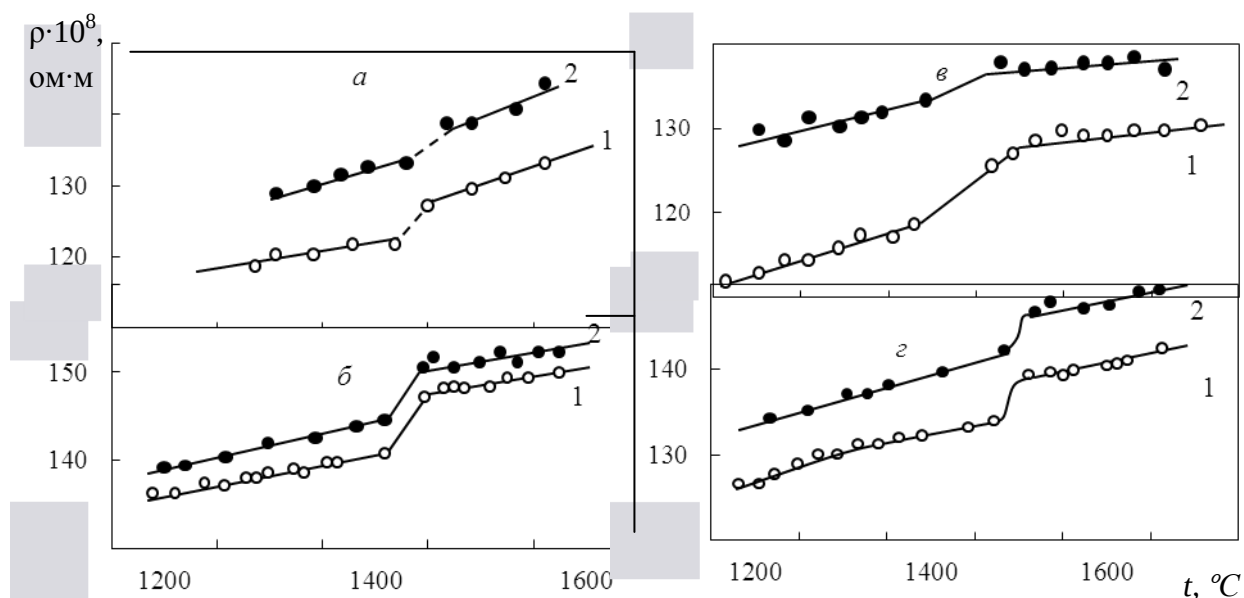


Рис. 7. Зависимость электросопротивления жидких сталей, полученных из шихты ГЖ и КШС (1) и ОМШ (2):
a – У10А; *б* – 30ХГСА; *в* – сталь 10; *г* – железо; $\circ$ – охлаждение; $\bullet$ – нагрев

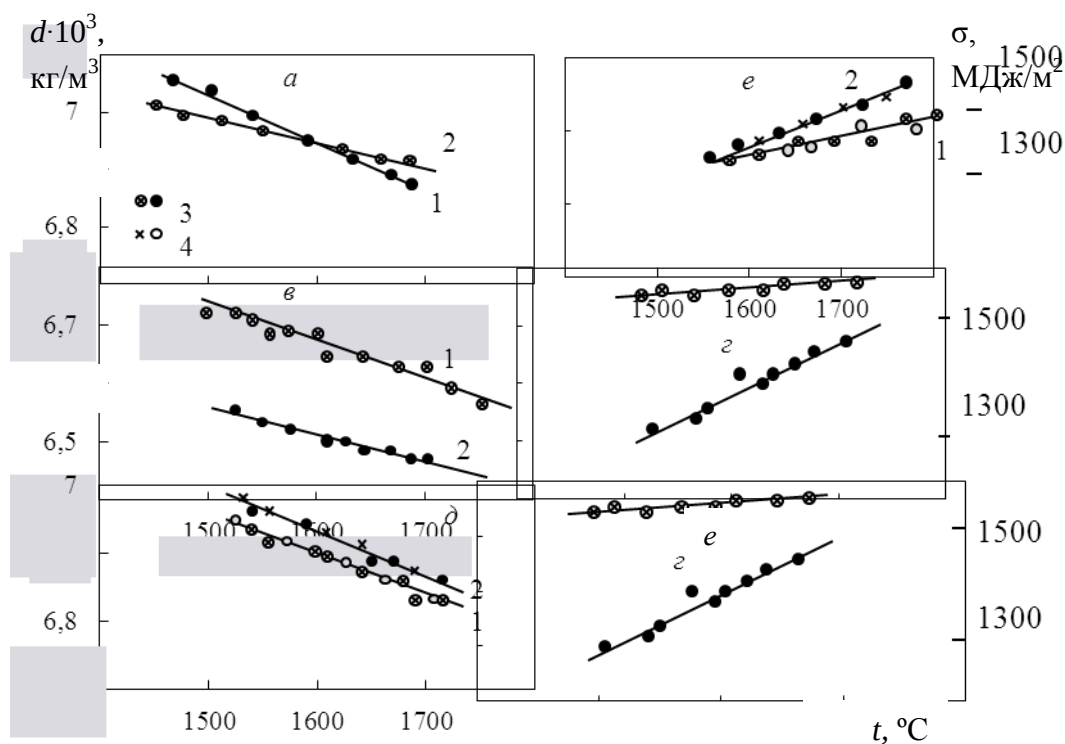


Рис. 8. Зависимость плотности (d) и поверхностного натяжения (σ) сталей, полученных из шихты ГЖ и КШС (1) и ОМШ (2):
а, б – У10А; в, з – 30ХГСА; д, е – железо; 3 – нагрев; 4 – охлаждение

Недостаток этих работ – не определены структурные параметры применяемых ШМ.

Пример 2. Изучали [39, 40] влияние структуры исходных литейных доменных чугунов различных металлургических предприятий (Алапаевск, Коммунарск, Серов, Тула, Новокузнецк) на изменение поверхностного натяжения (σ) жидких чугунов.

На рис. 9 показано изменение политермы σ и гистерезиса¹⁶ в зависимости от формы графита в исходном шихтовом чугуне. Чугун с крупными включениями графита отличаются повышенными температурами аномалий (см. рис. 9, в). Наиболее благоприятное изменение σ имеет место для шихтового чугуна с шаровидной формой графита (см. рис. 9, б).

¹⁶ Гистерезис (от греч. *histeresis* – отставание)

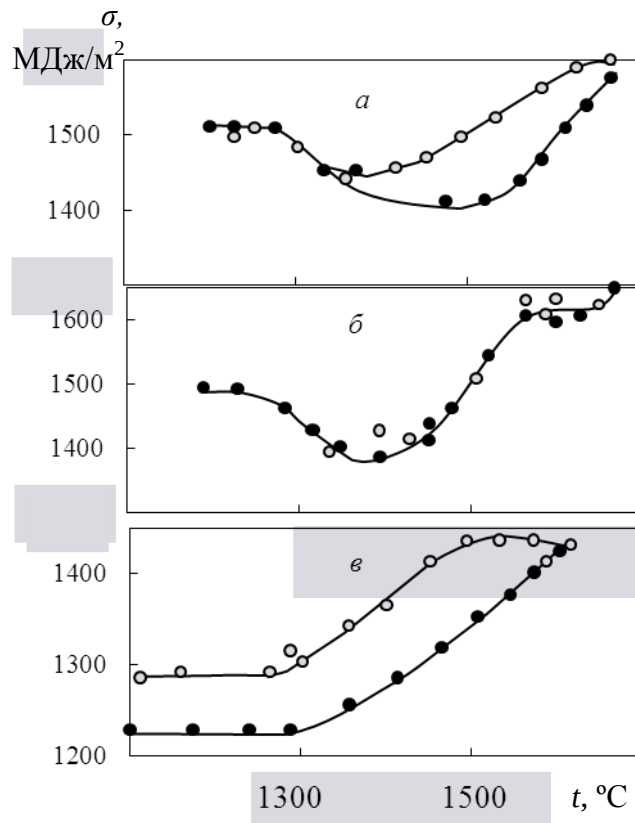


Рис. 9. Политермы поверхностного натяжения жидких чугунов с различной формой графита в исходной шихте:
а – вермикулярной; *б* – шаровидной; *в* – пластинчатой; ● – нагрев; ○ – охлаждение

Эти результаты также показывают наследственное влияние структуры шихты – прежде всего, числа и формы графитовых включений.

Большой объем информации по влиянию ШМ на свойства жидких чугунов приведен в монографии [6].

Алюминиевые сплавы. К числу первых работ (70-е годы) по влиянию структуры шихты на плотность алюминиевых расплавов следует отнести исследования, выполненные с участием Крушенко Г.Г. и Шпакова В.И. [41, 42]. ШМ служили переплавы сплавов АЛ2, АЛ4, АЛ5 и АЛ27-1, предварительно полученные заливкой в шамотную ($v_{\text{охл}} \leq 1 \text{ } ^\circ\text{C/с}$) и металлическую ($v_{\text{охл}} \geq 10 \text{ } ^\circ\text{C/с}$) формы. Плотность определяли по известному методу «большой капли». Результаты представлены в табл. 2.

Во всех случаях плотности алюминиевых расплавов систем Al-Si и Al-Mg, полученных из крупнокристаллических шихтовых переплавов, имели повышенные значения в сравнении с другим вариантом.

Таблица 2

**Влияние структуры шихтового переплава на плотность,
г/см³ алюминиевых расплавов**

Сплав	Структура шихтового переплава	
	крупнокристаллическая	мелкокристаллическая
АЛ2	2,4530	2,4000
АЛ4	2,4052	2,3862
АЛ9	2,4280	2,3950
АЛ5	2,4280	2,3950
АЛ27-1	2,3946	2,3881

Более глубоко плотность жидких сплавов изучали в период 80-90 гг. в совместных работах с Попелем П.С., Парамоновым А.М., Ри Х. и Исмагиловым В.С. [43-45 и др.].

На рис. 10-13 приведены результаты исследований по влиянию структуры шихтовых переплавов на плотность алюминиевых расплавов разных систем (метод γ -облучения на установке «Параболоид-4М»).

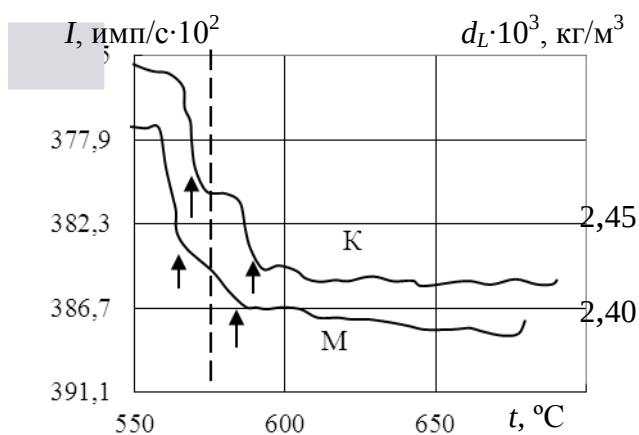


Рис. 10. Политермы плотности
силумина Al + 10 % Si
(режим охлаждения):
М-, К- МКП и ККП – переплавы

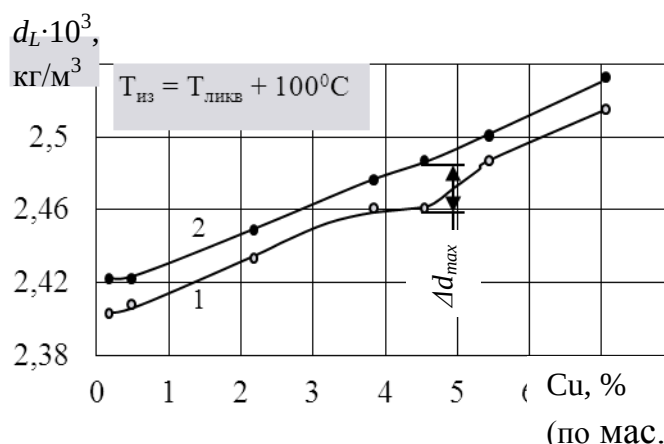


Рис. 11. Плотность жидких
Al-Cu сплавов:
1 и 2 – расплавы из МКП и ККП

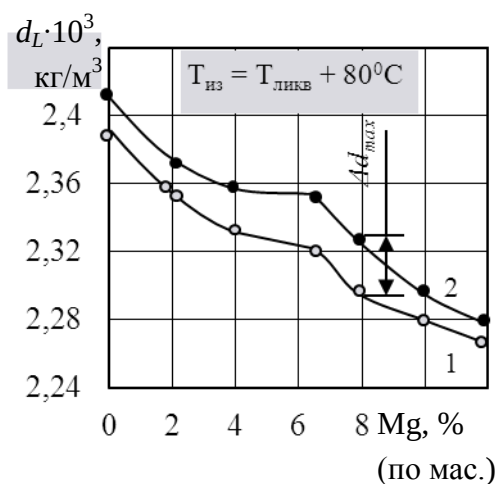


Рис. 12. Плотность жидких Al-Mg сплавов:

1 и 2 – расплавы из МКП и ККП

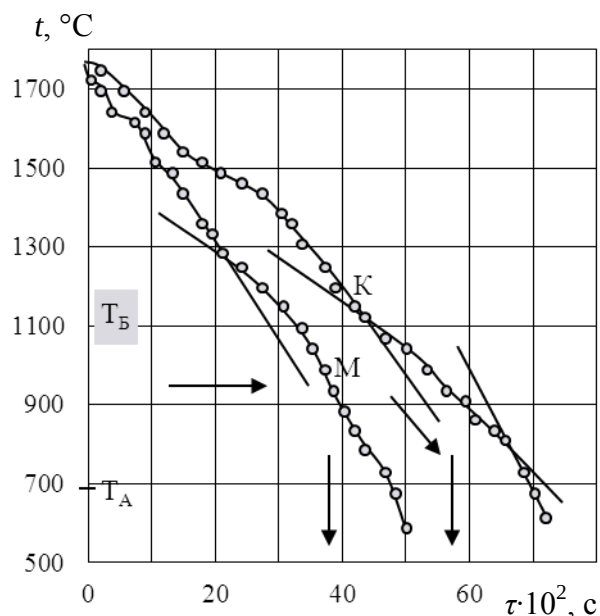


Рис. 13. Кинетика кристаллизации расплава Al + 5 % Ti:

T_A , T_B – температуры фазовых превращений по диаграмме состояния

Шихтой служили бинарные переплавы, полученные со скоростью охлаждения $\sim 0,5$ °C/c (ККП – крупнокристаллический переплав) и 10^2 °C/c (МКП – мелкокристаллический переплав).

Во всех случаях структура МКП оказывала характерное влияние на свойства сплавов.

1. Плотность d_L из МКП имеет меньшие значения по сравнению с d_L из ККП. Величина Δd_L является количественным критерием оценки наследственности структуры ШМ в жидком состоянии (см. рис. 10-12).

2. При охлаждении в одинаковых условиях расплавы из МКП (рис. 14) кристаллизуются на 30-40 % быстрее по сравнению с другим вариантом (см. рис. 13).

3. Для всех систем установлено понижение температур фазовых превращений на 3-10°C при кристаллизации расплавов из МКП (см. рис. 14).

Установлено, что линии ликвидус, эвтектической кристаллизации и точки эвтектики ($C_{эвт}$) ощутимо сдвигаются вправо и вниз ($\Delta T_{эвт} = 5-8$ °C).

Экспериментально установлены генетические взаимосвязи между структурой ШМ, физическими свойствами расплавов и фазовыми превращениями при их кристаллизации.

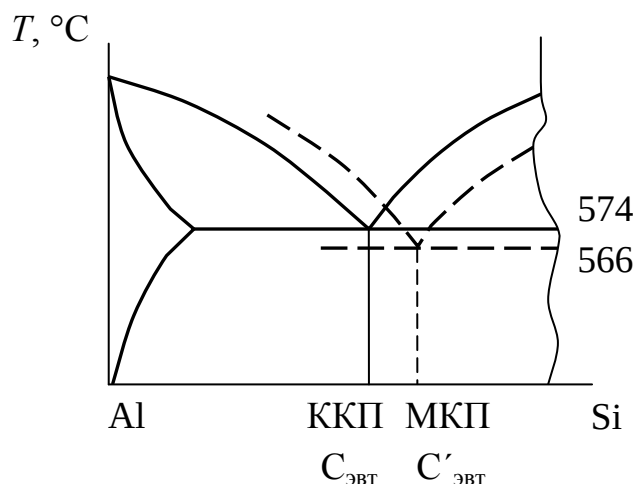


Рис. 14. Фазовые превращения диаграммы состояния Al-(5-12) %Si:
сплошные линии – для ККП; пунктирные линии – для МКП

Эти зависимости являются основой для разработки механизмов и закономерностей ЯСН в сплавах.

Задание к самостоятельной работе (тема 2.1)

Привести дополнительные сведения (результаты):

- особенности моделей реальных расплавов;
- примеры генетической связи расплавов со структурой шихтовых металлов.

Указать дополнительную литературу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на значительный прогресс в изучении расплавов ученые только еще приближаются к пониманию структуры реальных расплавов (академик РАН Ватолин Н.А.). Жидкий сплав – это многофакторная термодинамическая система, на которую оказывают влияние ШМ, условия плавки, погодные условия, состояние магнитного

поля Земли, излучение Космоса и даже психическое состояние плавильщика (профессор Сабуров В.П.).

Экспериментально доказана генетическая (наследственная) связь структуры шихтовых металлов с физическими свойствами расплавов и фазовыми превращениями при переходе в твердое состояние.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите первое положение при разработке литейных технологий приготовления сплавов.
2. Укажите второе положение при разработке литейных технологий приготовления сплавов.
3. Укажите третье положение при разработке литейных технологий приготовления сплавов.
4. Укажите четвертое положение при разработке литейных технологий приготовления сплавов.
5. Что является ключевым вопросом при разработке технологий плавки?
6. Назовите 5-6 известных ученых, внесших большой вклад в развитие теории расплавов.
7. Что доказал знаменитый физик Френкель Я.И.?
8. Укажите 4-5 известных моделей расплавов.
9. В чем суть модели сиботаксисов? Кто ее разработал?
10. Кто и когда разработал дырочную модель?
11. В чем суть квазиполикристаллической модели?
12. Что такое кластер?
13. Что учитывает квазиполикристаллическая модель?
14. Какие ученые разработали кластерную модель?
15. В чем суть модели, разработанной Гаврилиным И.В.?
16. В чем заключается отличительная особенность квазихимической модели?
17. В чем заключается отличие коллоидной модели от других? Кто разработал эту модель?
18. Какие свойства сплавов контролируют литейщики на практике?
19. Назовите 4-5 физических свойств расплавов.
20. Приведите пример по связи структуры ШМ со свойствами сплавов.

Тема 2.2

МЕХАНИЗМЫ ЯСН

Повторим контрольные вопросы по теме 2.1.

Рассмотрим результаты самостоятельной работы.

В научной литературе широко обсуждаются мировые успехи ученых в биологии и генетике.

К числу основных достижений относят успешные опыты по клонированию разных животных и расшифровке генома человека.

При этом генетики убедились, что сложность того или иного организма (гено́м) определяется не только количеством генов.

Многое объясняется взаимодействием генов, эволюцией генетических систем, выявлением мутаций и др.

В то же время ни одна из известных теорий зарождения жизни до сих пор не объясняет появление первых РНК¹⁷ и ДНК¹⁸.

Необходимо помнить, что природа не знает о существовании множества наук. Дробление по наукам человек придумал для удобства познания мира.

Многие достижения биологов, медиков, химиков, физиков, литейщиков, металлургов и координация их усилий позволит решать актуальные проблемы в металлургии и машиностроении.

За последние 25-30 лет в России происходит поворот от теоретических исследований жидких сплавов к практическому применению особенностей их строения.

Отчасти это происходит под влиянием многих семинаров и конференций, посвященных ЯСН и проводимых в Куйбышеве-Самаре (1985, 1987, 1990, 1993, 1998, 2008 гг.).

Большую роль сыграли многие тематические подборки статей по проблеме ЯСН в журналах «Литейное производство», «Цветные металлы», «Литейщик России».

¹⁷ РНК – рибонуклеиновая кислота

¹⁸ ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота

Однако и сегодня проблема наследственности в жидких и твердых сплавах не является в полной мере изученной.

Наиболее острые дискуссии касаются природы наследуемых признаков – носителей наследственной информации от ШМ через расплав к отливке.

2.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УНАСЛЕДОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВА

В монографии [2] рассмотрены варианты механизмов ЯСН, предложенные в период 1960-2000 гг.

В табл. 3 приведена обобщенная информация о наследуемых признаках ШМ, которые могут быть, по мнению разных авторов, носителем (кодом, генами) химико-структурной информации.

Таблица 3

Наследуемые признаки шихтовых металлов в производстве черных и цветных сплавов

Изучаемые сплавы	Наследуемые признаки Носитель структурной информации	Источник информации	Год публ.
Алюминиевые	Микрогруппировки атомов. Диспергированные недорастворившиеся субчастицы	В.И. Никитин	1973
Алюминиевые Магниевые Стали, чугуны	Атомарный водород	В.И. Никитин В.К. Афанасьев	1977
Чугуны Стали	Включения графита. Неметаллические включения. Неравновесность структуры расплава. Газы. Элементы структуры ближнего порядка	Б.А. Баум	1979
Алюминиевые	Мелкодисперсные неметаллические и интерметаллидные фазы Активированные нерастворимые частицы. Остатки интерметаллидов (по Д.Е. Овсиенко)	А.В. Курдюмов и др. М.Б. Гохштейн	1980 1982
Алюминиевые	Долгоживущие остатки твердой фазы (ОТФ). Стабильные кластеры	Г.Г. Крушенко	1986
Алюминиевые Стали	Сохранение исходных типов ближнего порядка. Генетический комплекс жидкого металла.	Г.П. Борисов	1988
На основе Al, Fe, Ni	Коллоидные частицы. Вакансии. Микропузырьки	П.С. Попель С.Н. Кузин	1990

Изучаемые сплавы	Наследуемые признаки Носитель структурной информации	Источник информации	Год публ.
Алюминиевые	Газовые и усадочные дефекты. Водород и азот	Лю Ханфа и др. В.К. Афанасьев	1993 1987
Стали Железо Алюминиевые Латуни	Примесные кластеры с участием кислорода ($r_{кл} \approx 0,22\text{нм}$). Дисперсные частицы. Интерметаллидные фазы. Кластерный полиморфизм. Группировки разных видов (карбидного типа)	Г.Н. Еланский	1991
Чугуны	Неметаллические включения. Недорастворившийся графит. Газы (кислород, азот, водород). Группировки (молекулы) разных видов. Уровни механизмов перегрева и наследственности. Структурные факторы шихты (графитная фаза, размер эвтектического зерна и др.). Фуллерены	Л.Б. Кузнецов В.И.Крестьянов	1995 1999 2001

Анализ этой информации позволяет выделить основные положения.

1. Наследственность в сплавах (черные, цветные) стала важным объектом исследований для многих специалистов.

2. Имеются противоречивые мнения о наследуемых признаках и носителях структурной информации.

3. Крайне мало информации о количественных параметрах наследуемых признаков.

4. Разработка механизмов наследственности в сплавах является актуальной задачей для литейщиков, металлургов, химиков, физиков, металлосведов, механиков.

Ощутимый вклад в решение ряда задач по данной проблеме внесли работы, выполненные в разных научных школах в период 2005-2015 гг., литейщиками, физиками, металлосведами – Чикова О.А. (г. Екатеринбург), Деев В.Б. (г. Новокузнецк), Прудников А.Н. (г. Новокузнецк), Тимошкин И.Ю. и Никитин К.В. (г. Самара), Панов А.Г. (г. Набережные Челны).

Определение унаследованных элементов структуры расплава

К числу основных наследственных признаков большинство специалистов относят структурные факторы (параметры) ШМ и расплавов.

Эта характеристика была впервые обозначена как *элемент структуры расплава (ЭСР)* в 1990 г. [46].

Задачу решали с помощью седиментационного¹⁹ метода, наиболее полно разработанного Гаврилиным И.В. [28, 47, 48].

В зависимости от структуры шихты исследовали седиментацию в бинарных (Al+7 %Si, Al+4 %Cu) и промышленных сплавах АК9ч и АМ4,5Кд [1, 48].

Структуру исходной шихты (переплавов) изменяли условиями кристаллизации ($v_{\text{охл}} < 0,1$ и 10^2 °C/с) – ККП, МКП.

В первом случае из переплавов с разной структурой вытачивали образцы Ø4 и длиной 80 мм (первое поколение).

Во втором случае из жидкости после расплавления ККП и МКП методом вакуум-всасывания в кварцевые трубки получали образцы Ø4,2 мм и длиной 80 мм (второе поколение).

Твердые образцы помещали в графитовую обойму, помещенную в печь электросопротивления, создавали условия для устранения источников вибрации, расплавляли и выдерживали расплавы по 3,5 ч. при 720 (для Al-Si) и 740 °C (Al-Cu). Далее кассеты извлекали, охлаждали без сотрясений на воздухе, разрезали образцы на мерные части (15-20 мм). Определяли химический состав и микроструктуру по высоте образцов.

При расчете исходили, что в поле гравитации в жидком Al осаждаются ЭСР, близкие к чистому Si. Анализ размеров частиц Si проводили по известному уравнению броуновского движения Перрена [28, 48] с учетом моделей микрогетерогенного строения расплавов:

$$r = \left[\frac{3kT \ln(C_0/C)}{4\pi(d_L - d_{\text{кп}})g(h/2)} \right]^{1/3}, \quad (1)$$

¹⁹ Седиментация (*от лат. sedimentum – оседание*) – оседание мелких частиц в жидкости под действием гравитации

где r – радиус частицы или радиус кластера, м; k – константа Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹); T – температура изотермической выдержки расплава (°К); C_0 и C – исходная и равновесная концентрация компонента; d_L – средняя плотность жидкости, кг/м³; $d_{кл}$ – плотность компонента или кластера, кг/м³; g – ускорение свободного падения (9,81 м/с²); h – общая высота столба жидкости, м.

Плотность расплавов определяли экспериментально γ -методом: d_L из МКП и ККП-шихт составляли 2418 и 2426 кг/м³. Плотность Si принимали при $T_{пл}$ равной 2510 кг/м³.

Расчет r_{Si}^{max} в нижней зоне образца со структурой, унаследованной из МКП, показал:

$$r_{Si}^{max} = 1,74 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 17,4 \text{ нм (нанометр}^{20}\text{)}.$$

Для верхней зоны образца:

$$r_{Si}^{min} = 13,7 \text{ нм}.$$

Усредненный размер частиц Si (ЭСР_{Si}) в расплаве из МКП:

$$r_{Si}^{МКП} = 15,5 \text{ нм}; \text{ диаметр} = 31 \text{ нм}.$$

Расчеты r_{Si} в расплаве из ККП-шихты показали следующее:

$$r_{Si}^{max} = 23,8 \text{ нм}; r_{Si}^{min} = 20,8 \text{ нм}; r_{Si}^{ККП} = 22,3 \text{ нм}; \text{ диаметр} = 45 \text{ нм}.$$

Расчеты показали генетическую связь размеров частиц Si в расплаве Al-Si со структурой шихты:

$$K_H^{Si} = r_{Si}^{МКП} / r_{Si}^{ККП}, \quad (2)$$

где K_H – коэффициент наследственности для ЭСР.

Обобщенные результаты исследования структуры бинарного силумина в жидком и твердом состояниях представлены в табл. 4.

Видно следующее:

- наследуются все параметры структуры в твердом силумине;
- близкое значение K_H для r_{Si} в расплаве и K_H структурных параметров твердого силумина.

Особенностью седиментации Cu в расплаве Al+4 %Cu является то, что ЭСР обогащены медью (Cu хорошо растворяется в Al) и имеют переменный состав интерметаллида типа CuAl_n (где $2 > n > 0,5$).

²⁰ нм = 10⁻⁹ м

Таблица 4

 K_{H}^{Si} (первое поколение) в системе Al+7 %Si

Параметры структуры	K_{H}	
	расплав	твердый сплав
Длина дендритов Si	—	~0,50
Диаметр сечений $\alpha(\text{Al})$	—	~0,50
Объем эвтектики (Al+Si)	—	~0,76
Размер частиц r_{Si} :		
$r_{\text{Si}}^{\text{max}}$	0,73	—
$r_{\text{Si}}^{\text{min}}$	0,65	—
Усредненные значения	0,69	0,59

Результаты расчета представлены в табл. 5.

Таблица 5

Размеры, нм ЭСР (r_{CuAl_n}) в расплаве Al+4 %Cu

Структура (вид) переплава	r^{max}	r^{min}	r^{cp}	$2r$	$K_{\text{н}}^{cp}$
	нм				
МКП	9,4	9,3	9,4	19	0,82
ККП	11,5	11,3	11,4	23	

Видно, что K_{H} для ЭСР типа CuAl_2 в расплаве заметно отличается от K_{H}^{Si} . Это объясняется тем, что часть атомов Cu растворяется в жидком Al и повышает вязкость расплава при седиментации.

Седиментационные эффекты имеют место и в промышленных расплавах:

– в АК9ч нижние зоны образцов обогащались Si и Mn, а верхние – Mg;

– в АМ4,5Кд – оседали внизу Cu и Mn.

Микроанализ твердых образцов показывает наличие многих интерметаллидных фаз:

– в АК9ч – MnAl_6 , Mg_2Si , FeAl_3 , AlMnFe и др.;

– в АМ4,5Кд – CuAl_2 , TiAl_3 , MnAl_6 , CuMnAl и др.

Наличие большого числа фаз с разными физико-химическими свойствами не позволили объективно оценить размеры унаследованных ЭСР.

Седиментационный метод позволил выявить:

1. В алюминиевых расплавах существуют унаследованные ЭСР размерами > 20 нм.
2. Близость K_n для размеров дендритов Si в твердом сплаве и r_{Si} в расплаве подтверждает объективность расчета и является ярким аргументом в пользу ЯСН.
3. Седиментация ЭСР протекает сильнее в расплавах, полученных из крупнокристаллических ШМ.
4. Унаследованная микронеоднородность сохраняется при выстаивании расплавов в течение многих часов.
5. Размеры ЭСР в расплавах, полученных из мелкокристаллических ШМ, в 1,2-1,5 раза меньше соответствующих ЭСР в расплавах из крупнокристаллических ШМ.

Эти выводы являются ключевым стержнем механизма ЯСН.

Результаты термодинамической оценки ЭСР (r_{Si}) в расплаве Al-Si, (работа Попеля П.С. [34-36]), позволили определить значение $K_n^{Si} = 0,41$. Это качественно согласуется с результатами седиментационного анализа ($K_n^{Si} = 0,69$).

О механизме ЯСН. Доказано следующее.

1. Расплавы находятся в неравновесном состоянии десятки часов.
2. Расплавы генетически сохраняют ЭСР, близкие к исходным твердым фазам ШМ.

Пример. Вывод знаменитого геохимика Вернадского В.И. (1909 г.): «Разнородность или неполная однородность кристаллической среды имеет себе полную аналогию в некоторых свойствах жидкости».

3. Строение технических расплавов и механизм ЯСН нельзя описать только одной моделью.
4. Унаследованная микронеоднородность расплавов в широком диапазоне температур формируется комбинацией различных видов ЭСР. Набор ЭСР образует своего рода *генотип состояния расплава*.

Расплавы могут содержать в себе признаки различных моделей. В расплавах, как и в твердых сплавах, существует иерархия ЭСР.

5. Унаследованные ЭСР масштабами >10 нм относят к коллоидным или ультрадисперсным частицам; размерами <10 нм – различного рода кластеры (наночастицы).

6. Унаследованные дисперсные частицы и кластеры являются *генами структурной информации ШМ* и ответственными за сохранение и передачу генетической памяти. Это положение является ключевым в обосновании механизма ЯСН.

Анализ имеющейся информации позволяет представить схему строения реального расплава (рис. 15).

Структура реального многокомпонентного расплава в широком температурном интервале $T_{пл} - T_B$ имеет сложный вид:

- область А ($T_{пл} - T_A$) – существование устойчивой наследственности;
- область Б ($T_A - T_B$) – слабая (неустойчивая) наследственность;
- при $T \gg T_B$ – нивелирование наследственности после разрушения самых мелких ЭСР кластерного типа.

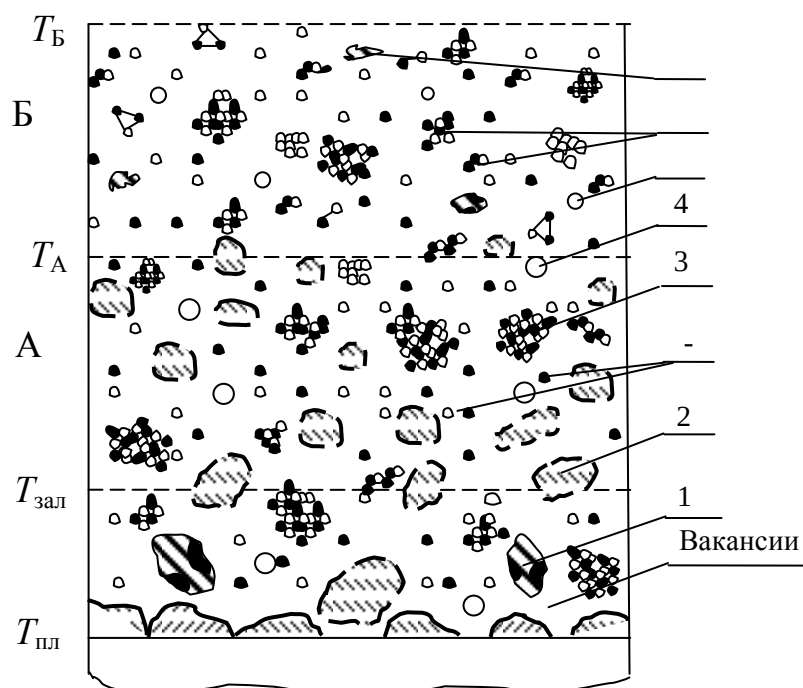


Рис. 15. Схема строения расплава с унаследованной структурной микронеоднородностью

Основные виды ЭСР:

- 1 – активированные нерастворимые примеси (оксиды, карбиды и др.);
- 2 – нерастворившиеся коллоидные частицы (графит в чугунах, кремний в силуминах);
- 3 – гигантские кластеры разных составов и размеров;
- 4 – пузырьки газов (например, водород);
 - – разупорядоченные зоны из разных атомов;
 - дезактивированные нерастворимые примеси;
 - малые и средние кластеры (ультрадисперсные частицы) переменных составов и размеров;
 - малые пузырьки газов.

Основа такого подхода к определению природы наследственных признаков ШМ была впервые сформулирована еще в 1979 г [50].

В связи со сложным иерархическим строением считается, что «наследственность – очень многообразное явление и более корректно говорить о спектре явлений металлургической наследственности» [28].

Такое заключение о механизме ЯСН заслуживает самого серьезного отношения и рассмотрения закономерностей данного явления.

2.2.2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЯСН

Рассмотрим основные закономерности ЯСН в технологической системе «Ш→Р→О» (рис. 16).

Ответим на следующий вопрос.

- Почему рассматривается именно структурная наследственность?
- Литые сплавы в мире металлов являются одним из распространенных видов материалов.

В материаловедении общепризнано [82] следующее.

1. Понятия «структура» и «формирование структуры» относятся к основополагающим понятиям в науке.

2. Под структурой системы понимается способ организации элементов и характер связи между ними. При этом существенна не только природа элементов, а совокупность отношений между ними. Структура системы задает связь между элементами системы.



Рис. 16. Схема основных технологических процессов в литых изделиях:

- I уровень – закладка структурной информации (этапы 1, 2);
- II уровень – передача структурной информации (этапы 3-5);
- III уровень – проявление структурной информации (этапы 6, 7)

3. Под формированием структуры понимают «возникновение новых свойств и соотношений в множестве элементов системы».

4. Литые сплавы являются многофазными материалами, в которых присутствуют элементы трех и более измерений – точечные дефекты, линейные дефекты, дисперсные частицы, поры и др.

Эти и другие особенности строения твердых шихтовых металлов и сплавов следует учитывать при рассмотрении взаимосвязанных

процессов в системе «Твердое – Жидкое – Твердое» (Шихта – Расплав – Литое изделие).

Первая закономерность ЯСН. Сильные эффекты наследственности получают тогда, когда кардинально изменяют внутреннее строение ШМ:

- однородность распределения легирующих и примесных элементов;

- измельчение всех структурных фаз и увеличение их количества.

На I уровне (см. рис. 16) закладывается (учитывается) положительная *химико-структурная информация*.

Для этого применяют специальные способы обработки ШМ (ССОШ), которые классифицируют на 5 групп [1, 2]:

- жидкофазные;
- кристаллизационные;
- твердофазные;
- дисперсионные;
- комбинированные.

Наследственное влияние структуры ШМ на свойства сплавов оценивают с помощью критериев ЭН или K_n :

$$\text{ЭН} = \frac{A_1 - A_0}{A_1}; \quad (3)$$

$$K_n = \frac{A_1}{A_0}, \quad (4)$$

где ЭН и K_n – эффект или коэффициент наследственности;

A_1 и A_0 – свойства сплавов, полученных из шихт специального и традиционного приготовления.

Сильное измельчение структуры ШМ получают при использовании повышенных скоростей охлаждения и твердофазных обработках.

Пример 1. Кристаллизация алюминиевой лигатуры с высокой $v_{\text{охл}}$ вызывает многократное измельчение интерметаллидных фаз (рис. 17).

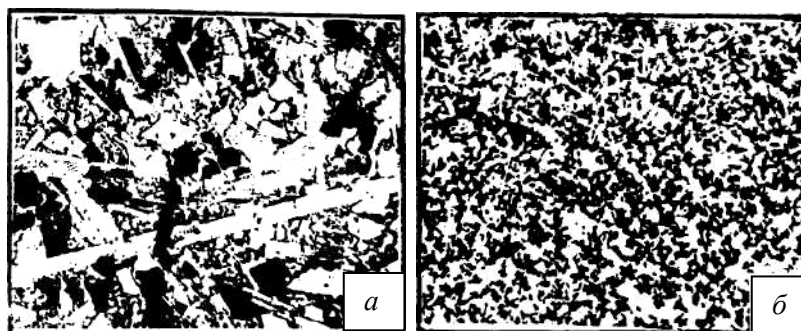


Рис. 17. Микроструктура ($\times 70$) четверной лигатуры Al-Cu-Mn-Ti:

a – чушка толщиной 10 мм ($v_{\text{охл}} \sim 1^\circ \text{C/s}$);

б – кристаллизация под давлением ($v_{\text{охл}} > 10^2^\circ \text{C/s}$)

Пример 2. Применение мелкокристаллических ШМ позволяет резко повысить (улучшить) механические и технологические свойства черных и цветных сплавов (табл. 6).

Таблица 6

Значения K_n для механических свойств сплавов

Сплавы	ССОШ	K_n	
		для σ_B	δ
Цинковые	Кристаллизационная обработка	1,12	1,75
Алюминиевые		1,25	2,7
Серый чугун		1,4	2,5
Магниевые	Термообработка	1,16	1,4
Вторичные силумины		1,5	4,0
Магниевые	Деформация	1,25	1,72
Силумины		1,3	2,8

K_n составляют:

для σ_B – до 1,3-1,5; для δ , % – до 2,8-4,0.

Это означает, что, например, относительное удлинение вторичного силумина можно повысить в 4 раза за счет применения ССОШ.

На свойства сплавов сильное влияние оказывает и состав шихты (например, соотношение чушковых сплавов и ВСП).

Совокупность многих результатов позволяет сформулировать 1-ю закономерность:

Закладка структурной информации осуществляется путем обработки шихтовых материалов специальными способами и посредством оптимального выбора состава шихты.

Вторая закономерность ЯСН. Из табл. 6 видно, что K_n в различных сплавах существенно различаются.

Задача по определению склонности сплавов к наследованию структуры ШМ сегодня решена только для Al- и частично для Mg-сплавов.

Для этого использовали известные металлофизические критерии [51].

1. Критерий растворимости

$$\alpha = cd, \text{ ат. \%}. \quad (5)$$

2. Критерий распределения

$$\omega = cd/bd. \quad (6)$$

3. Критерий акцептирующей способности $1/Nn$.

4. Критерий Люкке

$$\eta = (r_0 - r)r_0. \quad (7)$$

Таким образом, существует физико-химическая зависимость между K_n и многими критериями:

$$K_n = f(\alpha, \omega, \eta, C_{\text{крит}}, 1/Nn). \quad (8)$$

Эти и другие результаты позволяют сформулировать 2-ю закономерность:

Склонность сплавов к наследованию определяется физико-химическими критериями, характеризующими взаимодействие основы с компонентами сплава в твердом и жидком состояниях.

Пример 1. Зависимость $\sigma_{\text{в}}$ и K_{H} бинарных сплавов алюминия от критериев α , ω и η (рис. 18, 19, 20).

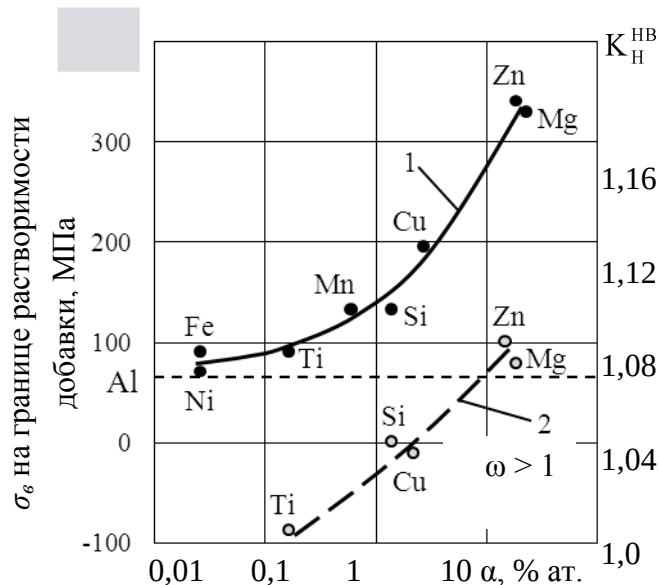


Рис. 18. Зависимость $\sigma_{\text{в}}$ бинарных сплавов алюминия (1) и K_{H}^{HB} (2) для НВ от критериев α и ω

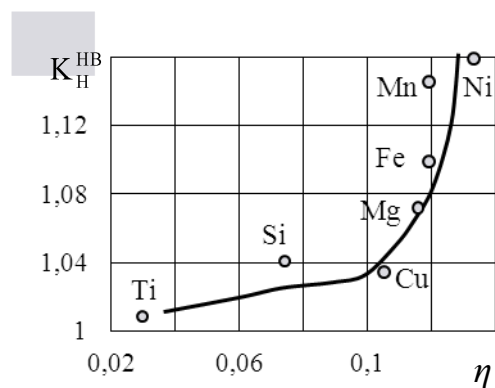


Рис. 19. Зависимость K_{H}^{HB} бинарных сплавов алюминия от критерия η

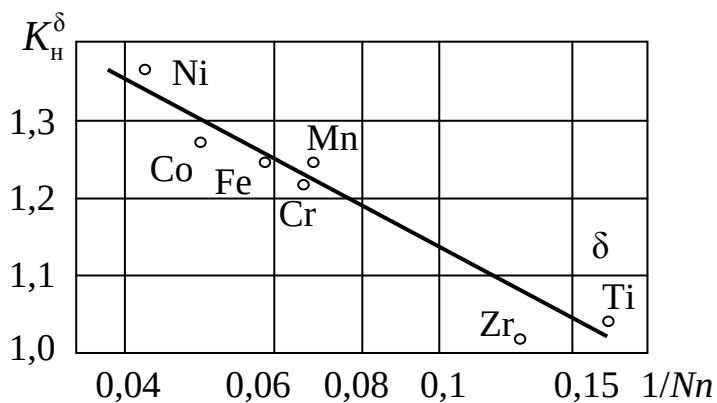


Рис. 20. Зависимость K_{H}^{δ} сплава Al+5 %Si+0,1 добавки элементов от критерия $1/Nn$

Пример 2. Имеется взаимосвязь K_H^δ бинарных сплавов алюминия с критериями в жидком (Δd) и твердом состоянии (α) (рис. 21).

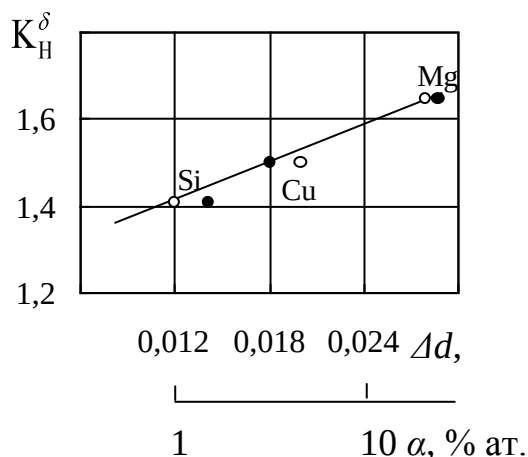


Рис. 21. Зависимость K_H^δ сплавов Al с Si, Cu и Mg от критериев:
 $\circ$ – Δd (жидкое состояние); $\bullet$ – α (твердое состояние)

Третья закономерность ЯСН. Связующим звеном в системе «Ш→Р→О» является *расплав*.

Известны следующие определения жидкого состояния сплавов.

1. Расплав – это термодинамическая система, далекая от состояния равновесия. Наследственное влияние структуры ШМ передается *расплаву* через многочисленные типы ближнего порядка (по Бауму Б.А.).

2. Расплав – это неравновесная микрогетерогенная коллоидно-дисперсная система (по Попелю П.С.).

3. В расплавах существует иерархия структур, генетически обусловленная структурой ШМ. Технические расплавы содержат признаки различных моделей (по Никитину В.И.).

Многими исследователями установлено:

– расплавы сохраняют унаследованные ЭСР со средними размерами от 1 до 10^3 нм (т.е. имеются элементы наноструктур);

– размеры ЭСР в расплаве, полученном с использованием мелкокристаллических ШМ, в 1,2-1,5 раза меньше в сравнении с ЭСР из крупнокристаллических ШМ;

– расплавы с малыми размерами ЭСР оказывают генетическое влияние на фазовые превращения при кристаллизации.

Результаты многих исследований дают основания сформулировать 3-ю закономерность:

Унаследованные ЭСР являются генами структурной информации шихтового материала.

Четвертая закономерность ЯСН. Введение в расплавы небольших количеств мелко- и микрокристаллических ШМ (лигатуры, переплавы, отходы) приводит к формированию в сплавах мелкой структуры, т.е. к *модифицированию*.

Пример. Влияние структуры лигатуры AlTi5 на модифицируемость технического алюминия марки А85.

Размеры интерметаллидов Al₃Ti, мкм:

в чушковой лигатуре – 200-300;

в микрокристаллической ($v_{\text{охл}} > 10^2$ °C/с) – 5-10.

При использовании МКЛ²¹ и при ее меньшем расходе получали сверхмелкое макрозерно, минимальный объем усадочной раковины, повышенный выход годного металла (рис. 22).

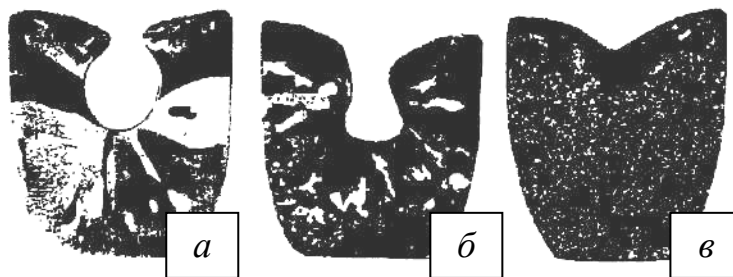


Рис. 22. Макроструктура алюминия А85:

а – немодифицированный; *б, в* – модифицирование чушковой лигатурой и МКЛ

Эти и другие факты означают, что большое число измельченных интерметаллидов в лигатуре способствуют увеличению числа зародышей в расплаве и измельчению структуры твердых сплавов.

Многочисленные работы позволяют сформулировать 4-ю закономерность:

²¹ МКЛ – микрокристаллическая лигатура

Унаследованные расплавом ЭСР (дисперсные частицы, кластеры, наночастицы, и др.) являются потенциальными зародышами при кристаллизации.

Пятая закономерность ЯСН. В производстве расплавов на наследование химико-структурной информации оказывают влияние многие физико-химические, гидродинамические и механические процессы:

- распад твердого раствора;
- диффузия;
- растворение и окисление;
- конвекция и ликвация;
- перемешивание и др.

Расплавы и сплавы при прохождении II и III уровней (3-7 этапы) (см. рис. 16) претерпевают сильные воздействия и изменения. Поэтому в полном объеме передача заложенной структурной информации в промышленных условиях *невозможна*.

Опытным путем установлено:

– структурная информация из обработанных ШМ передается через все уровни частично, примерно на 20-60 %.

В науке применяется понятие эмерджентности²², которое рассматривает любое развитие, как скачкообразный процесс, при котором могут неожиданно возникнуть новые качества.

Это позволяет ввести 5-ю закономерность:

В системе «Шихта – Расплав – Литое изделие» выполняется условие (эмерджентности), когда целое (система) не равно сумме составляющих элементов системы.

Эта закономерность объясняет получение слабых и отрицательных эффектов наследственности и показывает пути достижения более высоких K_H .

Установленные закономерности позволяют дать следующее определение ЯСН: ***совокупность закономерностей структурной на-***

²² Эмерджентность (от англ. emergent – неожиданно появляющийся)

следственности, объясняющих последовательность и механизм закладки, передачи и проявления структурной информации в системе «Шихта – Расплав – Литое изделие – Деталь» [2, 52].

В широком смысле ЯСН следует трактовать как *природное свойство сплавов*, обеспечивающее материальную взаимосвязь между химико-структурными признаками в системе «Твердое – Жидкое – Твердое».

Задание к самостоятельной работе (тема 2.2)

Привести дополнительные сведения (определения):

- о теории наследственности в сплавах;
- о наличии ЭСР в расплавах и методах их определения;
- о закономерностях ЯСН;
- о формулировках ЯСН.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на десятки – сотни лет существование проблемы наследственности в сплавах, многие аспекты остаются дискуссионными и требуют дальнейшего изучения. Наиболее актуальный вопрос: природа наследуемых признаков – носителей информации от ШМ через расплав к отливке.

Перспективным методом количественной оценки ЭСР является седиментационный анализ. Размеры ЭСР составляют 5-100 нм (и >) и сильно зависят от структуры ШМ. Сформулированы пять закономерностей ЯСН, которые позволяют определить суть (механизм) данного явления.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите 3-4 названия наследуемых признаков.
2. Назовите известных российских ученых, внесших вклад в решения задач по наследственности в период 2005-2015 гг.
3. Что такое седиментация?

4. Чему равняется $r_{\text{Si}}^{\text{max}}$ в расплаве, полученном из МКП?
5. Чему равняется $r_{\text{Si}}^{\text{max}}$ в расплаве, полученном из ККП?
6. В чем различие седиментации Si в сплаве Al+Si и Cu в сплаве Al+Cu?
7. Укажите 2-3 важных положений, полученных при седиментационном анализе.
8. Какое положение в механизме ЯСН является ключевым?
9. Укажите 4-5 видов ЭСР.
10. В чем суть 1-й закономерности?
11. В чем суть 2-й закономерности?
12. В чем суть 3-й закономерности?
13. В чем суть 4-й закономерности?
14. В чем суть 5-й закономерности?
15. Сформулируйте определения ЯСН с учетом установленных закономерностей.

Тема 3.1

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ШИХТОВЫХ МЕТАЛЛОВ (ССОШМ)

Повторим контрольные вопросы по теме 2.2.

Рассмотрим результаты самостоятельной работы.

Литые сплавы получают из ШМ различного состава и происхождения.

1. Первичные металлы поставляются в виде чушек, катодов, слитков, кусков, порошков.

2. Лигатуры получают в основном сплавлением первичных материалов в виде чушек, прутков, пластин, гранул и др.

3. Отходы образуются в литейных, механических и деформационных цехах:

– в литейном цехе – бракованные отливки и слитки, прибыли, выпоры, литники, крупная стружка, донные остатки из печей и литниковых чаш, пробы для анализа сплавов;

– в обрабатывающих цехах – бракованные заготовки, стружка, опилки, отходы деформированных полуфабрикатов, кромки катаных листов и лент, пресс-остатки, обрезь и др.

4. Вторичные сплавы получают переплавкой различного рода отходов и ломов в виде чушек и слитков массой до 5 до 1600 кг.

Таким образом, металлошихта представляет сложный набор материалов, отличающийся геометрическими и физико-химическими параметрами:

- габариты;
- масса;
- различное содержание легирующих и примесных элементов;
- поверхностная загрязненность;
- неоднородность структуры.

Пример 1. Состав шихты (табл. 7) для выплавки чугуна [53].

Таблица 7

Состав шихты, %	2004 г.	2010 г.
Литейные доменные чугуны (чушки)	12	4
Передельные доменные чугуны (чушки)	32	15
Чугунный лом, в т.ч. ВСП	44	60
Стальной лом, в т.ч. со стороны	12	21
Итого	100	100

В состав шихты входят первичный чушковый чугун и отходы. Состав шихты не является постоянным во времени – уменьшается доля чушковых сплавов (с 44 до 19 %) и, соответственно, увеличивается доля отходов (с 56 до 81 %).

Пример 2. Состав шихты (табл. 8) для получения синтетического чугуна [6].

Таблица 8

Состав шихты	Масса, кг
Стальной лом Сталь20	330
Электродный бой	14
Ферросилиций ФС75	10,2
Кремний кристаллический	0,35
Итого	354,55

Состав шихты существенно отличается (чем?) от вариантов, представленных в табл. 7.

Синтетический чугун применяют взамен первичных перепельных и доменных чугунов.

Пример 3. Состав шихты (табл. 9) для получения алюминиевого литейного сплава АК5М [51].

Таблица 9

Состав шихты	Масса, кг
Чушковый алюминий	33,31
Чушковый силумин	23,31
Чушковая лигатура AlCu50	1,52
Чушковая лигатура AlMg10	2,47
ВСП (40 %)	40,4
Итого	101,01

Состав шихты включает в основном первичные ШМ и лигатуры (более 50 %).

Эти примеры демонстрируют многообразие ШМ и сложности учета их наследственных признаков (см. 1-ю и 5-ю закономерности ЯСН).

Анализ имеющейся информации о строении разных ШМ показывает, что их *внутреннее строение крайне неоднородно* на макро- и микроуровне [1, 2].

Для кардинального изменения (измельчения) структуры ШМ необходим принципиально иной подход:

применение специальных способов их обработки [1, 2].

Проведем анализ известных и новых способов подготовки и обработки ШМ и осуществим их классификацию.

3.1.1. ТРАДИЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ И ПОЛУЧЕНИЯ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Многие годы металлурги и литейщики основное внимание обращали только на чистоту шихты и условия ее хранения. При этом учитывали марки ШМ, количество и виды используемых отходов, указывали способы очистки загрязненных ШМ.

К традиционным способам обработки и подготовки ШМ относятся следующие.

1. Сортировка по сортам и группам.
2. Различные способы поверхностной очистки – песко-, дробе- и гидropескоструйная обработки, травление, сушка.
3. Низкотемпературная переплавка низкосортных отходов (стружка, опилки, сплесы и т.п.) с разливкой в массивные чушки.

Классификация традиционных способов приведена на рис. 23.

Эти способы обеспечивают в основном поверхностную очистку ШМ и не оказывают влияния на их структуру (исключение – переплавка).

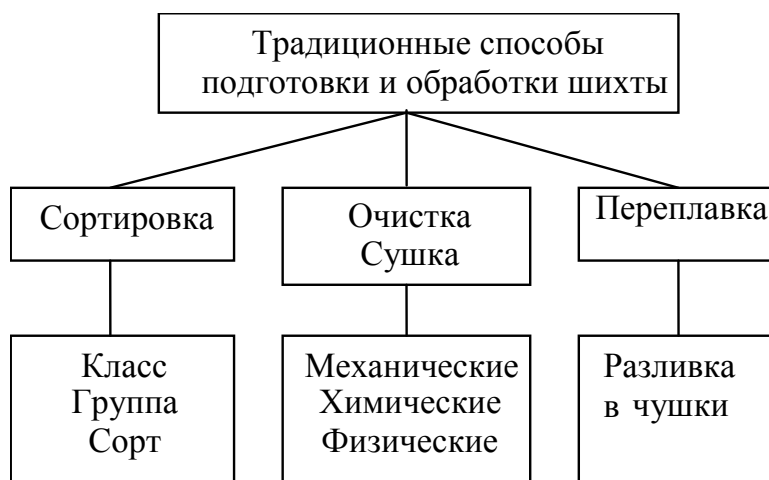


Рис. 23. Классификация традиционных способов обработки и подготовки шихтовых металлов

Пример 1. Строение чушковых алюминиевых лигатур, получаемых на металлургических заводах России.

Толщина чушек – до 60 мм, масса до 15 кг.

На рис. 24 приведена схема порезки и испытания чушек лигатур (AlTi, AlZr, AlFe, AlV, AlCr).

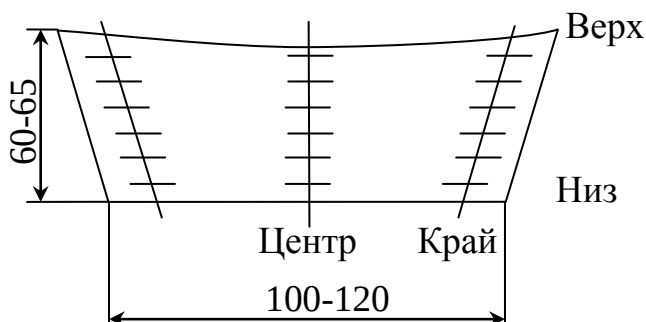


Рис. 24. Схема порезки и испытания качества чушковых лигатур

На рис. 25 показано изменение содержания Ti, Mn, V, Fe и Zr в серийных чушковых лигатурах.

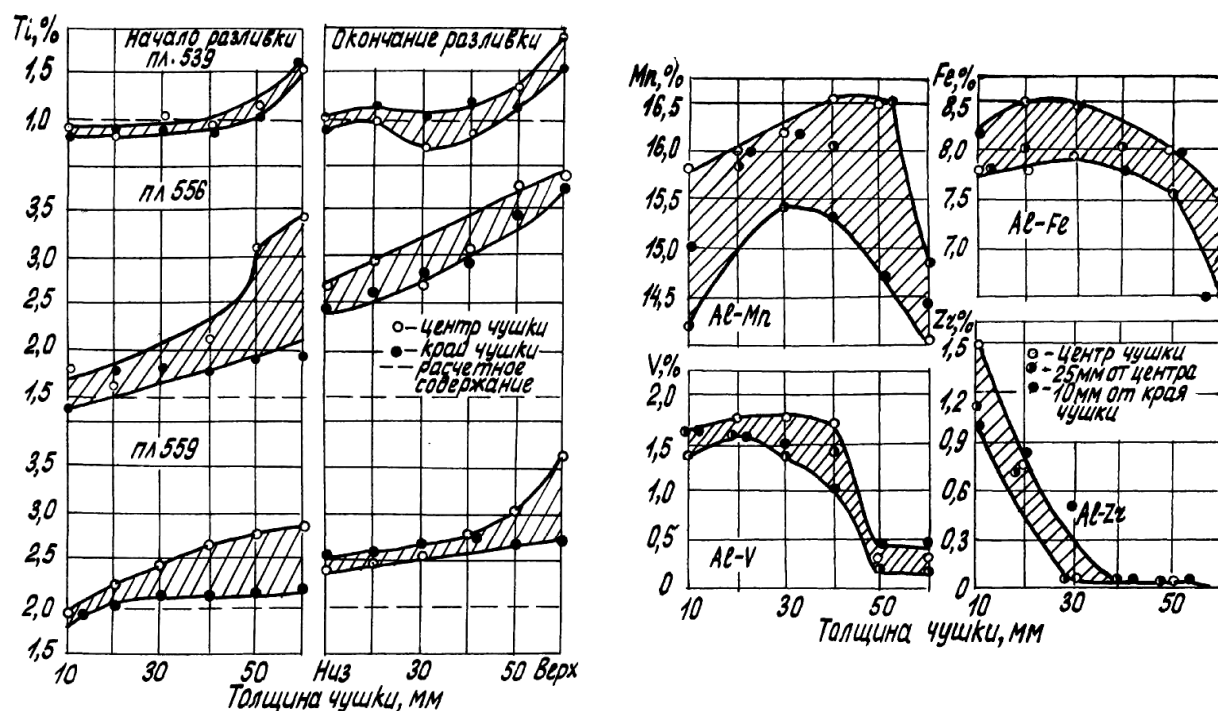


Рис. 25. Содержание Ti, Mn, V, Fe, Zr в чушковых лигатурах

Структура лигатур AlTi и AlCr представлена на рис. 26 и 27.



Рис. 26. Микроструктура ($\times 200$) чушковой лигатуры AlTi: а – 2%Ti (начало разливки, низ чушки); б, в – 2,5 и 3,5%Ti (соответственно середина и верх чушки, окончание разливки)

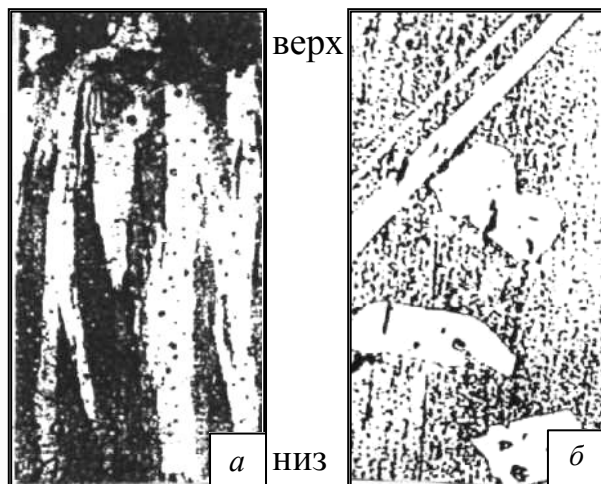


Рис. 27. Макроструктура ($\times 1$, а) и микроструктура ($\times 400$, б) чушковой лигатуры Al+1,8%Cr (начало литья)

Ярко выраженная химическая и структурная неоднородность чушковых лигатур является следствием низких скоростей охлаждения в изложницах ($v_{\text{охл}} < 1 \text{ }^{\circ}\text{C/с}$), различием физических свойств сплавляемых металлов и несовершенством технологии плавки и литья (табл. 10).

Таблица 10

**Составы, физические свойства элементов и интерметаллидов,
параметры литья чушковых алюминиевых лигатур**

Лигатуры	Свойства элементов		Свойства интерметаллидов			$T_{\text{ликв}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{зал}}, ^{\circ}\text{C}$
	$T_{\text{пл}}$	$d_s, \text{кг/м}^3$	Состав	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	$d_s, \text{кг/м}^3$		
Al+(8÷14) %Mn	1245	7420	MnAl ₆	710	3090-3270	780-810	850-930
Al+(6÷10) %Fe	1536	7870	FeAl ₃	1150-1160	3800-3896	800-900	900-950
Al+(2÷5) %Ti	1690	4505	TiAl ₃	1340	3300-3370	900-950	950-1000
Al+(2÷5) %Zr	1855	6440	ZrAl ₃	1577-1580	4100-4110	950-1050	950-1100
Al+(2÷3) %Cr	1875	7190	CrAl ₇	940	3000-3180	780-820	850-930
Al+(2÷5) %V	1910	5960	VAl ₃	735	3580	780-900	950-1000

Пример 2. Доменный чугун характеризуется сильной неоднородностью структуры чугуна по размерам (30-1000 мкм) и форме (от пластинчатой до гнездообразной) и по характеру металлической основы. Структура доменных чугунов весьма многообразна и определяется его наследственностью. На качество доменного чугуна влияют условия его разливки в изложницы [54, 55].

Промышленные способы получения чушковых лигатур и ферросплавов, доменных чугунов, предварительных сплавов, особенно, в виде крупногабаритных чушек не обеспечивают закладку положительной химико-структурной информации, т.е. образование измельченной и однородной структуры.

Следовательно, традиционные технологии получения многих ШМ не обеспечивают достижение 1-й закономерности ЯСН.

3.1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ССОШМ. ЖИДКОФАЗНАЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКИ

Выполнение 1-й закономерности ЯСН (т.е. закладка нужной информации) осуществляется многими специальными способами.

Предложение о создании и выделении новых методов обработки ШМ были впервые сформулированы в 1976 г. в работе [56]: «методы воздействия на структуру и свойства ШМ могут быть выделены в особую группу и послужить основой нового направления в изучении свойств металлических композиций».

В настоящее время разработаны многие ССОШМ, которые разделяют на 5 групп [1, 2].

1. Жидкофазная обработка в процессе выплавки ШМ:

- термовременная обработка;
- перемешивание;
- рафинирование и модифицирование;
- физические обработки (ультразвуковая, магнитная и др.);
- высокотемпературные процессы (ЭШП, ПДП, ЭЛП, СВС и др.).

2. Кристаллизационная обработка:

- кристаллизация в металлических формах (кокили);
- под давлением;
- в валках;
- гранулирование и др.

3. Твердофазная обработка:

- термообработка;
- обработка давлением (деформация);
- электролитическая обработка;
- физические обработки (магнитная, лазерная, взрывная и др.).

4. Дисперсионное получение порошковых ШМ (способы порошковой металлургии, плазмохимические, СВС-процессы и др.).

5. Комбинированные способы включают сочетание различных приемов:

- жидкофазная + кристаллизационная;

- кристаллизационная + деформационная (или термическая);
- тиксотропная и др.

Специальные способы вызывают кардинальное изменение структуры ШМ на всех уровнях (от макро- до наноструктуры).

Классификация ССОШМ представлена на рис. 28.



Рис. 28. Классификация специальных способов обработки шихтовых материалов

В настоящее время многие способы широко применяются в различных литейно-металлургических производствах.

Жидкофазная обработка (ЖФО). При получении первичных ШМ из руд жидкие металлы и сплавы (например, доменные чугуны) и химическим воздействиям.

В соответствии с классификацией ССОШМ к ЖФО относят различные методы и приемы:

- физические (ТВО, УЗО, НЭМИ²³, плазменная, СВС²⁴);
- химические (рафинирование, модифицирование);
- механические (перемешивание, переливание);
- переплавные (электрошлаковый, плазмодуговой, электроннолучевой).

²³ НЭМИ – наносекундные электромагнитные импульсы

²⁴ СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Рассмотрим применение некоторых способов ЖФО на ряде примеров.

Пример 1. Применение физического способа – температурно-временная обработка (ТВО) [57].

Отходы силуминов от литья в песчаные формы (ВСП) обладают крупнозернистым строением (почему?). Как измельчить структуру всех видов ВСП?

ВСП расплавляли в индукционной печи и обрабатывали по режимам:

– для отходов сплава АК7ч: перегрев до 930-960 °С и выдержка 20-25 мин;

– для отходов сплава АК12: перегрев до 1130-1150 °С и выдержка 15-20 мин.

Шихтовые расплавы, прошедшие ТВО-обработку, заливали в металлические формы и получали мелкокристаллическую ТВО-шихту.

Применение ТВО-шихты обеспечивает высокие K_H : для σ_B – до 1,16; для δ – до 1,66; для герметичности – до 1,13.

Пример 2. Применение СВС-процесса для обработки (получения) алюминиевых лигатур (AlTi, AlZr, AlTiB) [58, работы Кандаловой Е.Г.].

Задача – измельчить размеры интерметаллидов в лигатурах.

Экзотермическую смесь из порошков элементов (Al, Ti; Al, Ti, B) вводят в жидкий алюминий, осуществляют СВС-процесс и синтез заданных интерметаллидов, заливают в литейную форму. В структуре СВС-лигатур – интерметаллиды имеют меньшие размеры и более округлую форму (табл. 11).

Таблица 11

Состав и структурные параметры лигатуры AlTi, полученной по традиционной технологии и СВС-процессу

Способ получения лигатуры	Содержание Ti, %	Морфология AlTi ₃ в лигатуре	Средний размер AlTi ₃ , мкм	Кол-во AlTi ₃ , см ²
Традиционный (сплавление, чушка, 15 мм)	4	Пластинчато-игольчатая	60÷150	8400
СВС-процесс (чушка, 15 мм)	5	Блочная	17×9,0	31500

Применение СВС-лигатур обеспечивает их высокую модифицирующую способность [59].

Пример 3. Применение химического метода ЖФО – модифицирование лигатуры AlTi.

Лигатуру AlTi готовили по традиционной технологии и с обработкой ее в жидком состоянии малыми добавками Mg. Разливка – в мелкие чушки.

Структура модифицированной лигатуры AlTi изменяется кардинально (рис. 29): морфология интерметаллидов – близкая к блочной; число – увеличивалось многократно.

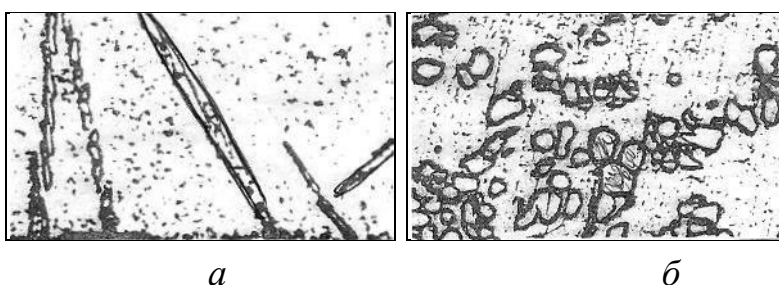


Рис. 29. Макроструктура ($\times 200$) чушковой лигатуры AlTi:
а – традиционная технология; б – модифицирование 0,2 % Mg

K_H при использовании такой лигатуры в меньшем количестве – 1,11 (для σ_B) и 1,45 (для δ).

Пример 4. Применение ТВО и модифицирования при получении синтетического чугуна из стальных и чугуновых ломов.

Расплав перегревали до 1500 °С, выдерживали и вводили графитизирующие модификаторы. Получали шихтовую заготовку с положительной наследственностью, которая сохранялась после переплавки.

Таким образом, различные методы ЖФО на примере алюминиевых лигатур и сплавов, чугунов демонстрируют высокую эффективность по управлению наследственными признаками.

Кристаллизационная обработка. К числу известных, возможно первых, работ по влиянию $v_{охл}$ на структуру ШМ следует отнести способ Гриньона (тема 1.2, пп. 1.2.1), разливку первичного алюминия в мелкие чушки – «гребешки» (по выражению Воронова С.М.).

В настоящее время разработаны многочисленные способы кристаллизационной обработки, которые разделены на 3 подгруппы – способы, обеспечивающие *средние*, *повышенные* и *высокие* скорости охлаждения [1, 2].

Применяют критерий K_v для оценки интенсивности теплоотвода в зависимости от поверхности и объема кристаллизуемого ШМ:

$$K_v = S/V, \quad (9)$$

где S и V – суммарные поверхность и объем кристаллизуемого ШМ.

Минимальные значения K_v имеет традиционная чушковая шихта, а максимальные – гранулированная шихта (табл. 12).

Суть критерия K_v – с увеличением удельной площади S охлаждающей поверхности шихтовой заготовки возрастает $v_{охл}$ кристаллизуемого металла.

При кристаллизации в открытых изложницах (традиционная технология) – минимальный K_v и низкие уровни $v_{охл}$.

Остальные уровни отнесены к специальным способам кристаллизационной обработки.

Таблица 12

Классификация кристаллизационной обработки ШМ

Способ кристаллизации	Обозначение вида шихты	Масса шихтовой заготовки, кг	K_v , см ⁻¹	$v_{\text{охл}}$, °C/с	Уровни $v_{\text{охл}}$
Изложница (чушка)	Ч-шихта	8-1000	(0,4-0,45):1	<0,1-1	Низкие
Кристаллизатор скольжения (слиток)	Сл-шихта	50-400	(0,35-0,4):1	(1-10 ¹	Средние
Вафельная изложница	Вф-шихта	0,5-5	(1,5-1,9):1	(2-3)·10 ¹	
Водоохлаждаемый кокиль	ВК-шихта	0,3-0,4	(2-2,5):1		
Под давлением	КД-шихта	0,1-0,3	(4-4,5):1	(1-3)·10 ²	Повышен- ные
Центробежная форма	Ц-шихта	2-5	(2-2,5):1	(2-4)·10 ²	
Валковый кристаллизатор	В-шихта: гладкая ячеистая	Полоса задан- ной длины Толщина 1-3 мм	(15-20):1 (20-30):1	10 ³ (3-5)·10 ³	Высокие
Гранулирование	Г-шихта	(1-6)·10 ⁻⁵	(10-20):1	≥10 ³ -10 ⁵	

Наиболее подробно эти способы исследованы на примере алюминиевых сплавов [1, 2].

Пример 1. Применили способ кристаллизации под давлением – $v_{\text{охл}} > 3 \cdot 10^2 \text{ } ^\circ\text{C/с}$ [60]. Большой вклад в развитие этого способа внесли работы Парамонова А.М. и Исмагилова В.С. [61]. Уменьшение массы кристаллизующей лигатуры и подбор параметров литья резко повышает $v_{\text{охл}}$ и обеспечивает дисперсное и однородное строение (рис. 30). Кристаллизация под давлением $> 30 \text{ МПа}$ обеспечивает: уменьшение размеров интерметаллидов в 3-5 раз; размеры первичных кристаллов Si в лигатуре AlSi25 – в десятки раз. Таким образом получали КД-лигатуры и КД-переплавы разных лигатур и шихтовых сплавов.

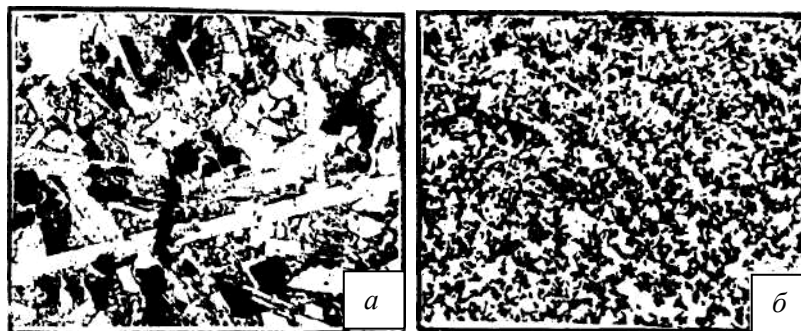


Рис. 30. Микроструктура ($\times 100$) лигатуры Al+31 %Cu + 3,8 % Ti:
а, б – кристаллизация без давления и под давлением

K_n при использовании КД-шихт составляли: до 1,27 (для σ_B) и до 7,6 (для δ). Однако этот способ имеет невысокую производительность.

Пример 2. Применили способ кристаллизации в центробежной (Ц) форме – повышенная $v_{\text{охл}}$ [62]. Большой вклад в развитие этого способа внесли Лукьянов Г.С. и Гарин А.Д.

При вращении Ц-формы со скоростью $\sim 1000 \text{ об/мин}$ получали заготовки толщиной стенки до 3-5 мм.

Увеличение поверхности теплоотдачи, Ц-давление и исключение воздушного зазора между Ц-шихтой и формой уменьшает размеры интерметаллидов до 10 раз и повышает их число до 6-7 раз.

Центробежная кристаллизация ШМ осуществляется на серийных центробежных машинах.

Ц-лигатуры прошли успешные испытания на многих предприятиях России [63].

Пример 3. Дальнейшее повышение $v_{\text{охл}}$ до 10^3 - 10^4 °C/с достигается при уменьшении массы кристаллизуемых ШМ до тонких сечений (ленты, полосы) и гранул [64, 65]. Такие процессы хорошо известны в металлургии и машиностроении.

Микростроение валковых (В) ШМ демонстрирует еще большее измельчение структурных составляющих (рис. 31).

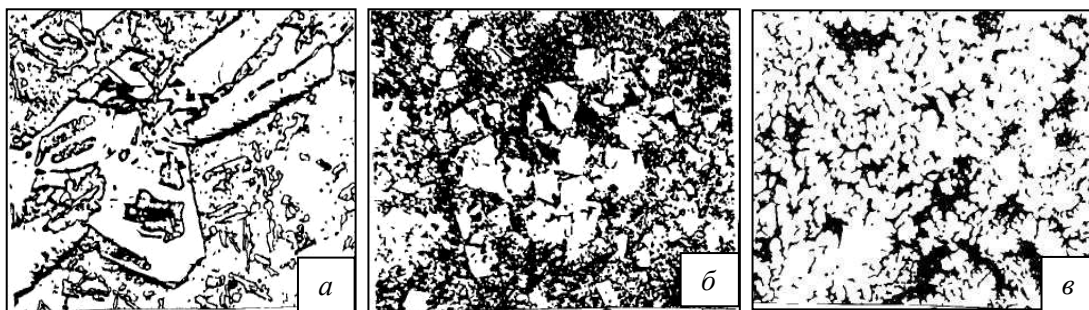


Рис. 31. Микроструктура ($\times 200$) лигатуры Al+20 %Si(а,б) и В-переплава АК9М2 (в): а – чушковая лигатура; б, в – В-лигатура и В-переплав

Еще бóльшие эффекты достигали при гранулировании (Г) лигатур – размеры интерметаллидов уменьшались до 3-4 мкм.

Сегодня многие специалисты уже используют технологии получения различных ферросплавов путем быстрого охлаждения в виде пластин толщиной 0,5-3 мм («чипсы») и гранул Ø3-5 мм (Рябчиков И.В., Усманов Р.Г., Затуловский С.С., Панов А.Г. и др.).

Применение В- и Г-шихт в производстве алюминиевых, чугуновых и стальных литых изделий обеспечивает высокие K_n при малых добавках таких ШМ (0,5-1 %).

Таким образом, идея об эффективности применения высоких $v_{\text{охл}}$ при кристаллизации различных видов ШМ подтверждена теоретически и экспериментально на разных ШМ и сплавах.

Задание к самостоятельной работе (тема 3.1)

Привести дополнительные данные (сведения):

- особенности традиционных технологий подготовки черных и цветных ШМ;
- примеры по эффективности жидкофазной и кристаллизационной обработки ШМ для чугунов и сталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расплавы получают из ШМ самого разного происхождения – литые, деформированные, термообработанные (от чушек до листов, лент и т.п.). Составы шихт для использования цветных и черных сплавов представляют сложный набор разных ШМ. Существующие технологии предусматривают (учитывают) только очистку поверхности ШМ и не учитывают их внутреннее строение.

Разработаны и осуществлена классификация специальных способов обработки ШМ (ССОШМ).

Жидкофазная и кристаллизационная обработки кардинально изменяют внутреннее строение ШМ, что существенно повышает K_n многих свойств литых изделий.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите виды первичных ШМ.
2. Укажите виды отходов в литейном цехе.
3. Укажите виды отходов в обрабатывающих цехах.
4. Укажите параметры, характеризующие разные ШМ.
5. Что входит в состав шихты для выплавки чугуна?
6. Что входит в состав шихты для выплавки силумина?
7. Что относится к традиционным способам подготовки ШМ?
8. Охарактеризуйте строение серийных чушковых лигатур типа AlV или AlZr.
9. Укажите проблемы при использовании серийных лигатур (ферросплавов) и предварительных чушковых сплавов.
10. На какие группы классифицируют ССОШМ?

11. Какие ССОШМ применяют в соответствии с классификацией?
12. Укажите основные способы жидкофазной обработки ШМ.
13. Что такое СВС-процесс?
14. Приведите пример по применению ЖФО ШМ.
15. Как классифицируют кристаллизационные способы обработки ШМ?
16. Укажите критерий для оценки интенсивности теплоотвода при кристаллизации ШМ.
17. Приведите пример по применению высоких $v_{\text{охл}}$ ШМ.
18. Что такое КД-шихта?
19. Что такое В-шихта?
20. Что такое Г-шихта?
21. Что такое «чипсы»?

3.1.3. ТВЕРДОФАЗНАЯ ОБРАБОТКА ШМ

Повторим контрольные вопросы (тема 3.1., пп. 3.1.1, 3.1.2).
Рассмотрим результаты самостоятельной работы.

Выбор того или иного способа обработки ШМ – непростая задача. Определяется, прежде всего, их природой и структурным состоянием, а также видом (формой) и производственными возможностями.

Сильное воздействие на структуру твердых ШМ оказывают известные способы (какие?):

- термическая обработка;
- холодная и горячая деформация;
- физические воздействия (магнитная, ультразвуковая, взрывная, радиационная обработки и др.);
- электролитическая обработка.

Термическая обработка шихты. Первые эксперименты были проведены в 1971-72 гг. в КИЦМ (г. Красноярск).

При этом учитывали теоретические основы термической обработки многофазных сплавов:

при определенных температурах и выдержках структура литых сплавов претерпевает сильные фазовые превращения (распад твердого раствора, измельчение и растворение фаз).

Для многих алюминиевых сплавов применяют стандартные режимы (какие?):

T4 (закалка – 535 ± 5 , время выдержки 2-6 ч, охлаждение – вода);

T5 (закалка – 535°C , 2-6 ч, вода; старение – 150°C , 1-3 ч);

T6 (закалка – 535°C , 2-12 ч, вода; старение – 175°C , 3-10 ч).

Рассмотрим примеры [1, 2, 66-68].

Пример 1. Получали сплав АК7ч по 2-м вариантам:

– из чистых первичных ШМ;

– специально загрязняли расплав железом (до 0,8-0,9 %) и водородом (многократное погружение влажного асбеста).

Чистый и «грязный» шихтовые расплавы кристаллизовали в обычные кокили ($v_{\text{охл}} \sim 5^\circ\text{C/с}$).

Далее одну часть переплавов оставляли в литом состоянии, другую – обрабатывали по режиму T6.

Литой (Л) и термообработанный (Т) переплавы повторно расплавляли и без рафинирования заливали в кокиль опытные отливки $\varnothing 35$ мм. Механические свойства испытывали на вырезанных образцах ($\varnothing 6$ мм).

Наследственное влияние Т-шихты наиболее заметно отразилось на «грязной» шихте:

$$K_{\text{HT}}^{\delta} = 1,3/1,09 (\text{в знаменателе – на чистой шихте}).$$

Эти результаты открыли перспективу применения данного способа для обработки отходов и вторичных ШМ.

Пример 2. Применяли сокращенные режимы термообработки переплавов из первичных силуминов одной марки, но разных алюминиевых заводов (с 535 до 400°C , с 3 до 1 ч).

Сокращенные режимы Т-обработки обеспечили более высокие K_{HT} механических свойств силуминов:

$$K_{\text{HT}}^{\sigma} = 1,15; K_{\text{HT}}^{\delta} = 1,7.$$

Влияние Т-шихты ярко проявляется на макроструктуре ступенчатых проб сплава АК9ч (рис. 32): плотная, равноосная и мелкая структура независимо от сечения пробы.

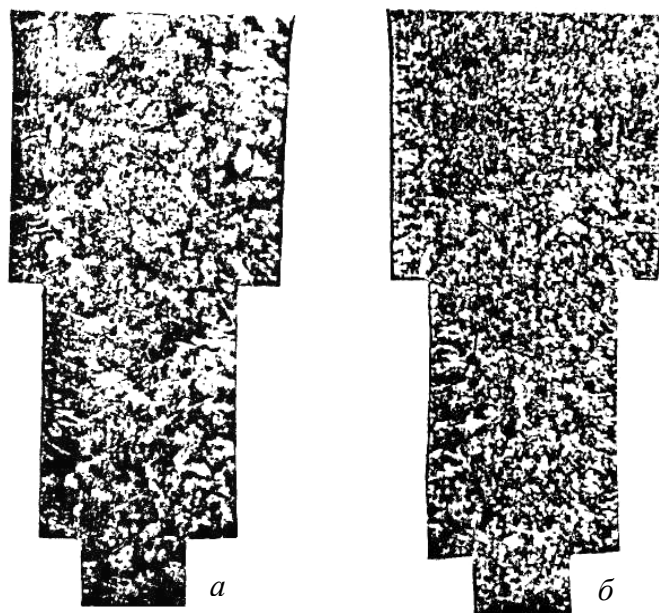


Рис. 32. Макроструктура ($\times 1$) литого сплава АК9ч:
а – литая шихта; б – Т-шихта

При этом установлено влияние условий охлаждения при термообработке шихты: низкие $v_{\text{охл}}$ (горячая вода) в итоге снижали $K_{\text{нт}}^{\delta}$.

Пример 3. Оптимизация параметров Т-шихты методом МПЭ [66] позволила получить еще более высокие $K_{\text{нт}}$ для механических свойств:

- для сплава АК12 $K_{\text{нт}}^{\delta} = 2,2$ (δ до 10,6 %);
- для сплава АК9ч $K_{\text{нт}}^{\sigma} = 1,15$; $K_{\text{нт}}^{\delta} = 2,11$;
- для вторичного сплава АК5М7 $K_{\text{нт}}^{\sigma} = 1,55$; $K_{\text{нт}}^{\delta} = 4,1$.

Пример 4. Проводили термообработку гранульной лигатуры AlTi [67], чушковых магния и лигатур AlTi и AlZr. Получали сплав АМг10 и высокие $K_{\text{нт}}$:

$$K_{\text{нт}}^{\delta} = \text{до } 1,7;$$

содержание водорода снижалось с 0,72 до 0,2 см³/100 г Ме.

Пример 5. Проводили термообработку (Т4, Т6) чушковых магниевых сплавов МЛ5 и МЛ10.

Невысокие $K_{нт}$ (для $\sigma_b = 1,16$, для $\delta = 1,2$) показывают, что для магниевых (как и всех других) сплавов необходимо проводить работы по оптимизации параметров термообработки разных ШМ.

Полученные результаты позволили в 1972 г. разработать и получить первое в СССР авторское свидетельство на изобретение способа термообработки ШМ [68].

Резюме. Оптимальная термическая обработка гетерофазных ШМ вызывает глубокие структурные изменения в твердом состоянии и сильное наследственное влияние на расплав и литые изделия.

Способ перспективен для обработки многих видов загрязненных, вторичных и крупногабаритных ШМ: ВСП, переплавы, чушковые сплавы.

Необходимо продолжать исследования в области чугунов, сталей и специальных сплавов.

Деформационная обработка ШМ. Первые эксперименты по влиянию деформации (Д) на свойства цветных сплавов также проведены в КИЦМ (1972-1974 гг.).

При этом учитывали теоретические основы деформационной обработки металлов и сплавов: деформация диспергирует (дробит, измельчает) все структурные составляющие (первичные кристаллы, интерметаллиды и др.), приводит сплавы в напряженное состояние.

Деформации подвергали ШМ, обладающие необходимой для этого пластичностью.

Рассмотрим примеры [1, 2, 69].

Деформировали шихтовые алюминий, лигатуры AlTi, магний, переплавы систем Al-Mg и Al-Si.

Пример 1. Алюминий марки А99 деформировали (прессование) в холодную на величину $\varepsilon = 30-70 \%$ и применяли (в сравнении с литым алюминием) для получения сплава Al+11 %Mg. Опытные отливки испытывали в литом и термообработанном (Т4) состояниях.

Установлены высокие значения $K_{\text{нд}}$ для литого ($K_{\text{нд}}^{\sigma} = 1,33$) и термообработанного ($K_{\text{нд}}^{\sigma} = 1,4$) бинарного магналия. Это показывает, что наследование структуры ШМ в еще большей степени проявляется и после термической обработки отливок.

Пример 2. Прокатка чушковой лигатуры AlTi2,9 на $\varepsilon = 80\%$ сильно диспергировала интерметаллиды TiAl_3 и увеличивала их число.

Введение Д-лигатуры в расплав приводит к резкому измельчению зерен α -твердого раствора литого и закаленного сплава Al+11 %Mg+0,1 %Ti (табл. 13): в литом – в 2,3 раза, в закаленном – в 1,7 раза.

Таблица 13

Влияние Д-лигатуры AlTi2,9 на величину α -микрозерна магналия

Вид (состояние лигатуры)	Литой сплав	Закаленный сплав
	α , мкм	α , мкм
Литая чушка (толщина 20–30 мм)	226	168
Д-чушка ($\varepsilon = 80\%$)	97	98

Пример 3. Проводили холодную деформацию прокаткой ($\varepsilon = 40\%$) темплетов, вырезанных из чушкового магналия Mg90. В микроструктуре Д-магния наблюдали измельчение и ориентирование кристаллов и примесных выделений. Такой Mg вводили в жидкий Al и получали магналий Al+5 %Mg. В этом эксперименте доля Д-шихты составляла всего 5 %. Несмотря на это, получали высокие $K_{\text{нд}}$ для прочности и пластичности: $\sigma_b - 1,11$, $\delta - 2,02$, $\psi - 1,76$.

Пример 4. Определяли оптимальную степень холодной и горячей деформации чушкового первичного силумина разных марок (СИЛ0, СИЛ2) и разных заводов (ИрКАЗ, КрАЗ, ДАЗ).

Темплеты прокатывали на 5-60 %. Холодная и горячая деформация силуминов оказывала сильное влияние на изменение его микроструктуры (рис. 33):

– при холодной прокатке до 20-25 % происходит диспергирование эвтектики и α -дендритов, ориентация последних (получение модифицированной структуры);

- повышение ε до 60 % приводит к растрескиванию темплетов и коагуляции α -дендритов в направлении прокатки;
- горячая обработка шихты уже при $\varepsilon = 5-10$ % вызывала формирование структуры, близкой к хорошо модифицированному состоянию силумина.



Рис. 33. Микроструктура ($\times 200$) шихтового СИЛ0 (КрА3):

a – литой; b, v – степень холодной деформации 20 и 60 %

После переплавки Д-шихт получали наиболее высокие $K_{нд}$ механических свойств: для σ_B – 1,32, для δ – 3,2.

Результаты исследования позволили разработать специальный способ подготовки ШМ, отличающийся тем, что ШМ перед плавкой подвергали холодной или горячей деформации до $\varepsilon = 5-20$ % [69].

Во всех случаях деформация ШМ вызывала образование интенсивных напряжений, увеличение межфазной энергии поверхностей и измельчение структурных составляющих.

В научной литературе имеется достаточно много примеров, демонстрирующих эффективное влияние различных видов Д-шихты (электротехнические отходы алюминия и меди, лигатуры, переплавы алюминиевых, магниевых и медных сплавов, отходы в виде стального проката и др.).

Холодная и горячая деформация является эффективным способом измельчения структуры шихты и рекомендуется для обработки ШМ, обладающих гетерофазностью и пластичностью.

3.1.4. ДИСПЕРГИОННАЯ И КОМБИНИРОВАННАЯ ОБРАБОТКИ

К дисперсионной группе относят получение ШМ методами порошковой металлургии, плазмохимии, гидрометаллургии и СВС. Конечный продукт – различные порошки.

– Что это такое?

– Порошок – тонко измельченный твердый и сыпучий материал [70].

Порошки различают по следующим характеристикам.

1. По форме частиц – сферическая, нитевидная, губчатая, осколочная, чешуйчатая, пластинчатая и др.

2. По размерам – ультрадисперсные (1-100 нм или 0,001-0,1 мкм), дисперсные (0,1-1 мкм), ультратонкие (1-10 мкм), тонкие (10-40 мкм), средней крупности (40-250 мкм), крупные или очень крупные (250-1000 мкм или 0,25-1 мм).

3. По способам производства – механические и физико-химические.

К механическим способам относят:

– измельчение твердых тел в мельницах различного вида;
– распыление струи жидкого металла;
– сверхбыстрое охлаждение жидких капель и пленок металлов ($v_{\text{охл}} \gg 10^5 \text{ }^\circ\text{C/c}$).

Примерные скорости охлаждения ($^\circ\text{C/c}$) при кристаллизации различных малых объемов металла:

гранула Ø1-4 мм – $5 \cdot 10^3$;

чешуйки толщиной 50-100 мкм – $5 \cdot 10^5$;

чешуйки толщиной менее 50 мкм – от 10^6 до 10^9 .

К физико-химическим способам относят:

– восстановление химических соединений;
– электролиз расплавов солей металлов;
– возгонка и конденсация;
– СВС тугоплавких соединений;
– плазмохимические технологии (химические реакции, происходящие в низкотемпературной плазме).

Материалы, имеющие размеры < 1 мм, независимо от способа получения относят к порошковым, а их способы получения называют дисперсионными. Следовательно, **диспергирование** – это тонкое измельчение в строении твердых или жидких тел.

Основные направления в области применения порошков.

1. В качестве основных компонентов для изготовления порошковых сплавов и заготовок (это область порошковой металлургии).

2. В качестве малых шихтовых добавок (инокуляторов, модификаторов, легирующих) в жидкие и жидкотвердые сплавы (это литейно-металлургическое производство).

Для литейно-металлургических производств наиболее перспективны следующие методы:

- распыление и сверхбыстрое охлаждение;
- плазмохимия;
- СВЧ + измельчение.

Особенности порошков:

- развитая (большая) поверхность;
- содержание большого объема адсорбированных газов.

Основная проблема при использовании их как ШМ – несмачиваемость порошков расплавами.

Этой проблеме посвящены работы многих ученых – Сабуров В.П., Чернега Д.Ф. (Украина), Крушенко Г.Г. и др. [2].

Пример 1. Для обеспечения эффективного действия ультрадисперсных (УДП) в специальных сталях их предварительно плакируют веществом-протектором (Ti, Ni, Nb, Ta и др.).

Это обеспечивает хорошее смачивание и образование в расплаве устойчивой суспензии и, в конечном итоге – эффективное модифицирование.

Пример 2. На поверхность частиц TiN дисперсностью 0,1-0,2 мкм наносили алюминиево-медное покрытие и вводили при 720-725 °С в расплавы медистых силуминов. Максимальные σ_b , HB и δ получали при малом содержании УДП (0,014-0,016 %).

Пример 3. Разработаны технологии получения алюминиевых лигатур с различными УДП – B_4C , BN , VC , $TiCN$, VCN , TaN (работы Крушенко Г.Г. и др.).

Комбинированная обработка. В литературе известны многие комплексные способы, разработанные на основе применения известных ССОШМ.

Основная цель таких способов:

- устранить отрицательную наследственность структуры ШМ;
- получить ШМ с максимальной дисперсностью их структур;
- получить высокие K_H свойств сплавов.

В качестве примеров рассмотрим способы.

1. ЖФО и кристаллизационная обработка (KpO) – **ЖФО+ KpO .**
2. KpO и твердофазная деформационная обработка (ТДО) – **KpO +ТДО.**
3. ЖФО и механическое перемешивание расплава (МПР) плюс (KpO) – **ЖФО+МПР+ KpO .**
4. ТДО и твердофазная термическая обработка (ТТО) – **ТДО+ТТО.**

Возможны и другие комбинации ССОШМ.

Большой вклад в создание комбинированных способов ССОШМ внесли работы Никитина В.И., Крушенко Г.Г., Афанасьева В.К., Сабурова В.П., Бродовой И.Г., Косникова Г.А., Никитина К.В., Тимошкина И.Ю., Деева В.Б. и др.

Пример 1. Перегрев жидкой лигатуры $AlTi_{4,5}$ до $1300^\circ C$ и высокоскоростная кристаллизация со $v_{охл}$ до $10^5^\circ C/c$ [71], т.е. **ЖФО+ KpO** обработка позволяла кардинально изменить морфологию и размеры интерметаллидов $TiAl_3$ (рис. 34).

С увеличением температуры перегрева и $v_{охл}$ происходит измельчение $TiAl_3$ (от 180 до 10 мкм) и изменение морфологии от гранных (пластинчатых) до сферических форм.

Подобные результаты получены в работах сотрудников литейной кафедры (Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Кривопапов Д.С.). Это позволяет получать эффективные микроструктурные и наноструктурированные лигатуры AlTi, AlZr, AlTiB, AlSr, AlSc, AlSi [72-74 и др.].

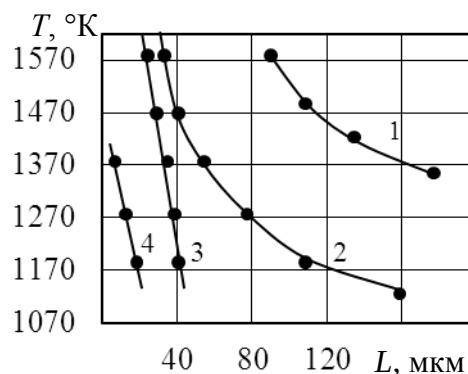
Пример 2. Кристаллизационная обработка (КрО) и твердофазная обработка (термообработка, деформация), т.е. КрО+ТФО.

Жидкую лигатуру AlTi разливали в гранулятор и получали гранулы Ø1,2-2,0 мм. Затем гранулы подвергали термообработке (нагрев до 300-400 °С, выдержка 2 ч, охлаждение на воздухе). В структуре гранул произошли сильные изменения [75]:

- распад пересыщенного твердого раствора,
- измельчение прослоек по границам дендритных ячеек;
- образование большого числа мелкодисперсных выделений TiAl₃.

Шихтовый Рb подвергали комплексной обработке: гранулировали (Ø1-5 мм); деформировали ковкой вхолдную с 5 до 0,5 мм [76]. Таким образом, получали ГД-свинец. Применение такого Рb при получении «автоматного» сплава Al+5,5 %Cu+0,2 %Рb позволило получить ощутимые K_H :

для σ_B – 1,25; для δ – 1,53.



Р и с. 34. Зависимость размеров TiAl₃(L) от температуры расплава и $v_{охл}$:
1, 2, 3 и 4 – скорости охлаждения 10^2 , 10^3 , 10^4 и 10^5 °K/с [71]

За рубежом [77, 78] и в России [79] уже давно применяют комплексную технологию получения лигатур типа AlTiB, включающую литье слитков ~Ø100 мм и их деформацию до получения прутков Ø 8-10 мм (КрО+ТФО). Способ обеспечивает высокую дисперсность интерметаллидных фаз.

Очень эффективным является способ обработки шихтового Mg, включающий деформацию ($\varepsilon = 15-70$ %) и термообработку [80]. Пла-

стические свойства магналиев (АМг6, АМг10), полученные с применением ДТО-магния, резко возрастали:

K_n для δ составлял 1,7-3,7 (в зависимости от состава сплава).

В последние годы в мире широкое применение находят технологии тиксотропной²⁵ обработки шихтовых сплавов [81]. Такие технологии включают:

- расплав доводится до твердо-жидкого состояния;
- расплав подвергается различным воздействиям (перемешивание, ультразвуковая обработка и др.) до получения глобулярной структуры;
- расплав заливается в кристаллизатор для получения шихтовой заготовки с нужной структурой и формой.

Таким образом, данная технология включает операции жидкофазной (низкие температуры) и механической обработки (перемешивание) шихтовых расплавов и их ускоренную кристаллизацию. Таким способом получают Тт-шихту (Т-тиксо, т-тропная).

Задание к самостоятельной работе (пп. 3.1.3 и 3.1.4)

Привести дополнительные данные (информацию) по эффективности твердофазных обработок ШМ. Обратить внимание на обработку ШМ для приготовления чугунов и сталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Специальные способы обработки ШМ кардинально изменяют их строение. Их рациональное использование повышает свойства цветных и черных сплавов и, тем самым, расширяет перспективы практического применения ЯСН. Эффекты наследственности, например, для механических свойств сплавов достигают высоких значений: для σ_B до 1,5; для δ до 7. Это свидетельствует об огромных перспективах специально обработанных ШМ.

²⁵ Тиксотропия (от греч. *thixis* – приспособление и *trope* – изменение) – способность систем восстанавливать свою структуру

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите сильные воздействия на структуру твердых ШМ.
2. Когда и где впервые применили термическую обработку ШМ?
3. Для каких ШМ эффективна термическая обработка?
4. Приведите практический пример влияния Т-шихты на свойства сплавов.
5. Когда и где впервые применили деформацию ШМ?
6. Для каких ШМ эффективна их деформация?
7. Приведите пример применения Д-шихты.
8. Что такое порошки металлов?
9. Назовите 2-3 способа получения порошков.
10. Что такое диспергирование материалов?
11. Укажите основные области применения порошковых ШМ.
12. Назовите 2-3 комбинированных способов обработки ШМ.
13. Приведите пример применения комбинированных способов обработки ШМ.
14. Какие K_n механических свойств достигаются при использовании ССОШМ?

Тема 4.1

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НАСЛЕДОВАНИЯ (ГЕНЕЗИС МЕТАЛЛОВ)

Повторим контрольные вопросы (тема 3.1 , пп. 3.1.3 и 3.1.4).

Рассмотрим результаты самостоятельной работы.

Основные виды литейной продукции – **сплавы, отливки и слитки**.

Получение их обеспечивается с учетом совокупности многих физико-химических и механических процессов, протекающих в системе «Ш-Р-О» на всех уровнях (см. рис. 16).

Повторим основные процессы, протекающие в данной системе: плавление, рекристаллизация, распад твердого раствора, окисление, диффузия, насыщение газами и нерастворимыми примесями, растворение, ликвация, раскисление, дегазация, рафинирование, модифицирование, образование зародышей, кристаллизация, затвердевание, усадка, газовыделение, образование термических напряжений и др.

К числу основных технологических параметров, искажающих первоначально заложенную химико-структурную информацию в ШМ на I и II уровнях, относят:

- варьирование составами шихты;
- параметры плавки и обработки расплава;
- параметры условий литья и кристаллизации;
- параметры обработки отливок и слитков.

4.1.1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЛАВКИ И ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА

Рассмотрим кратко влияние следующих параметров:

- выдержка шихты;
- состав шихты;
- режимы плавления;
- режимы обработки расплава.

Влияние срока хранения шихты.

- Как на практике учитывают этот параметр?
- Никак!

Главное требование действующих технологий – ШМ должны храниться в сухих крытых помещениях.

ШМ (первичный Al, первичный и вторичный медистый силумин) деформировали в холодную на $\epsilon = 5-60\%$. Получали Д-шихты, которые выдерживали при комнатной температуре в течение 3, 30 и 90 дн. Затем одинаково расплавляли и заливали заготовки для механических испытаний.

Испытания показали следующее:

- свойства алюминия А5, сплавов АК12 и АК7М2 из литой (т.е. обычной) шихты, выдержанной перед расплавлением в течение 3-90 дн, практически не изменялись;
- свойства сплавов, полученных из Д-шихт, претерпевали существенные изменения (рис. 35).

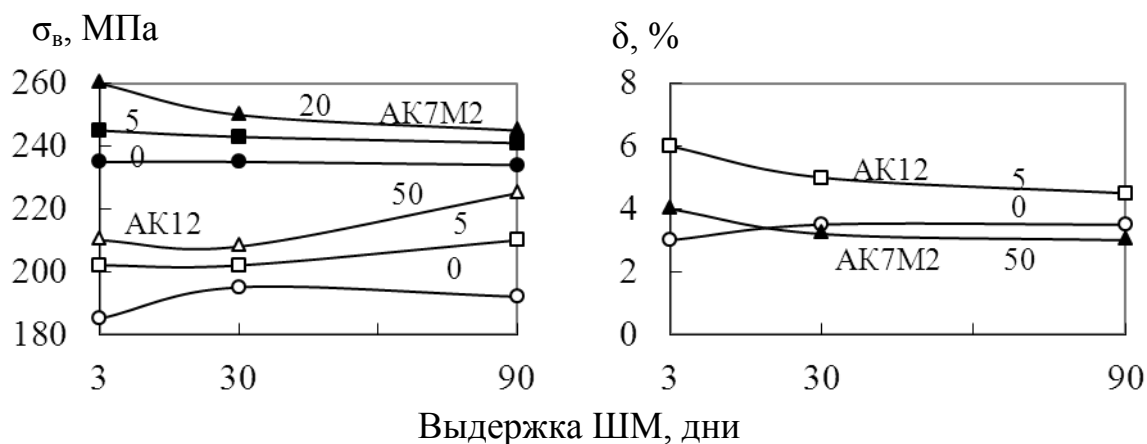


Рис. 35. Влияние Д-шихты и времени выдержки на механические свойства АК12 и АК7М2:
цифры на кривых означают степень деформации; черные точки – для сплава АК7М2

– Что показывают эти результаты?

1. При использовании свежedefормированных ШМ достигаются высокие K_H механических свойств:

для σ_v сплава АК12 $K_H = 1,12$ ($\epsilon = 50\%$);

для δ $K_H = 1,94$ ($\epsilon = 5\%$);

для σ_v сплава АК7М2 $K_H = 1,11$ ($\epsilon = 20\%$).

2. При длительной выдержке Д-шихты σ_v сплава АК12 повышался до 225 МПа, а пластичность – заметно снижалась (с 6 до 3 %).

После прокатки Д-шихта приобретает диспергированную (мелкую) структуру и обладает энергией упругой деформации. Такое состояние является неустойчивым. Длительная выдержка и медленный нагрев Д-шихты до расплавления приводит вначале к распаду твердого раствора, диспергированию фаз, а далее к рекристаллизации (укрупнению) структуры шихты.

Использование таких явлений позволяет достигать повышенных значений прочностных и пластических свойств сплавов.

Исследование этих процессов следует продолжить.

Влияние состава шихты. В реальных условиях в составы шихт входят различные материалы:

- чушковые металлы, сплавы и лигатуры (первичные и вторичные);
- различные виды ВСП (остатки ЛПС, стружка и др.);

– отходы (лом) со стороны различного происхождения.

В массовых производствах (например, автомобилестроение) стараются упростить составы шихт.

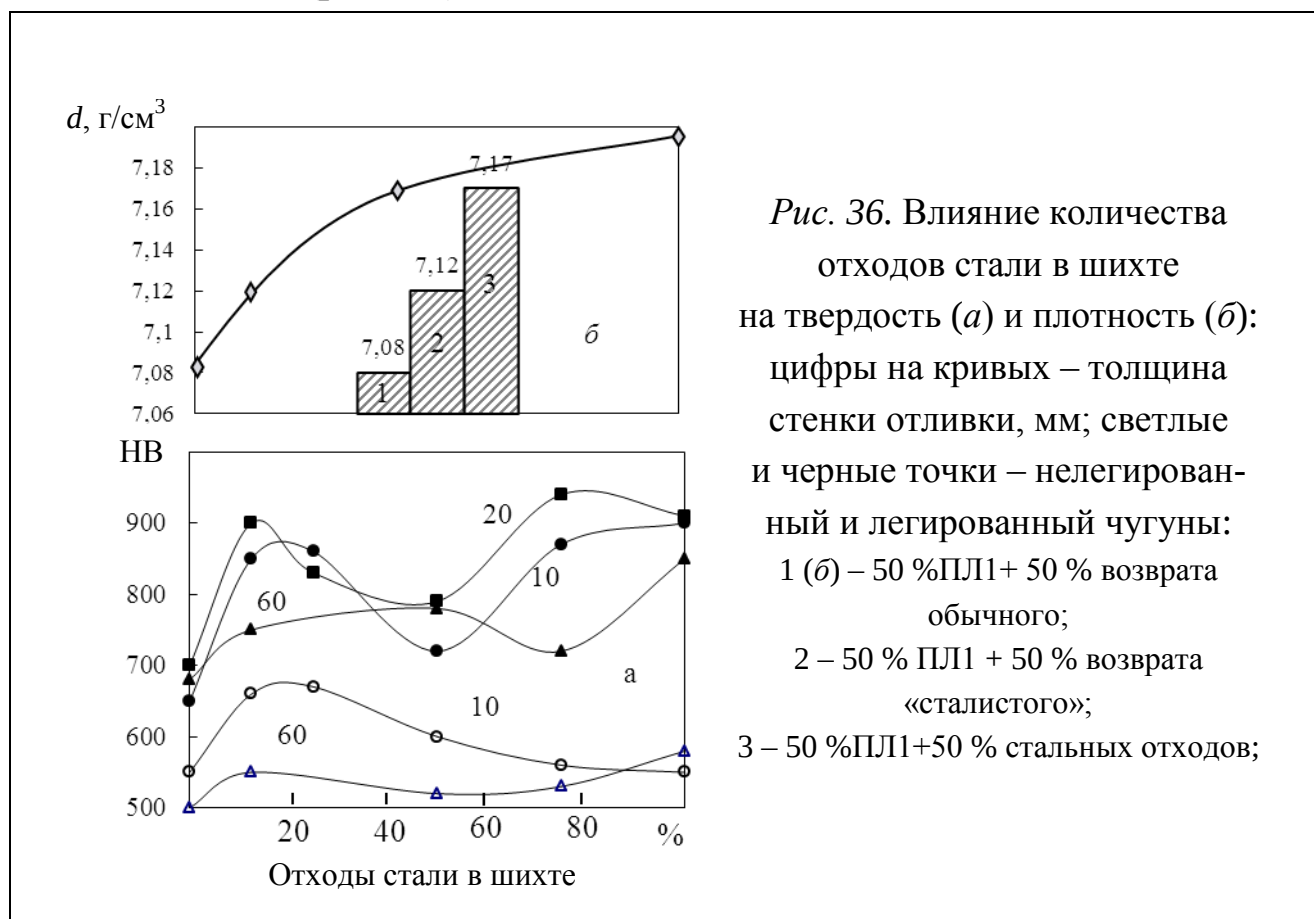
Например, в производстве алюминиевого литья на ОАО «АВТО-ВАЗ» применяют такой состав:

- предварительные чушковые сплавы;
- ВСП.

Известны многие результаты по влиянию составов шихт на свойства чугунов и сталей (работы Крестьянова В.И., Аникеева В.В., Панова А.Г. и др.), цветных сплавов (работы Никитина В.И., Никитина К.В., Деева В.Б. и др.).

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. Влияние количества отходов стали в шихте на свойства ЧШГ [2, 83] (рис. 36).



Эти (и другие) изменения свойств объясняются за счет наследственного влияния структурных составляющих различных видов ШМ. Чугуны наследуют свойства стальной части шихты и приобретают

повышенную прочность и твердость. Стальные отходы подавляют отрицательные наследственные признаки передельных чугунов и чугунного возврата.

Пример 2. Влияние количества ВСП на свойства алюминиевого сплава АК6М2 [2] (рис. 37).

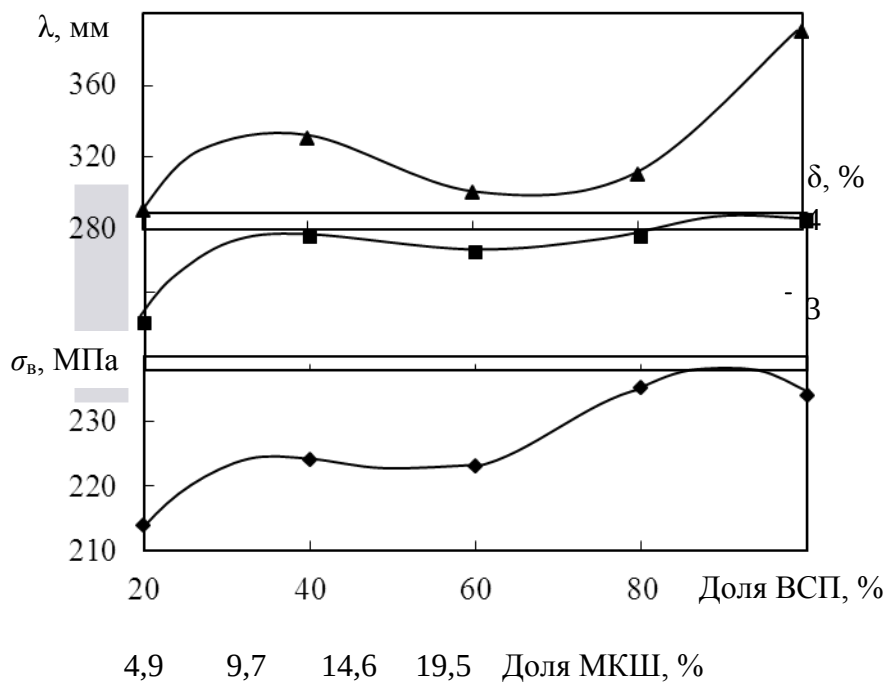


Рис. 37. Влияние состава шихты на свойства сплава АК6М2

Варьирование составом шихт – сильное средство управления наследственными признаками различных ШМ и, в конечном итоге, свойствами литых сплавов.

Режимы плавления.

- Как учитывают это на практике?
- Никак!
- Как обычно плавят ШМ?
- Все зависит от типа плавильной печи. Проводится загрузка ШМ и их непрерывный нагрев до полного расплавления.

Исследовали непрерывный и ступенчатый режимы плавления ШМ (рис. 38).

Для оценки процесса плавления предложен *новый технологический параметр* – скорость плавления ($v_{пл}$, °С/с).

Если ШМ нагревать от какой-то T_1 , T_2 и т.д. до заданной технологической $T_{\text{техн}}$ в течение какого-то времени, то

$$v_{\text{пл}} = T_{\text{техн}}/\tau_{\text{пл}}, \quad (10)$$

где $T_{\text{техн}}$ – технологическая температура расплава;

$\tau_{\text{пл}}$ – общее время плавления до $T_{\text{техн}}$.

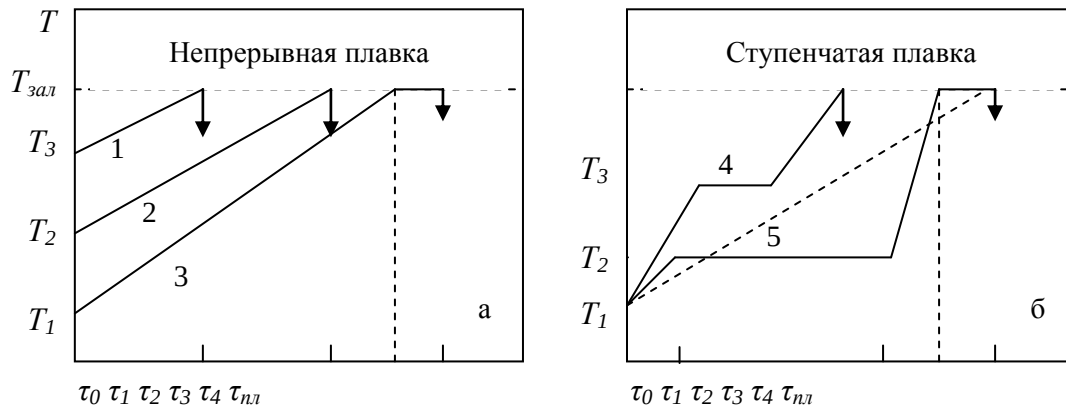


Рис. 38. Технологические схемы плавления шихты

Для ступенчатых плавов $\tau_{\text{пл}} = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 \dots$

Тогда, например, для режима 5 (см. рис. 38, б)

$$v_{\text{пл}} = (T_2 - T_1)/\tau_2 + (T_{\text{техн}} - T_2)/\tau_3, \quad (11)$$

Параметры плавки изменяли путем плавления в печи сопротивления, разогретой до разных T (от холодной до 800 °С), и в высокочастотной индукционной печи.

ШМ служили литые и деформированные А5, СИЛ0 и Д-отходы АМг6. На рис. 39 приведены наиболее характерные результаты исследования [1, 2].

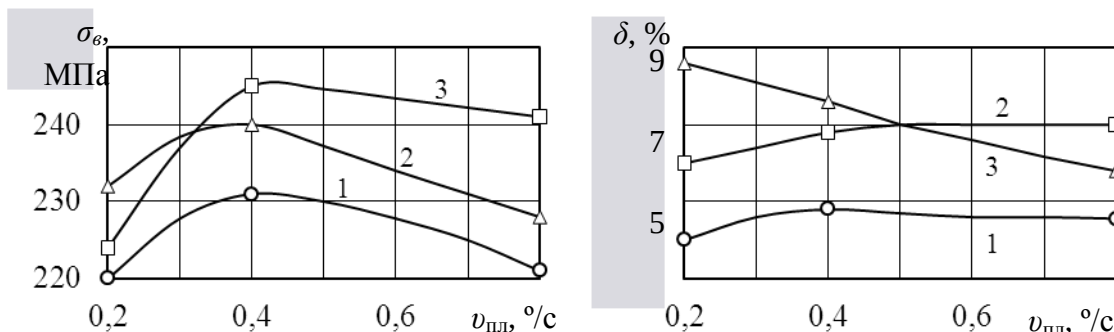


Рис. 39. Изменение механических свойств сплава АК12

в зависимости от $v_{\text{пл}}$ и вида шихты:

1 – литая шихта; 2, 3 – Д-шихта на 10 и 20 %

Максимальные свойства и K_H для сплава АК12 получали при использовании Д-шихты ($\varepsilon = 10-20 \%$) и $v_{пл} \sim 0,2-0,4^\circ/\text{с}$:

для σ_B сплава АК12 $K_H = 1,07$ (при $v_{пл} \sim 0,4^\circ/\text{с}$);

для δ $K_H = 2,3$ (при $v_{пл} \sim 0,2^\circ/\text{с}$).

Для сплава АМГ6 высокие свойства получали при добавке 20 % Д-отходов (при $v_{пл} \sim 0,1-0,2^\circ/\text{с}$).

Варьированием $v_{пл}$ повышали механические свойства:

– для сплава АК12 σ_B с 220 до 250 МПа, δ – с 4 до 9 %;

– для сплава АМГ6 σ_B с 255 до 275 МПа, δ – с 10 до 18 %.

Режимы обработки расплава. Обработка расплава включает следующие операции:

– выдержка и перемешивание;

– перегрев;

– снятие шлака;

– рафинирование и модифицирование.

Перековки литой и Д-шихт (АК12, АК7М2, АК5М7, АМГ6) проводили непрерывным нагревом по режиму 3 (см. рис. 38). Изотермическая выдержка жидких силуминов, полученных из Д-шихт, при 700-710 °С в течение 50-60 мин обеспечила увеличение σ_B , НВ и δ и резкое снижение содержания водорода (рис. 40).

Характер изменения свойств сплава АК12 сопоставили с новым параметром – $v_{пл}$, которую определяли с учетом $\tau_{пл}$:

$$v_{пл}^{ср\text{едн}} = T_{\text{выд}} / (\tau_{пл} + \tau_B), \quad (12)$$

где τ_B – время выдержки расплава при заданной T .

Плавки с $v_{пл}^{ср\text{едн}} \approx 0,13-0,17^\circ/\text{с}$ обеспечили получение следующих значений K_H :

для σ_B $K_H = 1,21$ (с 215 до 260 МПа);

для δ $K_H = 2,1$ (с 4 до 8,4 %).

Расплав АК5М7 выдерживали при 730-750 °С и при этом периодически снимали оксидные пленки (шлак) с поверхности. Это позволило резко увеличить K_H :

для σ_B $K_H = 1,32$ (с 220 до 290 МПа);

для δ $K_H = 3,25$ (с 0,8 до 2,6 %).

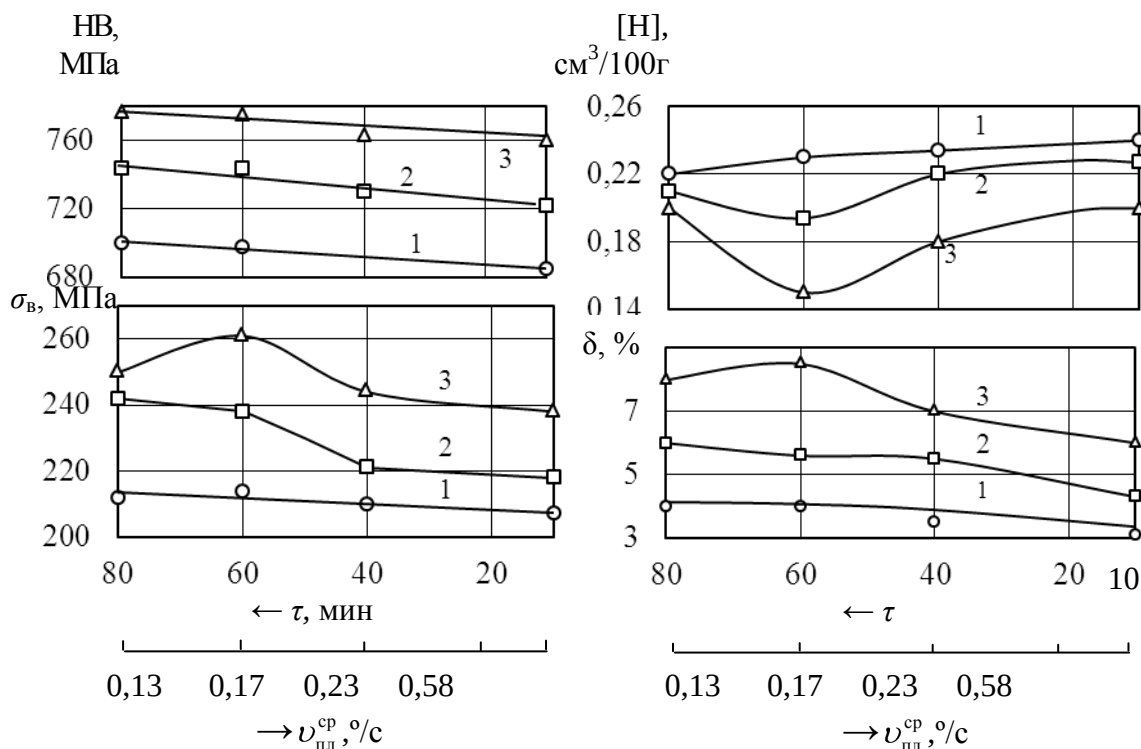


Рис. 40. Влияние Д-шихты и выдержки расплава на свойства сплава АК12:
1 – литая шихта; 2 и 3 – Д-шихта ($\epsilon = 5$ и 10%)

Эти результаты, наряду с измельчением структуры, свидетельствуют о самопроизвольной очистке (автодегазации) расплавов, полученных из Д-шихт.

Эффективность *автодегазации* расплавов при использовании оптимальных условий плавки и обработки (ϵ , $v_{пл}$, $T_{техн}$, τ) превосходила уровень обработки расплавов таким сильным реагентом, как C_2Cl_6 (гексахлорэтан).

Исследования показали, что наследственное влияние структуры ШМ при получении силуминов и магналиев устойчиво сохраняется при перегреве до $800^{\circ}C$ и ультразвуковой обработке силуминов [1, 2].

Для каждого состава шихты существует индивидуальная температура перегрева жидких сплавов.

Наиболее высокие эффекты наследственности получали при использовании Д-шихт и оптимальных параметрах плавки и обработки расплавов.

4.1.2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЛИТЬЯ И ОБРАБОТКИ ОТЛИВОК

Анализ всех способов литья позволяет выделить ряд особенностей (каких?).

1. Литые изделия (чушки, отливки, слитки) характеризуются различной толщиной (от 1 до 1000 мм), габаритами (от 0,01 до 5-6 м) и массой (от 1 г до 100 т).

2. Свободная заливка в литейные формы обеспечивается малыми (низкими) скоростями потока расплава ($v_{\text{зал}} < 10^{-1}$ м/с) при литье в ПГФ, ЛКФ, ЛОФ, ЛК, НЛ).

3. Принудительная заливка протекает под избыточным давлением и с высокими скоростями ($1 < v_{\text{зал}} < 10^2$ м/с). Заполнение происходит в турбулентном режиме, а давление увеличивает скорости охлаждения ($v_{\text{охл}} \gg 10$ °С/с).

Эти особенности оказывают сильное влияние на состояние расплава, процессы кристаллизации и затвердевания, образование газосадочных дефектов и, в итоге – на проявление структурной наследственности ШМ (см. пятую закономерность).

Рассмотрим некоторые примеры.

Пример 1. Влияние условий заливки и $v_{\text{охл}}$ на K_n механических свойств сплава АК12.

В качестве шихты использовали:

– переплавы первичного СИЛЮ, закристаллизованные с $v_{\text{охл}}$ 10 и 1 °С/с;

– цеховые пресс-остатки от ЛПД.

Сплав готовили в цеховой электропечи сопротивления и с 700-710 °С заливали в плоский стальной кокиль (свободная заливка, $v_{\text{охл}} < 10$ °С/с) и в пресс-форму машины ЛПД модели 711 с ХКП (принудительная заливка, $v_{\text{охл}} \gg 10$ °С/с). Механические свойства испытывали на выточенных (Ø6 мм, ЛК) и плоских (толщина 2 мм, ЛПД) образцах.

Испытания показали, что при ЛПД значения K_n были заметно бóльшими (табл. 14, в числителе – свойства из М-переплава, в знаменателе – из К-переплава).

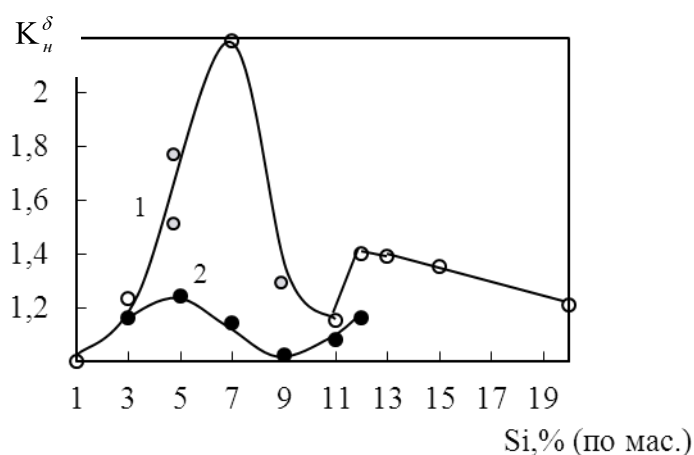
**Влияние условий заливки на K_n
механических свойств сплава АК12**

Условия заливки	$v_{\text{охл}}$ сплава, °C/с	σ_B		НВ		δ	
		МПа	K_n	МПа	K_n	МПа	K_n
Свободная (кокиль) $v_{\text{зал}} \approx 0,04$ м/с	10	$\frac{207}{197}$	1,05	$\frac{650}{620}$	1,05	$\frac{5,9}{3,4}$	1,74
Принудительная (ЛПД) $v_{\text{зал}} \approx 20$ м/с	100	$\frac{230}{192}$	1,25	$\frac{800}{710}$	1,13	$\frac{2,5}{1,3}$	2,0

Пример 2. По такой же схеме получали и испытывали сплав ЦА4М1 при ЛПД.

K_n для НВ и σ_B составляли 1,06 и 1,12; для δ – 1,75.

Пример 3. Влияние $v_{\text{охл}}$ на K_n бинарных сплавов системы Al – (3-12 %) Si (рис. 41).



Р и с. 41. Влияние концентрации кремния и условий кристаллизации на величину K_n :
1, 2 – заливка в кокиль и в керамическую форму

K_n^δ проявляется в бóльшей степени при литье в кокиль и при содержании Si $\approx$ 5-8 %.

В экспериментах использовали различные типы литниковых систем – верхние, нижние, боковые, комбинированные. Во всех случаях наблюдали ощутимые K_n механических (и других) свойств.

Методика исследования структурной наследственности предусматривает определение K_n в первом и втором поколениях:

- в первом – исходные М- и К-шихты переплавляли, разливали в формы (кокиль) и испытывали свойства;
- во втором – оставшийся сплав еще раз переплавляли, также заливали в кокиль и испытывали.

Результаты испытаний [1, 2] показывают, что K_n механических свойств сплавов имеет место и во втором поколении ($K_n^\delta = 1,07-1,14$). При содержании в сплавах устойчивых фаз (например, графитных, интерметаллидных) K_n может иметь место и в III-IV поколениях.

Влияние обработки литых изделий. Исследования выявили актуальность проблемы наследственности в производстве различной металлопродукции из цветных и черных сплавов [2].

Рассмотрим несколько примеров (III уровень, см. рис. 16).

Пример 1. Влияние чушковых и центробежных лигатур на свойства деформируемого сплава 1973 (система Al-Zn-Mg) в литом, деформированном и термообработанном состояниях [84].

Испытания показали, что K_n устойчиво сохраняется после гомогенизации ($K_n^\delta = 1,14-1,60$) и прокатки ($K_n^\delta = 1,23-1,27$).

Пример 2. Наследственность литой структуры при различных обработках алюминиевых сплавов (по Золотаревскому В.С.) [85]. Наиболее сильное наследственное влияние на конечные свойства полуфабрикатов оказывают (табл. 15):

- легированность алюминиевого твердого раствора;
- морфология вторичных алюминидов переходных металлов.

Наследственность литой структуры алюминиевых сплавов

Элемент литой структуры	Структурная основа	Виды обработки слитка (отливки)	
		термообработка	деформация
Легированность раствора Размер зерна Размер дендритной ячейки Параметры дислокационной структуры Ликвация основных легирующих элементов Ликвация переходных металлов	Твердый раствор	Не наследуется Наследуется Наследуется Наследуется частично Не наследуется Наследуется (через алюминиды)	Наследуется Наследуется частично Наследуется Не наследуется — Наследуется
Количество и размеры интерметаллидов Количество и размеры фаз эвтектического и перитектического происхождения: основных образованных ПМ и примесями Количество и размеры вторичных избыточных фаз Количество и размеры неметаллических включений Количество и размеры пор	Избыточные фазы	Наследуются Не наследуются Наследуются Не наследуются Наследуются Наследуются	Наследуются — Наследуются — Наследуются Наследуются

Эти выводы согласуются с теоретическими положениями о наследовании в алюминиевых сплавах.

Существует научно обоснованное представление о структурной наследственности в сталях (работы Бокштейна С.З., Старчака В.Г., Сизовой О.В., Анцифорова В.Н. и многих др.). Основной вклад внесли работы академика Садовского В.Д. и его школы [86].

Проблема *технологической наследственности* при механической обработке литых (и других) заготовок раскрыта в фундаментальной монографии Сулова А.Г. и Дальского А.М. [87].

Имеются все основания считать:

– структурная наследственность ШМ, расплавов и затвердевших сплавов устойчиво проявляется после различных режимов термических, деформационных и механообрабатывающих технологий;

– генетическая взаимосвязь структуры и свойств определяют создание оптимальных технологий получения изделий (деталей) из литых и порошковых материалов.

Сформулируем благоприятные технологические условия более полной передачи *положительной* структурной информации из ШМ в литые заготовки и детали.

1. Минимальная продолжительность хранения ШМ после их обработки специальными способами.

2. Оптимальный состав шихты, включающий вполне определенную (финальную) долю ШМ с положительной наследственной информацией.

3. Применение режимов плавки мелкокристаллических (особенно, деформированных) ШМ с оптимальными скоростями плавления ($v_{пл}$).

4. Оптимальный перегрев расплавов и их обработка оптимальными дозами рафинирующих и модифицирующих реагентов.

5. Кристаллизация литых изделий с повышенными $v_{охл}$.

6. Использование ЯСН в первом поколении.

7. Применение сокращенных режимов термических и деформационных обработок.

Задание к самостоятельной работе (тема 4.1)

Привести дополнительную информацию:

- влияние параметров приготовления сплавов на K_n ;
- условия устойчивого наследования структуры и свойств в системе «Шихта – Расплав – Литое изделие – Деталь».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технологические параметры приготовления сплавов, литья, кристаллизации и других процессов на всем пути от обработки ШМ до получения готового металлопродукта, согласно пятой закономерности ЯСН, оказывают специфическое влияние на K_n (усиливают, ослабляют, нивелируют). Определены основные направления по обеспечению более полной передачи структурной информации от ШМ до готовых изделий. Однако установление оптимальных технологических условий наследования на всех этапах генезиса металлопродукта требует дальнейших глубоких исследований.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите 7-8 процессов, протекающих в производстве литых изделий.
2. Назовите основные параметры плавки.
3. Как влияет выдержка Д-шихты на свойства (K_n) силуминов?
4. Почему Д-шихта оказывает сильное наследственное влияние на механические свойства сплавов?
5. Почему отходы стали оказывают сильное наследственное влияние на свойства ЧШГ?
6. Назовите 2-3 состава шихты для приготовления силуминов, чугунов.
7. Что такое непрерывная и ступенчатая плавка?
8. Что такое $v_{пл}$? Приведите формулу.
9. Назовите основные параметры обработки расплава.
10. Для каких сплавов и при каких условиях обработки алюминиевого расплава получают высокие K_n ?
11. Что такое авторафинирование (автодегазация)?
12. Назовите основные особенности всех способов литья.
13. При каких условиях литья достигаются высокие K_n ?
14. Объясните понятие – K_n во втором поколении.
15. Приведите 2-3 примера по влиянию термообработки, деформации, механообработки на K_n .
16. Укажите 5-6 условий более полной передачи структурной информации от ШМ к металлопродукту.

Тема 5.1

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЯСН

Повторим контрольные вопросы (тема 4.1).

Рассмотрим результаты самостоятельной работы.

Модифицирование²⁶ сплавов является глобальной и актуальной проблемой металлургов, литейщиков, металловедов.

– Почему?

– Чем мельче зерно (кристаллы) в сплавах, тем выше (лучше) механические (технологические, физические и др.) свойства литых изделий.

Теоретические основы модифицирования изложены в трудах многих ученых (Ребиндер П.А., Неймарк В.Е., Мальцев М.В., Семенченко В.К., Напалков В.И., Гуляев Б.Б. и др.), в учебной дисциплине «Теория литейных процессов» [88] и в учебнике «Теория литейных процессов» [89].

Крайне важным является выбор *модификатора*. Модификаторы – вещества, которые в весьма малых концентрациях резко влияют на процессы кристаллизации и структурообразования литых изделий.

Все многообразие видов модифицирования (и модификаторов) можно свести к трем *родам*.

1. Модифицирование тугоплавкими частицами (инокуляция), которые образуют в расплаве зародыши (высокодисперсную взвесь).

При этом учитываются теории Ребиндера П.А. и Данкова П.А. (принцип кристаллографического соответствия).

Модификаторы для Al-сплавов: Ti, Zr, Sc, V, Ta, Nb;

для Cu-сплавов: B, V, W, Zr;

для стали: V, Ti, B.

2. Модифицирование поверхностно-активными веществами (лимитация), которые адсорбируются на поверхности зародившихся кристаллов в расплаве и таким образом изменяют структуру сплава.

²⁶ Модифицирование (*от лат. modificatio – изменение*) введение в расплав модификаторов, небольшие количества которых резко влияют на кристаллизацию и измельчают структуру

Модификаторы для Cu- и Al-сплавов (силуминов): Na, Li, Ca, Bi и др. Для силуминов также эффективны Sr и P (для эвтектических и заэвтектических составов).

3. Модифицирование физическими воздействиями на расплав.

Этот род модифицирования не сопровождается изменениями химического состава сплава.

Основная проблема – создание градиента интенсивных параметров, возникающих в расплаве при наложении физических полей (воздействий):

- градиент температуры (ТВО, ТСО и др.);
- градиент давления (УЗО);
- градиент электрического потенциала (МИО).

Эти и другие (например, НЭМИ) воздействия увеличивают уровень метастабильности расплавов и образование устойчивых центров кристаллизации [88].

Исследования и открытые закономерности ЯСН, выполненные Самарской школой литейщиков, выявили перспективное направление – введение в расплавы малых добавок мелко-, микро- и нанокристаллических ШМ, которые вызывают сильные модифицирующие эффекты.

5.1.1. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ С ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРОЙ

В настоящее время известно большое число специальных способов обработки ШМ, которые позволяют кардинально изменить (измельчить) структуру модификаторов (см. тему 3.1).

Наиболее подробно эти способы разработаны и испытаны на основе алюминия и его сплавов.

С позиции ЯСН наиболее перспективными являются металлические модификаторы (МКМ), обладающие дисперсной структурой [90].

Основные требования к металлическим модификаторам:

- иметь стабильный (постоянный) химический состав;

- интерметаллидные (и иные) фазы должны быть максимально дисперсными (мелкими);
- число зародышеобразующих фаз должно быть максимально;
- иметь равномерное распределение зародышеобразующих фаз в объеме модификатора.

Разработаны три класса высокоэффективных модификаторов (рис. 42).



Рис. 42. Классификация МКМ для алюминиевых (и других) сплавов

Микрокристаллические лигатуры (МКЛ). Данный класс МКМ наиболее изучен и опробован. Основные специальные способы получения:

- высокие скорости охлаждения лигатурных расплавов (кристаллизационная обработка);
- ЖФО + кристаллизационная обработка;
- кристаллизационная обработка + ТФО (деформация);
- дисперсионная обработка;
- комбинированные способы.

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. Влияние кристаллизационной обработки на структуру алюминиевых лигатур.

Алюминиевые лигатуры (AlTi, AlZr, AlCuMnTi) получали способом форсированной кристаллизации под давлением [60, 61]. Большой вклад внесли специалисты самарской литейной кафедры (Парамонов А.М., Исмагилов В.С. и др.).

При кристаллизации под давлением резко возрастает $v_{\text{охл}}$ (до $4 \cdot 10^2$ °C/с и больше). Это обеспечивает значительное измельчение и более однородное распределение интерметаллидов (см. рис. 30):

- размеры интерметаллидов (ИМ) уменьшаются в 3-5 раз, а их число увеличивается в 4-6 раз;
- морфология ИМ изменяется от грубопластинчатой до дисперсной (мелкоигольчатая, блочная).

Пример 2. Влияние центробежной кристаллизации на структуру алюминиевых лигатур.

Большой вклад в развитие этого способа внесли самарские литейщики – Гарин А.Д. и Лукьянов Г.С. [62, 63 и др.].

Этим способом получают практически все известные лигатуры на основе алюминия [91].

На рис. 43 и 44 приведены микроструктуры Ц-лигатур типа AlTi и AlSc.

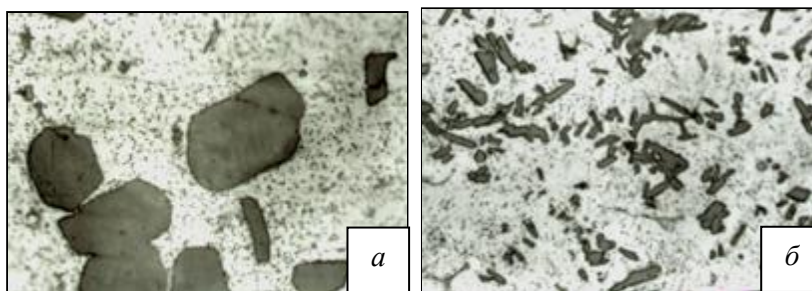


Рис. 43. Микроструктура лигатуры AlTi_{4,5} ($\times 1000$):

а – еврочушка; *б* – центробежная



Рис. 44. Микроструктура лигатуры AlSc₂ ($\times 150$):

а – чушковая; *б* – центробежная

В настоящее время применение центробежной кристаллизации лигатур следует рассматривать как перспективный способ.

К перспективным способам следует отнести и другие кристаллизационные способы: литье в валковый кристаллизатор, гранулирование, спиннингование, струйную разливку.

Известны работы таджикских ученых по получению лигатур с редкими металлами: Al-иттербий, Al-гадолиний (рис. 45).

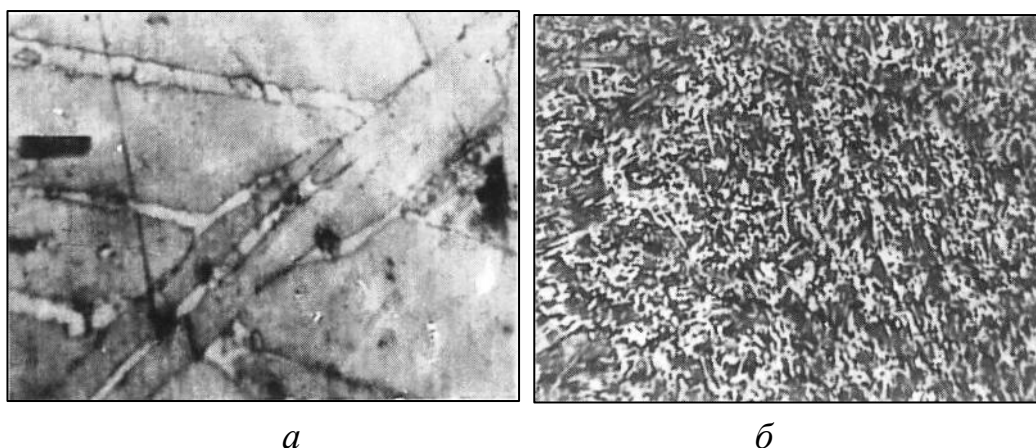


Рис. 45. Микроструктура лигатуры Al+6 %Yb ($\times 270$):

a – чушковая; *б* – многоструйная заливка в охлаждаемую изложницу

Специальные способы позволяют получать модифицирующие лигатуры на основе цветных и черных сплавов, обладающие высокой степенью дисперсности интерметаллидных фаз.

Микрокристаллические переплавы (МКП). Данный класс МКМ разработан в 70-80-е годы XX века [1, 60, 61 и др.].

Идея заключается в том, что дисперсные фазы любого сплава (именно сплава!) могут оказывать модифицирующее действие на структуру рабочего сплава того же состава.

Другими словами, МКП, также как и лигатуры являются модификаторами.

Основная задача – получение микрокристаллического строения переплава.

Основные способы: перегревы расплавов и высокие скорости охлаждения при кристаллизации, твердофазные обработки (деформация, термообработка и др.), комбинированные способы.

Рассмотрим примеры.

Пример 1. Влияние гранулирования на структуру переплавов АК6М2 и АК12М2 (рис. 46).

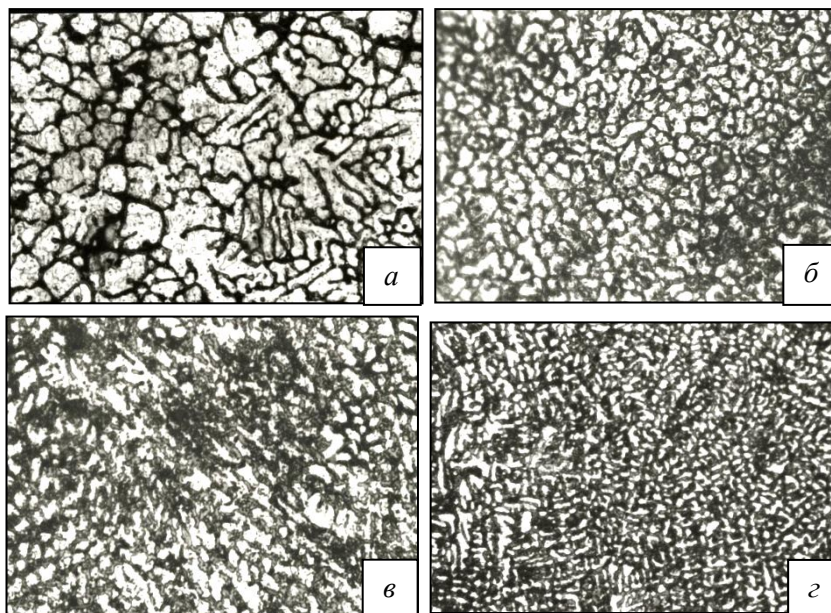


Рис. 46. Микроструктура гранулированного МКП ($\times 1000$):

а, б – АК6М2; *в, г* – АК12М2; *а, в* – $\varnothing 1,0 - 1,6$ мм; *б, г* – $0,4 - 0,6$ мм

Пример 2. Влияние ускоренного охлаждения на структуру переплава стали 45Л (рис. 47).

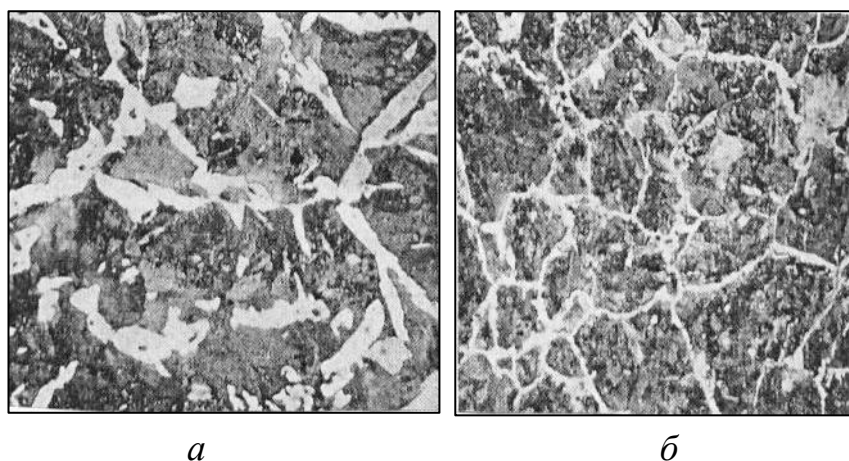


Рис. 47. Микроструктура переплава стали 45Л:

а – кристаллизация в песчаной форме ($v_{\text{охл}} \sim 2$ °C/c);

б – кристаллизация в медной водоохлаждаемой форме ($v_{\text{охл}} \sim 350$ °C/c)

Комплексные переплавы с добавками элементов-модификаторов (КМКП). Идея – в какой-либо сплав (переплав) ввести малые количества элементов, обладающих модифицирующим действием.

Рассмотрим примеры.

Пример 1. Применение комбинированной обработки (ЖФО + диспергирование). Из ВСП (элементы литниковых систем) готовили расплав АК6М2, перегревали до 900 °С и вводили нужный состав смеси порошков Al, Ti, и В. После завершения СВС-реакции снимали шлак, перемешивали и заливали в вафельную чугунную изложницу (толщина чушек 15-20 мм).

Получили шихтовый переплав: основа – АК6М2, содержание Ti (~4,5 %) и В (~0,8 %).

Комплексный модификатор обладает сложным фазовым составом и высоким модифицирующим эффектом.

Пример 2. В расплав АК6М2, полученный из ВСП, при 1200-1300 °С вводили 2 % губчатого титана. Заливку проводили в валковый кристаллизатор. Таким образом осуществляли комбинированный способ: ЖФО + кристаллизационная обработка.

В микроструктуре комплексного модификатора (АК6М2+2 %Ti) получали: измельченные дендриты α -Al и $S_{эвт}$, алюминиды титана мелкоигольчатой морфологии в большом количестве.

Эти и десятки других примеров показывают, что применение специальных способов обработки ШМ позволяют измельчать микроструктуру цветных и черных сплавов с высоким уровнем дисперсности фаз.

В Центре литейных технологий СамГТУ разработаны десятки видов микрокристаллических лигатур и переплавов, полученных специальными способами.

5.1.2. КРИТЕРИИ КАЧЕСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ

В мировой практике обработки сплавов наиболее широкое применение находят металлические модификаторы I рода – модифицирующие лигатуры.

Однако выбор эффективных модификаторов для разных сплавов – сложная и, зачастую, противоречивая задача.

Большой вклад в разработку модифицирующих лигатур для цветных (алюминиевые, магниевые) сплавов внесли Мальцев М.В., Напалков В.И., Тарарышкин В.И. и др. [92, 93]. В последние годы такие разработки проведены Самарской школой литейщиков (Никитин В.И., Никитин К.В., Тимошкин И.Ю., Кривопапов Д.С.).

Разработке модификаторов для чугунов посвящены новые работы Болдырева Д.А., Панова А.Г.

В литейном производстве лигатуры занимают значительную долю в объеме ШМ – до 50 % (в зависимости от химсостава сплавов).

К модифицирующим лигатурам предъявляют следующие требования (по Напалкову В.И.):

1. Иметь наименьший размер интерметаллидов и большое количество их в единице объема лигатуры.
2. Иметь низкое содержание водорода (не более чем в 2 раза в сравнении с рабочим расплавом).
3. Иметь низкое содержание вредных металлических примесей.
4. Отсутствие крупных оксидных включений.

Работы группы московских специалистов по технологиям получения алюминиевых лигатур привели к созданию в 2010 г. первого в России ГОСТа [93]. Выход этого ГОСТа является крайне важным событием для алюминиевой промышленности.

ГОСТ предусматривает следующие основные положения и требования:

- марки, химический состав лигатур;
- вид лигатур (чушки, прутки, чешуйки, куски);
- размер вафельных пластин;
- чистота поверхности вафельных пластин;
- контроль лигатур по химическому составу от каждой плавки;
- качество поверхности лигатур проверяют внешним осмотром;
- гарантийный срок хранения – 10 лет со дня изготовления (хранение в сухих помещениях).

Однако анализ содержания данного ГОСТ показывает, что в нем не учтены многие результаты работы других литейных школ России [94]:

- отсутствует какая-либо классификация лигатур;
- отсутствует информация о способах получения;
- не учитываются размеры, число и морфология интерметаллидов.

Следовательно, необходимо продолжить работы по определению объективных критериев качества, в первую очередь, модифицирующих лигатур и корректировке данного ГОСТа.

В 80-е годы на авиационном заводе (г. Самара) был разработан эталон качества четверной вафельной лигатуры Al-Cu-Mn-Ti (разработчик Гарин А.Д.). В эти же годы были предложены эталоны модифицирующих лигатур Al-Ti и Al-Zr (разработчики Никитин В.И., Кандалова Е.Г.). В этих эталонах предусматривался контроль интерметаллидных фаз по их размерам.

С середины 90-х годов в Самаре проведены системные работы по оценке характеристик МКЛ и МКП (работы Кандаловой Е.Г., Никитина К.В.).

Основное внимание с позиции ЯСН уделяли главному критерию мелкокристаллических модификаторов – параметрам интерметаллидам (ИМ).

Применяли количественный метод оценки качества лигатур на базе компьютерных программ [95, 96], а в дальнейшем – с применением комплекса SIAMS 700.

Анализ результатов многих работ позволяет выделить основные критерии качества МКМ [2, 95, 96 и др.].

1. Химический состав является первой и необходимой стадией оценки ее качества.

Содержание основных компонентов должно соответствовать заданному составу в разных частях (объемах) МКМ.

Однако жесткие требования к составу лигатурных модификаторов в России (и в мире) до сих пор не сформулированы. Химический состав контролируется только поплавно.

Известно, что при литье чушковых алюминиевых лигатур содержание основных компонентов (Ti, Zr, V и др.) по толщине чушек изменяется до 10 раз (тема 3.1, пп. 3.1.1).

Пример. Изменение содержания Sc в кокильной лигатуре марки AlSc2 [98]: в верхней части в 1,4 раза меньше, чем в нижней части (рис. 48). Это отражается и на структуре лигатуры (почему?).

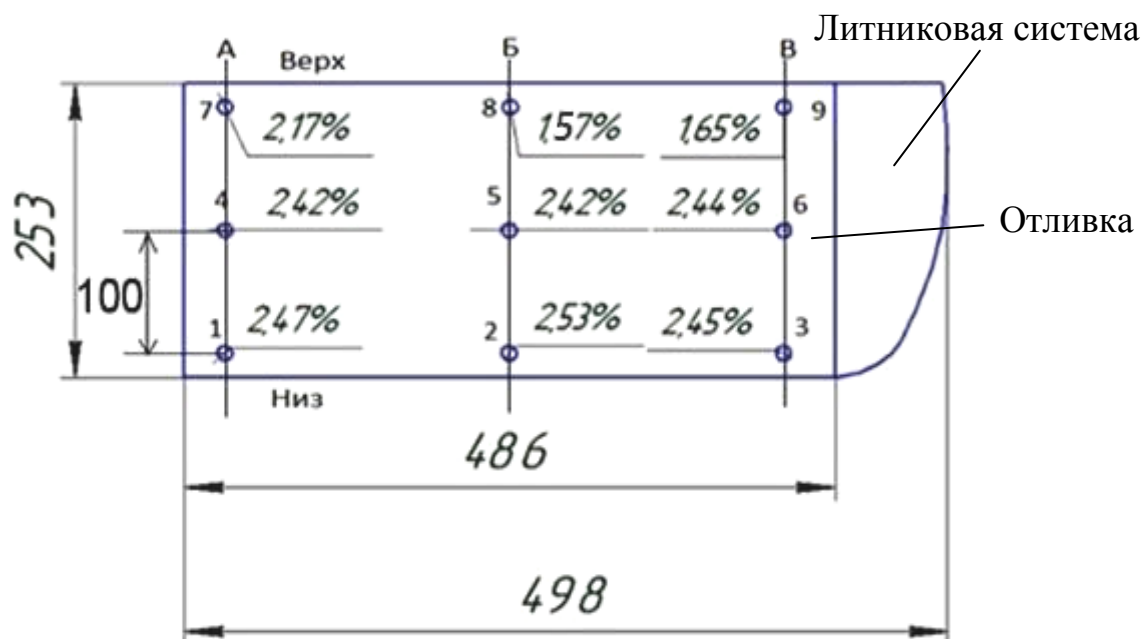


Рис. 48. Изменение содержания Sc по высоте кокильной лигатуры AlSc2

Химическая неоднородность лигатур, получаемых традиционными способами, сопровождается ярко выраженной структурной микрон неоднородностью: размеры и количество ИМ могут различаться в десятки раз.

Сильное влияние на качество лигатур оказывают примеси. Например, ПАВ (Mg, Na и др.) уменьшают размеры ИМ; Cu, Si, Zn – ухудшают эффективность ИМ в алюминиевых лигатурах.

2. **Макроструктура** проводится по излому и является традиционным и визуальным экспресс-критерием их качества.

К излому предъявляются:

чистота (отсутствие неметаллических включений, пористости);
 однородность макрозерен (отсутствие скоплений ИМ).

Для оценки макроструктуры массивных лигатур (чушек, пластин толщиной до 2-3 мм) необходимо разрабатывать и применять эталоны лигатур.

3. **Микроструктура** является наиболее важной и объективной характеристикой качества.

Включает следующие параметры:

- фазовый состав;
- количество и размеры ИМ;
- морфология и однородность распределения ИМ.

Фазовый состав включает контроль зародышеобразующих фаз (ИМ), с определенным типом кристаллической решетки и стехиометрией (например, TiAl_3 , ZrAl_3 , TiB_2 и др.) [2, 98, 99]. В настоящее время на практике к фазовому составу лигатур особых требований не предъявляют.

В целом, наследственное влияние фазового состава лигатур и переплавов требует дальнейших исследований.

Количество и размеры ИМ являются наиболее важными и сложными критериями.

Требования к этим критериям еще недостаточно определены, и специалисты формулируют их весьма упрощенно:

должно быть как можно больше ИМ с наименьшими размерами.

- Сколько должно быть ИМ в единице объема модификатора?
- Какие размеры должны иметь ИМ в разных по химическому составу модификаторах?
- В реальных условиях на эти вопросы практически не обращают внимания и не проводят количественных определений.

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. Не все ИМ, вносимые лигатурами, могут являться потенциальными зародышами (ц.к.).

В лигатуре AlTi5B1 – только ~10 % частиц TiAl_3 являются активными ц.к.; лишь 1,25 % частиц, вносимых лигатурой ($8 \cdot 10^4$ частиц в 1 мм^3 расплава), являются активированными.

Проанализируем, куда «исчезают» остальные частицы (львиная доля):

- растворяются в расплаве (их размеры были меньше критических) и упрочняют матрицу (это есть микролегирование);
- захватываются растущими дендритами и остаются внутри зерен (выступают в роли композитных частиц и не являются ц.к.);
- оттесняются растущими кристаллами к междендритным границам (их размеры $\gg$ критических, т.е. крупные ИМ и не являются ц.к.).

Пример 2. Выбор оптимального размера ИМ.

Многие считают, что хороший модификатор должен иметь размер частиц < 1 мкм.

Однако на практике это требование не всегда выполнимо, а по теории – точно не обосновано.

В работе [100] показано, что время нахождения в расплаве частиц $TiAl_3$ размерами 0,01-3,5 мкм не должно превышать 120 с (это очень малое время!).

Оптимальный размер частиц ИМ зависит от многих требований, предъявляемых к технологии приготовления расплава и литья, к структуре и свойствам литого изделия, типу и емкости плавильной печи, температурно-временным режимам, массе слитка и отливки и др.

Рекомендуемые размеры ИМ, оказывающие высокие эффекты колеблются в широком интервале – от нескольких единиц до 20-30 мкм.

Морфология ИМ – также является важным критерием. Согласно многим данным [2, 98, 99, 100, 101 и др.] наиболее благоприятный тип морфологии ИМ – кубический (блочный, округлый). На практике в чушковых лигатурах присутствуют две-три и более различных форм ИМ.

4. *Алкан-тест* разработан американской компанией. Весьма перспективен и является завершающим и основным критерием. Чаще применяется при литье слитков. По структурной пробе определяют число макрозерен при вводе одинакового количества разных модификаторов.

Поскольку в реальных модификаторах микроструктура чаще всего является смешанной (т.е. имеются разные виды ИМ), то вышеуказанные процессы протекают по стадиям и (или) одновременно. Поэтому модификаторы с крупными частицами не могут быть эффективными.

В качестве примера рассмотрим критерии качества модифицирующих лигатур типа AlTi и AlTiB (табл. 16).

Таблица 16

**Критерии качества центробежной лигатуры AlTi
и СВС-лигатуры AlTiB [2]**

Критерии качества	Al+Ti (АТ)	Al+Ti+B (АТБ)
<i>Химический состав</i>		
Равномерность содержания основных компонентов по высоте чушки, δ^*	0,06	0,06
Регламентация примесей	Fe и Si не более 0,3 %	
Заданное содержание основных элементов	3-6 %Ti	5 %Ti, 1 %B
<i>Фазовый состав</i>		
Наличие фаз	TiAl ₃	TiAl ₃ , TiB ₂
Содержание титана в твердом растворе, %	1,3-3,0 Ti	2,0-2,3 Ti
<i>Макроструктура</i>		
Отсутствие нмВ	Шлаковых включений и оксидных плен нет Излом однородный Излом плотный	
Однородность		
Отсутствие пористости		
<i>Микроструктура</i>		
Число частиц, шт/см ² (TiAl ₃)	(1-2)·10 ⁵	(4-8)·10 ⁴
Размеры частиц, мкм (TiAl ₃)	15-30	5-10
Максимальный размер, мкм	100	25-40
Однородность распределения частиц по размерам, δ (TiAl ₃)	0,18-0,20	0,14-0,15
Морфология частиц (TiAl ₃)	Пластинчатые, блочные	Блочные, хлопьевидные
Удельная поверхность, мм ² /мм ³ (TiAl ₃)	60,0-85,0	60,0-72,0

* δ – коэффициент вариации химсостава.

Подобные критерии пригодны и при оценке микрокристаллических переплавов (МКП, КМКП).

На рис. 49 приведена микроструктура шихтового сплава АК9М2, обработанного разными специальными способами. Способы обработки шихтового сплава (см. рис. 49, б, г) существенно изменили микроструктуру переплавов: средний размер основной фазы (α_{Al}) и ее удельная поверхность изменились в сравнении с чушковым переплавом в два раза.

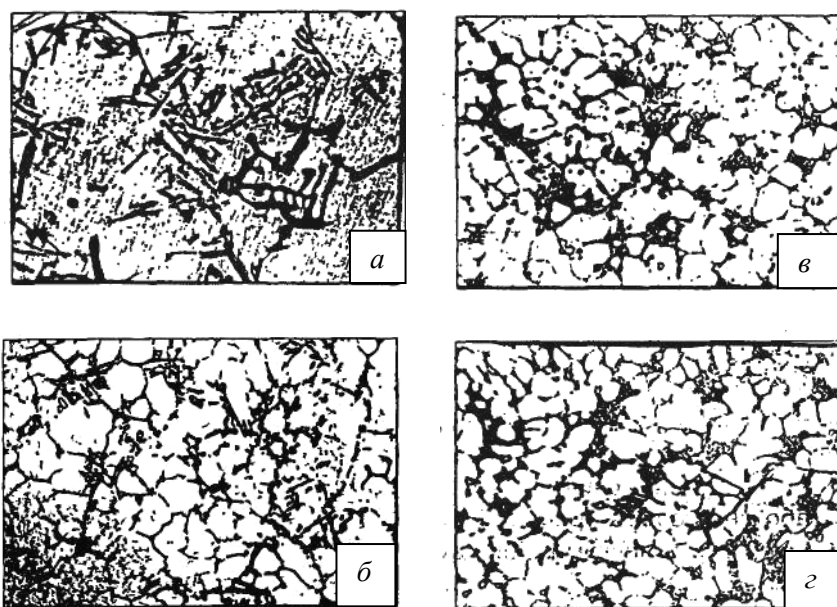


Рис. 49. Микроструктура литого шихтового сплава АК9М2, $\times 200$:

- а* – чушковый переплав (традиционный способ);
б – кристаллизация в центробежном кокиле, толщина заготовки 3-3,5 мм (Ц-кристаллизация); *в* – жидкофазная обработка расплава (тройной флюс + Ц-кристаллизация); *г* – ЖФО (обработка флюсом и лигатурой AlTi) + Ц-кристаллизация

Задание к самостоятельной работе (пп. 5.1.1 и 5.1.2)

Привести дополнительную информацию:

влияние специальных способов обработки (получения) на строение модификаторов для модифицирования цветных (на основе Al, Mg, Cu) и черных (чугуны, стали) сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (пп. 5.1.1, 5.1.2)

Для получения модификаторов широкое применение находят специальные способы их получения. Для оценки их эффективности применяют различные критерии. В настоящее время существующие требования к металлическим модификаторам не являются общепринятыми. Опыт работы самарских литейщиков позволяет, во-первых, классифицировать МКМ и, во-вторых, применить более современные критерии оценки их качества. Наиболее эффективным МКМ является тот, в котором находится максимальное число ИМ блочной морфологии с размерами до 30 мкм.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое модифицирование литых сплавов?
2. Назовите ученых, создавших научные основы модифицирования сплавов.
3. Назовите 3 рода модифицирования.
4. Укажите основные требования к металлическим модификаторам.
5. Укажите 3 класса микрокристаллических модификаторов (МКМ).
6. Назовите основные способы получения микрокристаллических лигатур (МКЛ).
7. Укажите пример получения эффективного МКЛ.
8. Укажите пример получения эффективного МКП.
9. Требования к модифицирующим лигатурам (по Напалкову В.И.).
10. Что учитывает ГОСТ Р 53777-2010?
11. Кто и когда в Самаре впервые разработал эталоны качества алюминиевых лигатур?
12. В чем особенности оценки химического состава и макроструктуры лигатур?
13. Какие параметры учитываются при оценке микроструктуры лигатур?
14. Укажите оптимальные размеры ИМ в алюминиевых лигатурах.

5.1.3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПЛАВОВ ДОБАВКАМИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ (МКМ)

Повторим контрольные вопросы (пп. 5.1.1, 5.1.2).

Рассмотрим результаты самостоятельной работы.

В мире выполняется огромное число научных и прикладных работ по модифицированию различных сплавов.

В последние годы на эту тему выполнены и выполняются кандидатские и докторские диссертации в различных научных школах России:

– кандидатские работы Тимошкина И.Ю., Филипповой И.А., Кривопалова Д.С.;

– докторские работы Болдырева Д.А., Деева В.Б., Никитина К.В., Прудникова А.Н., Панова А.Г.

В Интернете имеются авторефераты данных диссертаций и многие статьи.

В данной лекции основное внимание уделяется работам самарских литейщиков, посвященных модифицированию алюминия и его сплавов.

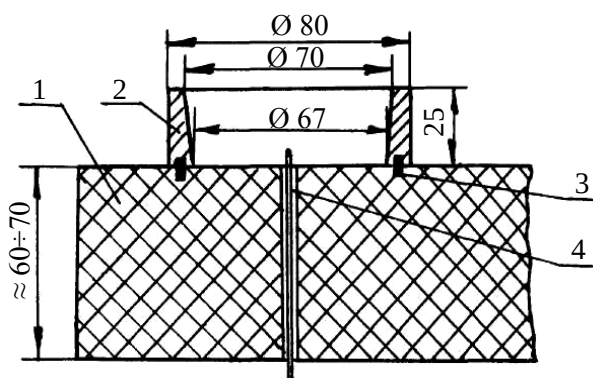


Рис. 50. Структурная проба для оценки качества модифицирующей способности лигатур:

- 1 – основание; 2 – кольцо;
3 – фиксаторы; 4 – термопара

Модифицирование алюминия. Эффективность МКЛ наиболее наглядно проявляется при модифицировании алюминия повышенной чистоты (А85, А99). Качество модифицирования оценивают по следующим параметрам.

1. По горизонтальным макрошлифам структурной пробы (типа Алкан-тест) с травлением поверхности без механической обработки (рис. 50).

2. По вертикальным макрошлифам проба после механической обработки и травления (традиционный способ).

Рассмотрим примеры.

Пример 1. Влияние МКЛ типа AlTi и AlTiB на макроструктуру алюминия А85.

На рис. 51 показано изменение макроструктуры А85 в зависимости от состава и структуры лигатур.

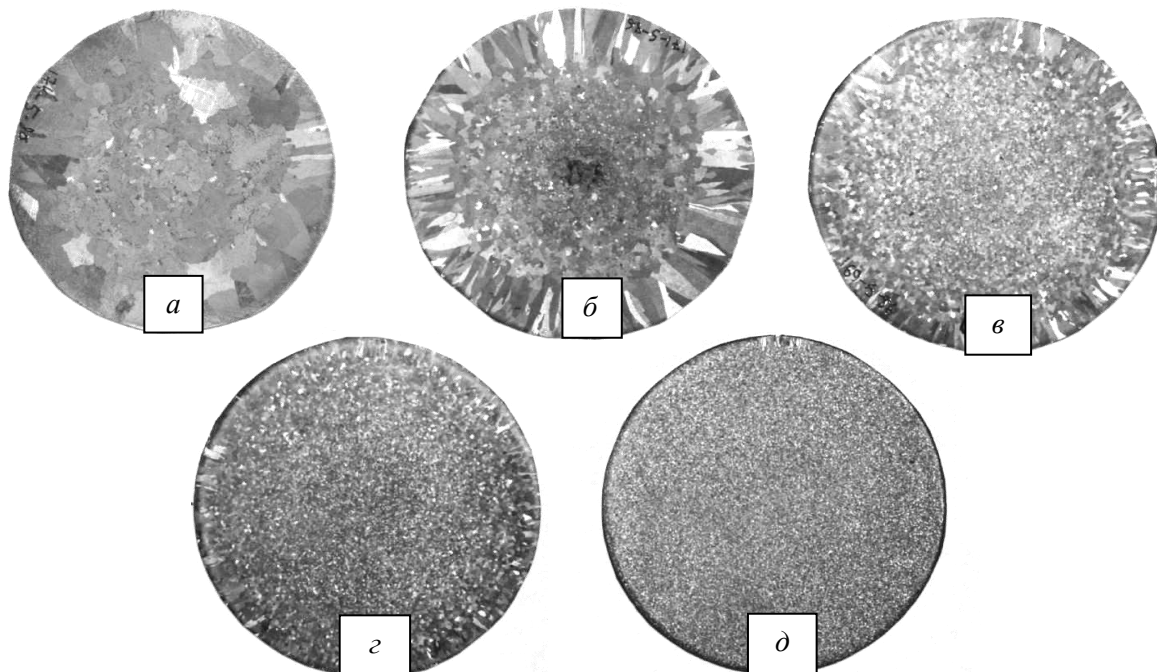


Рис. 51. Макроструктура алюминия А85 (уменьшено в 2,3 раза):
а – немодифицированный; *б* – модифицирование лигатурой AlTi (масса 15 кг, размер макрозерна $\bar{a} \approx 750$ мкм); *в, г* – центробежная и гранульная лигатура AlTi ($\bar{a} \approx 40-50$ мкм); *д* – чушковая лигатура AlTiB (масса 4 кг, блочная морфология, $\bar{a} \approx 13$ мкм)

Количество внесенного Ti во всех вариантах $\sim 0,03$ %.

Имеется место *яркая* наследственная связь между структурой лигатуры и макростроением алюминия:

– чем меньше размеры и больше число ИМ в лигатуре, тем меньшие размеры и большее число макрозерен в алюминии.

При модифицировании чушковой лигатуры AlTi (расчет на 0,03 %Ti) число макрозерен ~ 50 , а при Ц-лигатуре ~ 150 шт. (т.е в 3 раза больше). Объем плотного металла при этом увеличивался с 63 до 80 %.

Пример 2. Влияние гранульных лигатур, содержащих по 4-5 % ПМ (Ti, Zr, V, Mo), на структуру А85 (рис. 52).

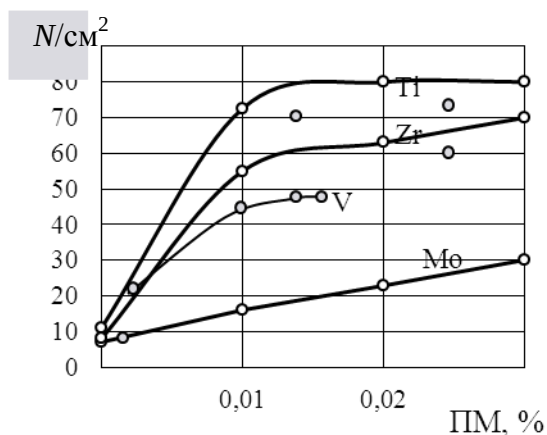


Рис. 52. Влияние гранульных лигатур на макроструктуру алюминия А85

Лигатуры вводили из расчета 0,01-0,03 % ПМ [65]. Применяли только гранулы Ø3 мм. Модифицированный расплав заливали в керамическую подогретую форму ($v_{\text{охл}} < 1 \text{ } ^\circ\text{C/с}$).

Эти результаты демонстрируют следующее:

- максимальное измельчение достигается при малых концентрациях ПМ ($\sim 0,01 \text{ } \%$);
- действие ПМ хорошо согласуется с электронной теорией Ламихова-Самсонова (модифицирующая способность повышается от Мо к Ti. Почему?);
- расход гранульных лигатур следует уменьшать до 0,3-0,5 % от массы плавки.

Пример 3. Влияние МКЛ типа AlTi разных производителей на макростроение алюминия А85 (рис. 53) [1].

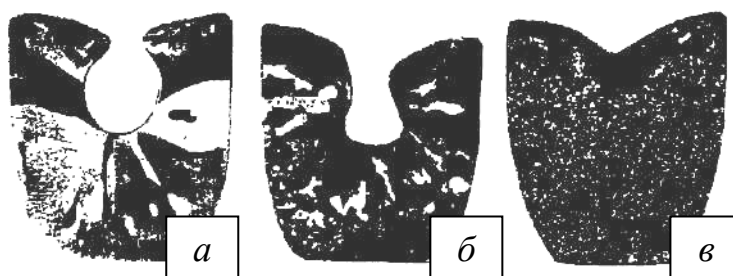


Рис. 53. Макроструктура алюминия А85:

- а* – не модифицированный алюминий; *б* – модифицирование чушковой лигатурой AlTi (завод «Прогресс»; добавка 0,1 %Ti);
в – СВС-лигатура (СамГТУ, прутки Ø7 мм; 0,05 %Ti)

- Что следует из этого яркого примера?
- Действие СВС-лигатуры AlTi практически равно действию лигатуры AlTiB (сравнить с рис. 51, д).
- При модифицировании МКЛ достигается минимальный объем усадочной раковины и максимальный выход годного металла (>95 %).

Модифицирование алюминиевых сплавов. Все алюминиевые сплавы, как правило, подвергаются модифицированию.

Силумины (1 и 2 группы, ГОСТ 1583-93).

Открытие эффекта модифицирования силуминов солями натрия (Пакс А., 1920 г.) явилось мощным толчком к их широкому применению в промышленности. Однако флюсовые модификаторы обладают многими известными недостатками (какими?).

Наиболее перспективными модификаторами для до- и эвтектических составов является стронций (Sr), который вводится солями и лигатурами [102-104].

Наиболее подробно влияние Sr изучали таджикские и белорусские литейщики [102, 103].

Пример 1. Влияние вида и структуры лигатуры Al+Sr на измельчение структуры эвтектического сплава АК12оч (рис. 54).

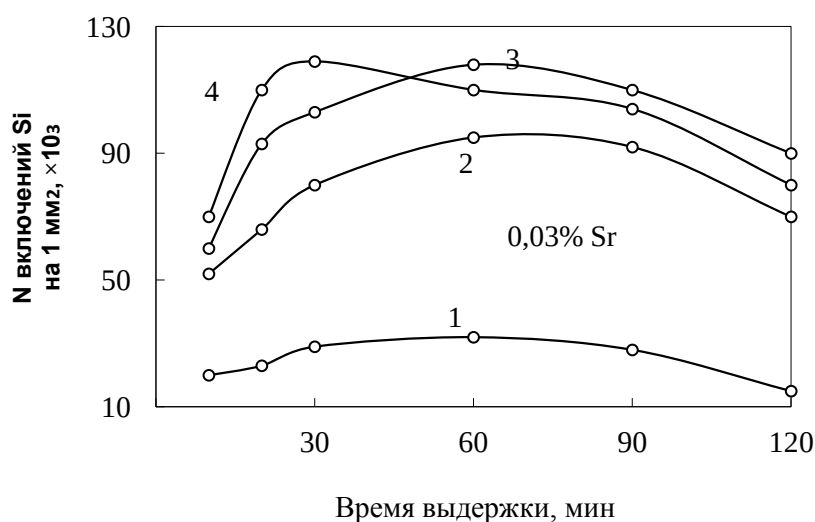


Рис. 54. Влияние вида лигатуры AlSr и выдержки расплава на структуру сплава АК12оч:

- 1 – чушковая лигатура Al+30 %Sr (Таджикистан); 2 – переплавка, расшихтовка (Al+10 %Sr) и заливка в изложницу); 3 – заливка в кокиль (Al+10 %Sr) пластины 5 мм; 4 – заливка в валки (Al+10 %Sr) ленты 1-2 мм

Основные выводы по результатам белорусских литейщиков [103]:

– полностью подтверждается эффективность применения лигатур, полученных специальными способами (№№ 3, 4);

– в МКЛ № 4 алюминиды Sr в 35-40 раз мельче, чем в чушковой лигатуре Al+10 %Sr (№ 2) и в 100 раз мельче, чем в лигатуре Al+30 %Sr (№ 1);

– максимальная измельченность кристаллов Si_3 достигается при вводе лигатур 3 и 4, а эффект модифицирования устойчиво сохраняется в течение 90 мин.

Пример 2. Влияние структуры лигатуры AlSr10 на механические свойства бинарного силумина Al+9 %Si (рис. 55) [104].

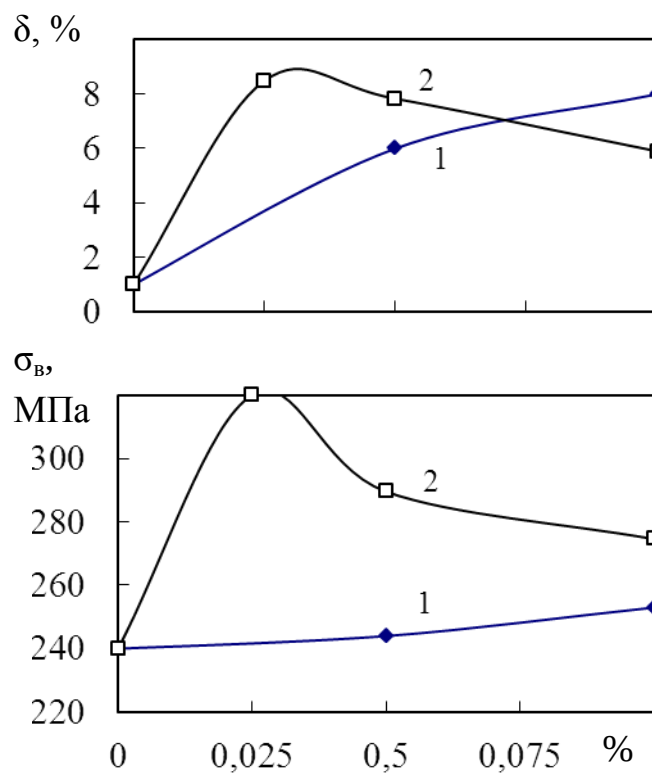


Рис. 55. Механические свойства литого сплава Al+9 %Si после модифицирования:

1 – чушковая лигатура; 2 – МКЛ (перегрев + кристаллизация в ВК)

Максимальные δ % и σ_v достигаются при малых добавках (0,025 % Sr) МКЛ (кривая 2). Это объясняется резким измельчением

α_{Al} (с 84 до 46 мкм) и $Si_{эвт.}$. Применение МКЛ ощутимо повышает жидкотекучесть сплава (заполняемость по пробе Белова-Гусевой).

В литературе имеется большое число публикаций по модифицированию марочных силуминов добавками различными видами МКЛ.

Алюминиевые сплавы (группы 3 и 4, ГОСТ 1583-93).

Известно влияние различных видов МКЛ на свойства сплавов систем Al-Cu (гр. 3) и Al-Mg (гр. 4).

Пример 1. Влияние вида лигатуры AlTi5 на свойства сплава AM4,5Кд при литье в песчаные формы (табл. 17).

Таблица 17

Вид лигатуры	Механические свойства (Т5)		Литейные свойства	
	σ_b , МПа	δ , %	жидкотекучесть (λ), мм	линейная усадка, %
Чушковая	413	7,5	240	1,28
Центробежная	432	11,0	280	1,23

При одинаковой добавке титана свойства сплава заметно улучшались при использовании центробежной лигатуры:

для $\sigma_b - K_H = 1,05$; для $\delta - K_H = 1,5$; для $\lambda - K_H = 1,17$.

Пример 2. Влияние лигатур AlTi и AlZr на литейные свойства AMгблч (табл. 18).

По малой пробе Нехендзи-Купцова определяли: жидкотекучесть (λ), линейную усадку (ϵ_t), ширину трещин (Δl), остаточные напряжения (F).

Таблица 18

Вид лигатуры	Параметры модифицирования				Литейные свойства			
	Ti, %	Zr, %	(Ti+Zr), %	Ti/Zr	λ , мм	ϵ_t , %	Δl , мм	F , Н/мм
Чушковая	0,06	0,08	0,14	0,75	362	1,39	0,80	0,6
	0,13	0,13	0,26	1,0	343	1,37	0,75	0,9
КД-лигатура	0,07	0,07	0,14	1,0	389	1,22	0,35	1,4
	0,10	0,08	0,18	1,25	376	1,26	0,50	1,8

– Что следует из табл. 18?

1. Применение КД-лигатур улучшает *все* литейные свойства: повышение λ на 7,5 %; снижение ε_r на 12 %; уменьшение Δl в 2 раза; уменьшение объема усадочной раковины на 20-25 %; увеличение остаточных сжимающих напряжений в поверхностном слое в 2-3 раза.

2. Улучшение литейных свойств при вводе КД-лигатур достигается при меньших добавках Ti и Zr в 1,5 раза (дальнейшие работы показывают, что расход модифицирующих элементов может быть уменьшен в 2-10 раз).

Механические свойства сплава АМгблч после модифицирования малыми добавками КД-лигатур AlTi и AlZr также ощутимо улучшаются:

- σ_b повышается с 290 до 310 МПа;
- δ повышается с 23 до 28 %.

Пример 3. Влияние МКЛ AlSc2 на макроструктуру магналия типа АМг6 (рис. 56). Видно, что модифицирование малыми добавками Sc способствует резкому измельчению (> чем в 2 раза) макрозерен. Подобные результаты получены при модифицировании магналиев АМг4,5 и АМг5.

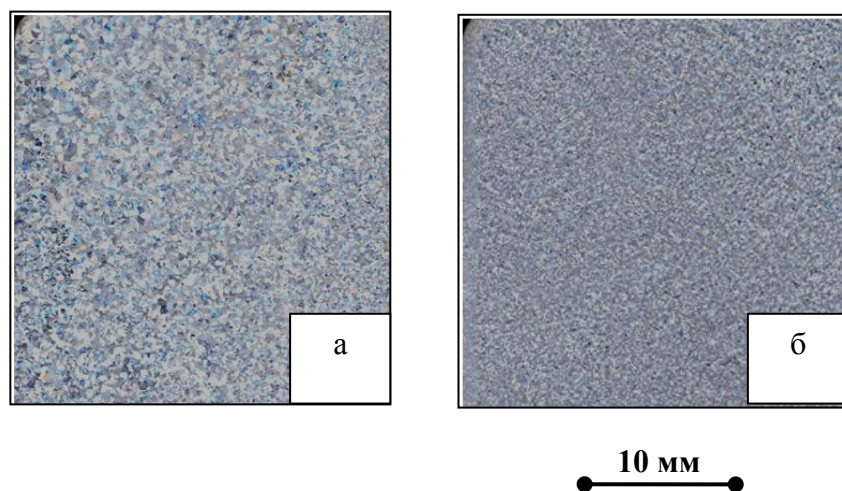


Рис. 56. Макроструктура опытного слитка сплава АМг6:
а – без модифицирования; б – после модифицирования 0,02 %Sc

– Что позволяют достигать эти работы?

– Получать улучшенные свойства сплавов при меньших расходах дефицитных модифицирующих элементов (Sr, Sc, Ti, Zr и др.).

Модифицирование сплавов добавками микрокристаллических переплавов (МКП).

– Что такое МКП (II класс МКМ)?

– Это сплав идентичный (равный) химическому составу предварительному или рабочему сплаву, полученный специальными способами (кристаллизация с высокими $v_{\text{охл}}$).

Модифицирование добавками мелко- и микрокристаллических переплавов проводили первоначально в Красноярской школе литейщиков (70-е годы), а затем в Самарской школе литейщиков (с 80-х годов).

Обобщенная диаграмма по применению МКП за период 1970-2010 гг. приведена на рис. 57.

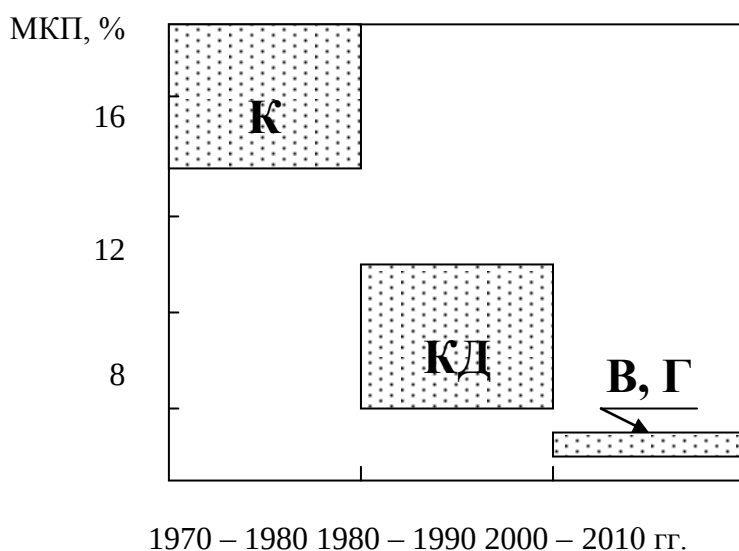


Рис. 57. Тенденция уменьшения количества МКП при модифицировании алюминиевых сплавов:

К, КД, В, Г – кристаллизация переплавов в кокиле ($v_{\text{охл}} \sim 10\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C/с}$),
под давлением ($v_{\text{охл}} \sim 200\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C/с}$), в валках ($v_{\text{охл}} \sim 10^3\text{ }^{\circ}\text{C/с}$)
и гранулированием ($v_{\text{охл}} \geq 10^4\text{ }^{\circ}\text{C/с}$) соответственно

– Что следует из этой диаграммы?

– Применение высокоскоростных способов кристаллизации переплавов позволяет сократить их расход с $\sim 15\text{-}20\%$ до $0,5\text{-}1\%$. При этом достигается высокая модифицируемость сплавов:

– измельчается микроструктура (рис. 58);

– повышаются механические свойства на $20\text{-}30\%$;

– повышается скорость охлаждения сплавов (рис. 59) и уменьшается объем усадочных раковин (рис. 60).

Пример 1. Влияние МКП на микроструктуру литого сплава А356.2

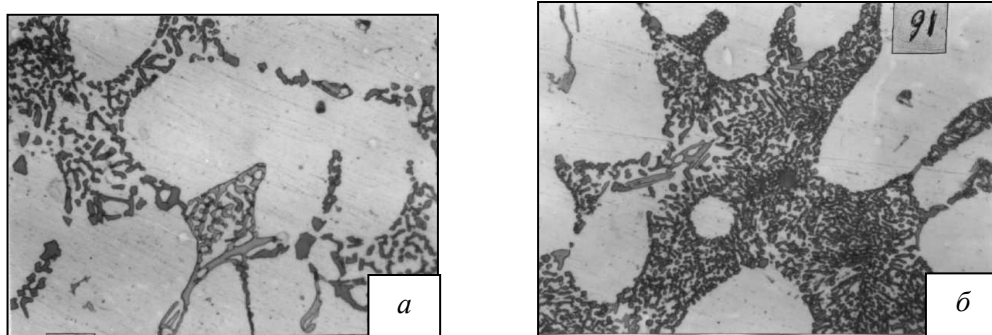


Рис. 58. Микроструктура сплава А356.2 ($\times 100$):
а – 100 % чушковый сплав; б – добавка 0,5 % гранулированного МКП

Пример 2. Влияние гранулированного переплава на параметры охлаждения сплава АК12М2 (см. рис. 59).

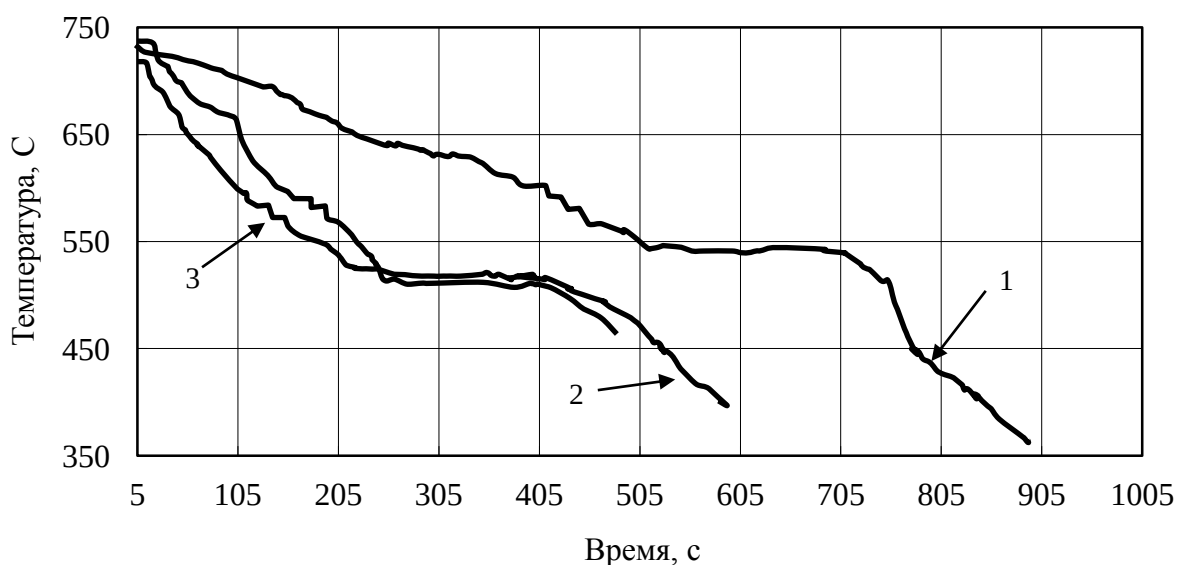


Рис. 59. Кривые охлаждения сплава АК12М2 (графитовая форма):
1 – без добавок; 2 и 3 – добавки 0,33 % гранулированного МКП

Пример 3. Влияние МКП на усадочную раковину сплава АК12М2 (см. рис. 60).

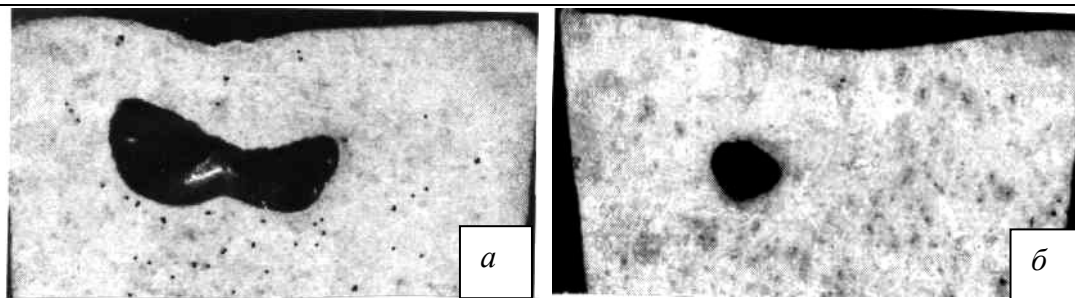


Рис. 60. Макроструктура ($\times 1$) опытных отливок (затвердевание в графитовой форме):
 а – без добавок; б – добавка 0,33 % гранулированного МКП

Таким образом, применение МКП с дисперсными параметрами фаз способствует улучшению комплекса физико-механических и технологических свойств алюминиевых сплавов.

Комплексное модифицирование алюминиевых сплавов. В первых работах в 70-е годы XX в. доказали следующее: применение в шихте многократных переплавов или отходов кокильного литья вызывает ощутимое измельчение структуры отливок при сокращенном расходе традиционных флюсовых модификаторов [1].

Пример 1. Влияние кокильных отходов и количества флюсового модификатора (ФМ) на прочностные свойства сплава АК9ч (Т6) (рис. 61).

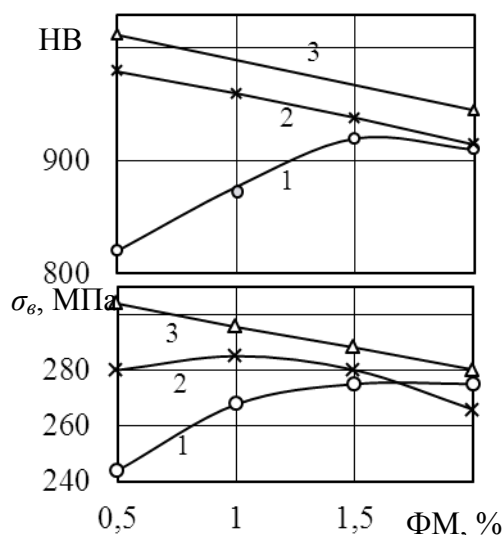


Рис. 61. Влияние состава шихты и ФМ на HV и σ_b сплава АК9ч: 1 – 100 % свежих ПШМ; 2 – добавки 50 % кокильных отходов; 3 – 100 % кокильных отходов

– Что следует из этого рисунка?

1. Наиболее ярко наследственное влияние структуры кокильных отходов проявляется при 0,5 % ФМ (т.е. минимальный расход ФМ; по технологии – до 2 % ФМ): для $\sigma_b - K_H = 1,27$; для НВ – $K_H = 1,12$.

2. При модифицировании по принятым технологиям прочностные свойства сближаются, т.е. происходит (что?) – перемодифицирование.

Более ярко эти закономерности проявляются при использовании переплавов, закристаллизованных с высокими $v_{охл}$ [1, 2].

Пример 2. Влияние КД-переплава и ФМ на микроструктуру и механические свойства сплава АК9ч (рис. 62).

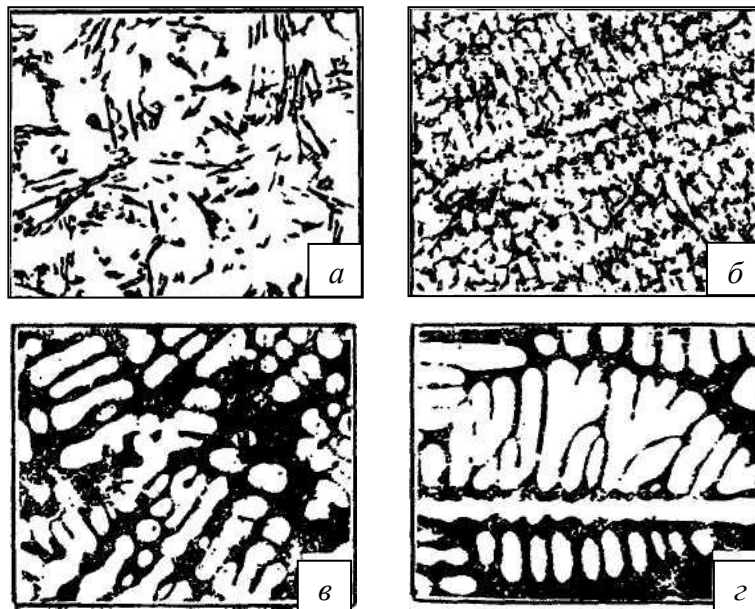


Рис. 62. Влияние количества МКП и ФМ на модифицируемость сплава АК9ч (Т6): а – без модифицирования; б – добавка 6 % КД-переплава; в – добавки 6 % КД-переплава и 0,5 %ФМ; з – добавки 6 % КД-переплава и 1 %ФМ

Видно следующее:

- добавка только 6 % МКП резко измельчает α_{Al} ;
- комплексное применение 3 % МКП и 0,5 % ФМ приводит к образованию *отлично* модифицированной структуры;
- применение повышенного количества МКП и ФМ приводит к перемодифицированию.

Комплексное оптимальное модифицирование силумина приводит к резкому изменению физико-механических свойств:

- σ_B повышается с 250 до 280 МПа;
- δ повышается с 3,5 до 7,5 %;
- переохлаждение ΔT_{max} уменьшается с 9 до 6 %;
- электропроводность повышается с 15 до 18 МСм/м;
- в 1,5-2 раза уменьшаются размеры дендритов α_{Al} и макрозерен.

В работе [105] показано комплексное влияние различных видов МКП в сочетании с рафинированием и дегазацией на литейные и механические свойства силуминов – АК6М2, АК9М2, АК12М2,5Н2,5 и А.356.2.

5.1.4. МЕХАНИЗМ ГЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

Механизм модифицирующего влияния добавками МКМ объясняется на основе теоретических представлений Попеля П.С., Гаврилина И.В. и Никитина В.И. о метастабильном коллоидном и вакансионно-кластерном состояниях металлических расплавов [1, 2].

Согласно третьей и четвертой закономерностей (см. тему 2.2, пп. 2.2.2) реальные расплавы при длительной выдержке представляют собой дисперсионную среду с взвесью мелкодисперсных частиц (гены²⁷).

Такое состояние расплава может находиться в широком интервале температур (сотни градусов над T_L) и времени (многие часы).

Выполненные расчеты (см. тему 2.1, пп. 2.2.1) показывают, что размеры ЭСР в реальных условиях существования алюминиевых расплавов изменяются в широком интервале (от 5 до 100 нм и более).

Представим, что размеры ЭСР приближаются к зародышу с критическим размером.

В таком случае при понижении температуры эти частицы могут (должны) стать затравками (зародышами) гетерогенной кристаллизации.

²⁷ Ген(ы) (*греч. genos – род, происхождение*) – химико-структурные единицы (элементы структуры), несущие набор наследственной информации от ШМ через жидкую фазу к литым изделиям

В жидких силуминах доминирующими ЭСР являются частицы кремния и частицы, обогащенные кремнием.

В жидких чугунах – форма и размеры графитных частиц, унаследованных от чушкового чугуна.

В качестве примера оценка критического радиуса ($r_{кр}$) унаследованного зародыша кремния в жидком алюминии проведена по известной формуле Скрипова В.П. [106]:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma T_0 v}{L\Delta T}, \quad (13)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе зародыша; T_0 – равновесная температура перехода (кристаллизации); v – удельный объем кристалла; L – скрытая теплота перехода; ΔT – переохлаждение жидкой фазы.

Используя справочные и экспериментальные данные, получаем

$$r_{кр} \approx \frac{2 \cdot 0,68 \cdot 843}{2,4 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 1,6 \cdot 10^6} \approx 500 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 50 \text{ нм}.$$

Учитывая весьма приближенный характер данного расчета, все-таки можно заключить, что $r_{кр}$ оказался близким к радиусам дисперсных частиц Si в расплавах из крупнокристаллической шихты (см. тему 2.2, пп. 2.2.1).

Следовательно, при вводе в расплав определенного количества МКМ и при понижении T° унаследованные ЭСР *служат* подложками для гетерогенной кристаллизации кремния (графита, других фаз) с меньшим переохлаждением.

Дисперсность, высокое число и равномерность распределения унаследованных частиц обеспечивает ускоренное зарождение и рост кристаллов по всему объему кристаллизующего сплава.

Внесение в метастабильную систему возмущающих физико-химических действий (ультразвуковые, электрические, магнитные, центрифугирование, НЭМИ и др.) изменяет количество, размеры, форму и распределение унаследованных зародышей.

Применение физических воздействий позволяет управлять генетической природой расплавов.

Таким образом, эффективное действие малых и сверхмалых добавок МКМ (переплавы, лигатуры и др.) и физические воздействия объясняется изменением энергетического состояния системы, усилением взаимодействия атомов, кластеров и дисперсных частиц (рис. 63).

$T \geq T_{\text{Б}}$	$T_{\text{Б}} > T > T_{\text{кр}}$		$T \leq T_{\text{кр}}$
Атомы $\downarrow \uparrow$ Кластеры	Кластеры $\downarrow \uparrow$ Дисперсные частицы	Дозародыши $\downarrow$ Центры кристаллизации	Кристаллы
Расплав			
			Отливка

Рис. 63. Схема кристаллизации расплавов с добавками МКМ:

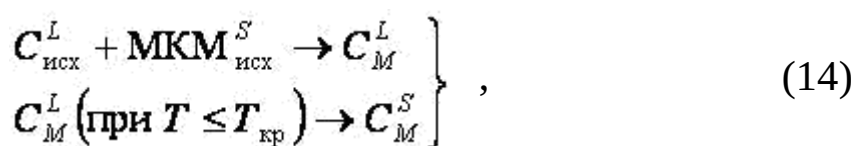
T_B – верхняя температурная граница, сохраненная унаследованной микронеоднородности; $T_{кр}$ – температура кристаллизации

Анализ многих результатов работ позволяет заключить следующее:

– при генном модифицировании необходимо учитывать, как минимум, взаимодействие двух систем с различными наборами генов (т.е. их генóма) – модифицируемый расплав и металлический модификатор;

– под действием генóма модификатора происходит измельчение генетического кода расплава;

– взаимодействие двух генетических систем можно представить в виде следующего выражения:



где $C_{исх}^L$ и C_M^L – исходный и модифицированный жидкий сплав; $МКМ_{исх}^S$ – микрокристаллический модификатор; C_M^S – модифицированный твердый сплав.

На основании анализа многих результатов сформулированы *основы* генного модифицирования.

1. МКМ являются новым классом модификаторов, в структуру которых закладывается нужная химико-структурная информация.

2. Генами МКМ являются его фазовые составляющие, а их совокупность является гено́мом.

3. Варьирование параметрами гено́ма МКМ позволяет осуществлять целенаправленное влияние на жидкий и твердый сплав.

4. Выбор и применение МКМ осуществляют с учетом состава ШМ, природы и состояния расплава и требований, предъявляемых к сплавам.

5. Теория генного модифицирования учитывает химико-структурную наследственность $C_{исх}^L$ и $МКМ_{исх}^S$.

В настоящее время известны многие работы по модифицированию чугунов и сталей, выполненные с учетом ЯСН, [107-109 и др.].

Однако такой подход к проблеме модифицирования не является бесспорным, требует критического осмысления имеющейся информации и выполнения весьма тонких исследований и расчетов. Новые подходы к пониманию природы модифицирования с позиции ЯСН расширяют направления новых работ и создания инновационных литейных технологий.

Задание к самостоятельной работе (пп. 5.1.3, 5.1.4)

Привести дополнительную информацию: существующие теории модифицирования; особенности строения МКМ; особенности генного модифицирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ПП. 5.1.3, 5.1.4)

В литературе имеется большое число работ по модифицированию цветных и черных сплавов, учитывающих в разной степени ЯСН.

Высокие эффекты модифицирования достигаются при использовании разных классов МКМ. При этом существенно (в 2-10 раз) сокращается расход МКМ. МКМ являются инновационным классом модификаторов. Модифицирование сплавов необходимо проводить с учетом взаимодействия двух систем ($C_{исх}^L \leftrightarrow МКМ_{исх}^S$). Сформулированы основы генного модифицирования сплавов малыми добавками МКМ.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите современных ученых-литейщиков в области модифицирования сплавов.
2. Какая связь между структурой лигатуры типа AlTi и структурой алюминия?
3. Какой модификатор в ряду Zr, Mo, Sc, Ti является наиболее эффективным для алюминия и почему?
4. Назовите самый эффективный модификатор для силуминов.
5. Укажите основные преимущества МКЛ.
6. Что такое МКП?
7. Почему добавки МКП измельчают (модифицируют) структуру сплавов?
8. Почему гранулированный МКП является эффективным модификатором?
9. Что такое комплексное модифицирование силуминов?
10. Что достигается при комплексном модифицировании сплавов?
11. Укажите размеры ЭСР в реальных расплавах.
12. Что такое ген в расплавах?
13. Какую роль играют унаследованные ЭСР?
14. Укажите (назовите) взаимодействие двух систем при модифицировании сплавов.
15. Укажите 2-3 основных положения генного модифицирования.

Тема 6.1

СОЗДАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ГЕННОЙ ИНЖЕНЕРИИ (ТГИ) В СПЛАВАХ

Повторим контрольные вопросы (пп. 5.1.3, 5.1.4).

Рассмотрим результаты самостоятельной работы.

6.1.1. ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ТГИ

Ключевой проблемой в литейном производстве, как и во многих других отраслях, является проблема качества литой продукции.

Данная проблема многогранна и включает спектр глобальных задач, решение которых не под силу только литейщикам или металлургам, только промышленникам или ученым.

Актуальными и сегодня являются слова великого русского ученого Менделеева Д.И.:

«Промышленность и истинная наука друг без друга не живут, друг от друга получают силу, и этот союз рождает блага».

Для решения проблемы качества следует выделить научные направления, которые могли бы объединить усилия специалистов, занимающихся переработкой металлов от ШМ до изготовления деталей.

К таким ключевым направлениям, как ранее было показано, относится применение ЯСН в сплавах.

Впервые задачи по применению генной инженерии²⁸ и созданию технологий генной инженерии (ТГИ²⁹) были сформулированы в материалах VI международной конференции «Генная инженерия в сплавах» (Самара, 1998 г.) [110-113 и др.].

В дальнейшем вопросы подобного рода обсуждались на VII Международном научно-техническом симпозиуме «Наследственность в литейных процессах» (Самара, 2008 г.) [115-118 и др.].

Эти (и другие) работы позволили сформулировать *суть генной инженерии в сплавах*:

– в шихтовые металлы специальными способами закладывается положительная химико-структурная информация, которая передается и проявляется через все переделы в металлические изделия.

Переделы (или процессы) – плавка, обработка расплава, заливка, кристаллизация и затвердевание, термообработка, деформация, механическая обработка и др.

Технологии, созданные на этой основе, предложено называть *технологиями генной инженерии* [2, 113, 116].

Научными и практическими основами создания и применения ТГИ являются ряд теоретических и прикладных положений.

1. Наличие генетической взаимосвязи свойств в системе «Твердое (шихта) → Жидкое (расплав) → Твердое (литое изделие) → Твердое (детали)». Сформулированы основные закономерности и механизм

²⁸ Генная инженерия расплавов – научное направление создания литых сплавов и технологий с использованием структурной наследственности

²⁹ ТГИ – технологии, созданные на основе генной инженерии расплавов и целенаправленного управления закономерностями наследственности в металлах

ЯСН, разработаны десятки специальных способов получения шихтовых металлов с дисперсной структурой. Определены размеры унаследованных ЭСР (гены структурной информации).

Ключевое положение – наличие в расплаве ЭСР с наноразмерами (10-100 нм и $>$) и их генетическое влияние на структуру затвердевших сплавов (рис. 64).

2. Обоснована генетическая взаимосвязь физико-химических (и других) процессов и наследуемых признаков в многоступенчатой схеме переработки материалов от руды до машин с последующим рациональным использованием рециклируемых деталей (генезис металлов).

3. Разработаны, классифицированы и испытаны высокоэффективные технологии специальных способов получения шихтовых металлов.



Рис. 64. Генетическая связь структуры ШМ (лигатуры) со структурой расплава и отливки

4. Широкое применение специальных технологий обработки шихтовых металлов и расплавов позволяет управлять унаследованной химико-структурной информацией с целью достижения высоких фи-

зико-механических и эксплуатационных свойств литых деталей ответственного назначения. Например, достижение повышенных прочностных и одновременно пластических свойств, жаропрочности и герметичности, коррозионной стойкости и износостойкости.

Однако создание, разработка и внедрение ТГИ в сплавах связаны с выполнением большого объема сложных работ (НИР, ОКР, инвестиционных, организационных и др.).

В то же время эта задача получает в России (и в других странах) определенное развитие и уже находит практическое применение в различных отраслях металлургии, литейного и сварочного производства, ОМД и механообработки.

6.1.2. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ШИХТЫ И РАСПЛАВОВ

Из реферата выпускника кафедры 2008 года: «Погрузившись в изучение ЯСН, я четко понимаю пагубное положение на производствах г. Самары, где не хотят признавать слово «прогресс». Металлургическими производствами управляют люди, не имеющие представления о том, что шихта может нести в себе информацию и передавать ее литым изделиям».

Конечно, это очень эмоциональное впечатление выпускника о состоянии литейных технологий на одном из ведущих предприятий Самары и России. На многих предприятиях г. Самары уже многие годы работают выпускники литейной кафедры – руководители цехов, отделов, лабораторий, технологи, хорошо знакомые с проблемой – ***Наследственность в литых сплавах***. Однако из-за ряда объективных причин они не имеют практической возможности кардинально изменить технологии, сложившиеся в 60-70 гг. XX века.

Анализ большого объема научной и практической информации в области ЯСН и ТГИ позволяет предложить ряд основных направлений.

1. Разработка и применение технологий получения чушковых сплавов (чугуна, силумины, бронзы, жаропрочные сплавы и др.) с однородной и мелкокристаллической структурой.

2. Разработка технологий получения МКМ и применение их для модифицирования сплавов на основе Al, Fe, Cu, Mg и др.

3. Разработка и применение технологий комплексной обработки расплавов (перегревы, рафинирование, дегазация, модифицирование) с учетом наследования структуры основных ШМ (чушковые сплавы, лигатуры, ВСП и др.) и их количественного соотношения.

4. Широкое применение специальных способов обработки ШМ с учетом их состава, структуры и вида.

5. Применение современных методик, обеспечивающих объективный и оперативный контроль свойств сплавов в жидком и твердом состояниях. Например, определение плотности расплавов, переохлаждения при кристаллизации, жидкотекучести, анализ структуры и др.

6. Более широкое применение известных и современных физических способов обработки жидких сплавов с учетом их строения (термическая обработка, УЗО, МИО, НЭМИ и др.).

7. Глубокая оптимизация параметров плавки, обработки расплавов, условий питания и охлаждения, термообработки, деформации и мехобработки.

6.1.3. ПРИМЕНЕНИЕ ТГИ В ЦВЕТНЫХ И ЧЕРНЫХ СПЛАВАХ

Литейные технологии являются сложными системами с разорванными внутренними связями между взаимосвязанными процессами (параметрами). Такое положение не обеспечивает в полной мере передачу нужной информации от ШМ к отливке (см. 5-ю закономерность).

В настоящее время в промышленности отсутствуют технологии, в которых учитываются все закономерности ЯСН.

На практике используются отдельные части (элементы) технологий, в которых учитывается влияние, например, структуры различных ШМ, состояние расплава, условий кристаллизации и обработки литых изделий.

К таким технологиям относятся следующие.

1. Применение малогабаритных чушковых сплавов с заданной наследственностью.

2. Применение многократных переплавок и многократно переплавленного возврата с определенной (нужной) структурой.
3. Применение мелко- и микрокристаллических переплавов и лигатур, полученных разными специальными способами.
4. Применение различного рода деформированных и термообработанных отходов и синтезирование сплавов с использованием таких (и других) ШМ.
5. Применение физических воздействий на расплавы с целью управления их строением (структурой).
6. Оптимизация параметров обработки расплавов с применением МКМ.
7. Применение наноструктурированных модификаторов.

Работы по развитию и применению ТГИ непрерывно продолжаются и в литературе приводятся многочисленные факты и примеры [1, 2, 6, 36, 40, 49, 54, 57, 72-74, 83, 90, 91, 103-105, 110-123 и др.].

Влияние чушек разных габаритов на свойства алюминиевых сплавов. Металлургическая промышленность поставляет в литейные цехи чушки алюминиевых сплавов разных габаритов и масс (рис. 65).

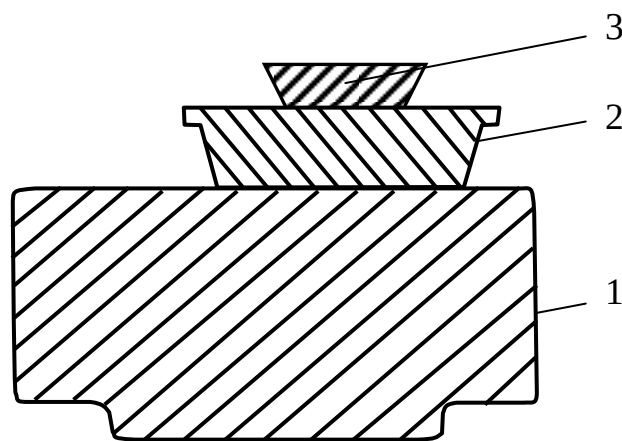


Рис. 65. Виды чушек алюминиевых сплавов:

- 1 – крупногабаритная (600-1000 кг);
2 – стандартная (15-20 кг); 3 – «еврочушка» (5-7 кг)

Первородные структура и свойства первичных (и вторичных) чушковых металлов и сплавов закладываются, как правило, на метал-

лургических заводах. Кристаллизация чушек проходит при невысоких $v_{\text{охл}}$ – от 0,1 (крупногабаритные) до 5-6 °С/с («еврочушки»).

Макро- и микростроение разных чушек существенно различается:

– для чушек 1 характерно наличие ярко выраженной структурной неоднородности и свойств (наличие 2-3 структурных зон размер макрозерен до 20 мм);

– чушки 3 характеризуются более мелкой и однородной структурой (размер макрозерен до 3-4 мм).

Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1. Влияние вида чушек (см. рис. 65) алюминия А5 на свойства алюминиевых сплавов (табл. 19).

Таблица 19

Марка сплава	Вид чушек	$\sigma_{\text{в}}$		δ		Электропроводность	
		МПа	$K_{\text{н}}$	%	$K_{\text{н}}$	МСм/м	$K_{\text{н}}$
АД31	2	155	1,15	7,3	1,3	28,9	1,04
	1	135		5,6		27,8	
АМГ1	2	120	1,05	10,4	1,8	29,0	1,06
	1	114		5,8		27,3	

Структура чушек алюминия А5 разных видов оказывает наследственное влияние на физико-механические свойства алюминиевых сплавов: для $\sigma_{\text{в}} - K_{\text{н}} = 1,05-1,15$; для $\delta - K_{\text{н}} = 1,3-1,8$.

Испытания электропроводности γ крупногабаритной шихтовой заготовки вида 3, полученной полунепрерывным литьем, по диагональной и горизонтальной секущим (А, Б) выявили наличие ярко выраженной неоднородности свойств – γ изменилась от 17,5 (край) до 14,0 (ближе к центру) МСм/м. Механические свойства изменялись также в широком диапазоне: $\sigma_{\text{в}} = 156-287$ МПа (почти в 2 раза), $\delta = 0,7-4,6$ % (в 6,5 раз).

После переплавки 100 % крупнокристаллического шихтового сплава и заливки в кокиль получали крайне низкие механические свойства – на 30-40 % ниже в сравнении с «еврочушкой».

Пример 2. Испытания крупногабаритного (вид 3) слиткового сплава АК12М2 (рис. 66).

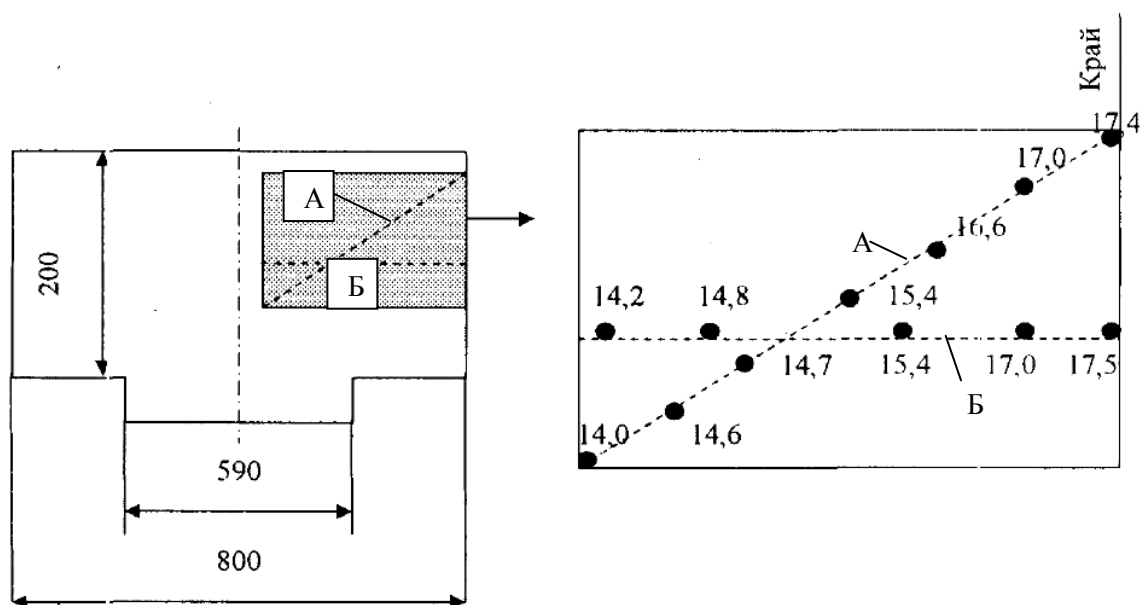


Рис. 66. Схема порезки слитка и испытаний электропроводности (точки) на вырезанном темплете (заштрихованная зона): цифры на секущих – значения электропроводности, Мсм/м; А и Б – по диагонали и по горизонтали

Применение ТГИ в доменных чугунах позволяет получать чугунные отливки с заданными эксплуатационными свойствами [54, 55, 83, 117]. «Запрограммированный генетический код» (по Курганову В.А.) после переплавки доменного чугуна в индукционной печи передается (переходит) к отливке.

Эти примеры демонстрируют следующее:

- рабочие сплавы часто получают на основе 40-60 % чушковых ШМ;
- качество отливки во многом определяются унаследованной структурой ШМ.

Применение деформированных отходов. В различных отраслях промышленности образуется много металлических отходов, прошедших деформационную обработку.

Согласно классификации ССОШМ такие отходы следует отнести к Д-шихте.

Пример 1. Литейный сплав АК5М2 в промышленных условиях получали (синтезировали) на основе отходов кузнечного производства (из деформируемых сплавов АК6 и АК8). Производственные отливки получали литьем в кокиль (ЛК) и ЛКД³⁰. Отливки подвергали обработке по режиму Т5. Механические свойства определяли на образцах, вырезанных из отливок (табл. 20). Высокие K_H получены при ЛК.

Таблица 20

Влияние ТГИ на механические свойства сплава АК5М2 (Т5)

Доля Д-шихты, %	Способ литья	σ_B		δ	
		МПа	K_H	%	K_H
0 т.е. 100 % свежих ШМ	Кокиль	245	275/245=1,12	1,1	5,0/1,1=4,5
	ЛКД	293		6,4	
95	Кокиль	275	315/293=1,08	5,0	8,3/6,4=1,3
	ЛКД	315		8,3	

Пример 2. Изучали влияние структуры и количества литых и Д-отходов (ВСП) на структуру и механические свойства магния АМг6.

Литые отходы – макротемплеты слитка Ø 600 мм. Д-отходы – обрезь прокатного и прессового цеха металлургического завода (рис. 67).

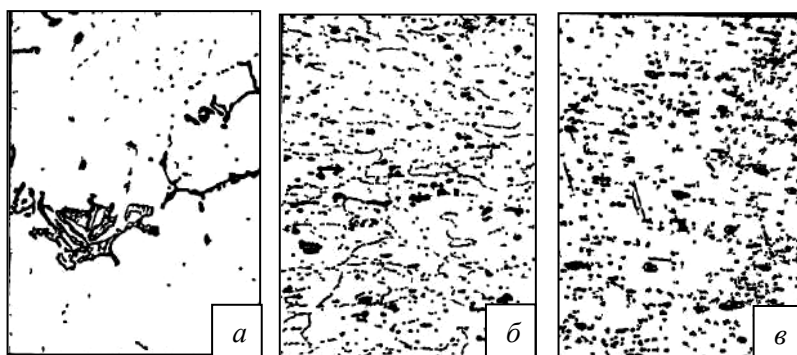


Рис. 67. Микроструктура ($\times 200$) литых (а) и Д-отходов (б, в) сплава АМг6:

а – темплет слитка Ø 600 мм; б – лист 4,5 мм; в – швеллер № 6

Строение Д-шихты резко отличается от структуры литых отходов:
– высокая измельченность интерметаллидных фаз;

³⁰ ЛКД – литье с кристаллизацией под давлением

– равномерность распределения всех структурных составляющих.

Пример 3. Далее отдельно переплавляли эти отходы, рафинировали и заливали опытные отливки в кокиль. Механические испытания проводили на вырезанных образцах в литом состоянии (табл. 21).

Таблица 21

Влияние ТГИ на свойства сплава АМгб

Вид и количество отходов, %	Механические свойства		
	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Литые, 100	207	137	6,6
Прессовые, 20	290	-	16,2
Прессовые, 100	265	176	10,6

Видно следующее:

– наследственное влияние Д-отходов является доминирующим фактором;

– при использовании 100 % Д-отходов для $\sigma_{\text{в}}$ – $K_{\text{н}} = 1,28$; для δ – $K_{\text{н}} = 1,6$;

– максимальные $K_{\text{н}}$ получены при добавках 20 % Д-отходов – для $\sigma_{\text{в}}$ – $K_{\text{н}} = 1,4$; для δ – $K_{\text{н}} = 2,5$.

– Что означают такие $K_{\text{н}}$?

1. За счет применения оптимального количества Д-шихты прочность сплава повышается почти в 1,5 раза, а пластичность – в 2,5 раза.

2. Добавки микрокристаллических отходов оказывают модифицирующее влияние на структуру сплавов, что и обеспечивает высокие механические свойства.

Оптимизация параметров обработки расплавов с применением МКМ. Впервые такого рода работы были проведены на примере сплавов АК9ч и АМгблч с участием Исмагилова В.С. и Парамонова А.М. [1, 2, 119].

В качестве варьируемых факторов при оптимизации модифицирования сплава АК9ч на разных этапах планирования учитывали следующие:

X_1 – количество кокильных отходов в шихте (40-80 %);

- X_2 – температура разливки расплава (680-740 °С);
 X_3 – продолжительность разливки (35-75 мин);
 X_4 – количество флюсового модификатора (0-1,5 %);
 X_5 – момент ввода КД-шихты (до или после модифицирования);
 X_6 – количество КД-лигатуры (0-10 %);
 X_7 – количество КД-переплава (0-10 %);
 X_8 – толщина стенки отливки (10-50 мм).

Анализ полученных уравнений регрессии [1] позволил выбрать и определить оптимальные режимы обработки расплава и литья (табл. 22).

Таблица 22

**Оптимальные параметры модифицирования
и свойства сплава АК9ч (литье в кокиль)**

Варьируемые факторы				Параметры оптимизации		
X_8 (h), мм	X_7 (КД), %	X_4 (Ф), %	X_2 ($T_{зал}$), °С	λ , мм	σ_s , МПа	δ , %
10-20	2,5-3,5	0,4-0,6	690-710	<u>275-290*</u> 285-300	<u>295-310</u> 290-300	<u>5,0-6,5</u> 5,0-6,0
20-40	4,0-6,0	0,5-0,75	680-700	<u>250-275</u> 260-286	<u>280-305</u> 275-300	<u>4,5-5,0</u> 4,0-5,5
40-60	6,0-9,0	0,7-0,8	670-690	<u>225-265</u> 235-246	<u>275-295</u> 270-290	<u>5,0-6,0</u> 4,0-5,0

* В числителе – расчетные значения; в знаменателе – экспериментальные

Задание. Сделать основные выводы из полученных результатов оптимизации.

При модифицировании сплава АМгблч варьировали следующими факторами:

- X_1 – температура заливки (660-720 °С);
 X_2 – толщина стенки отливки (10-50 мм);
 X_3 – содержание Ti (0,02-0,14 %);
 X_4 – содержание Zr (0,02-0,14 %).

Применяли КД-лигатуры AlTi и AlZr.

Результаты оптимизации представлены в табл. 23.

Таблица 23

Оптимальные параметры оптимизации и свойства сплава АМгблч

Варьируемые факторы					Параметры оптимизации		
$X_2 (h)$, мм	$X_1 (T_{зал})$, °C	$X_3 (Ti)$, %	$X_4 (Zr)$, %	Ti/Zr	λ , мм	σ_b , МПа	δ , %
10-20	670-710	0,02-0,08	0,02-0,08	0,9-1,2	<u>310-320*</u> 290-370	<u>270-290</u> 280-300	<u>15-20</u> 18-23
20-40	680-700	0,05-0,08	0,05-0,10	0,8-1,0	<u>280-300</u> 270-300	<u>290-300</u> 290-310	<u>18-15</u> 20-27
40-60	670-690	0,07-0,10	0,09-0,14	0,5-0,8	<u>270-290</u> 250-290	<u>280-300</u> 290-305	<u>20-25</u> 19-26

*В числителе – расчетные, в знаменателе – экспериментальные данные

Задание. Сделать основные выводы из полученных результатов оптимизации.

Оптимизация процесса модифицирования позволяет рассчитать (спрогнозировать) нужные свойства сплавов и их стабильное достижение. В качестве примера рассмотрим изменение прочности сплава (σ_b) в зависимости от ряда факторов (рис. 68).

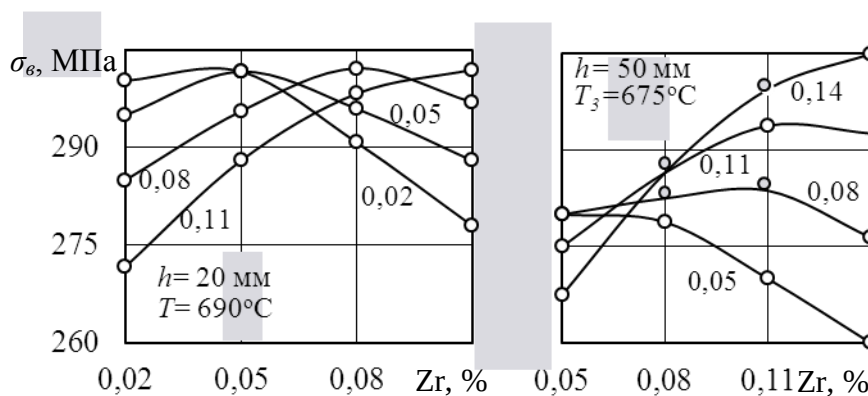


Рис. 68. Расчетные кривые прочности сплава АМгблч (Т4) в кокильных отливках в зависимости от содержания титана и циркония: цифры у кривых – содержание титана, %

Задание. Сделать основные выводы из расчетных кривых прочности сплава АМгблч.

Разработанные математические модели и применение ТГИ при модифицировании сплавов позволяют сохранить (обеспечить) повышенный уровень механических свойств толстостенных отливок – важной конструкторской характеристики (рис. 69).

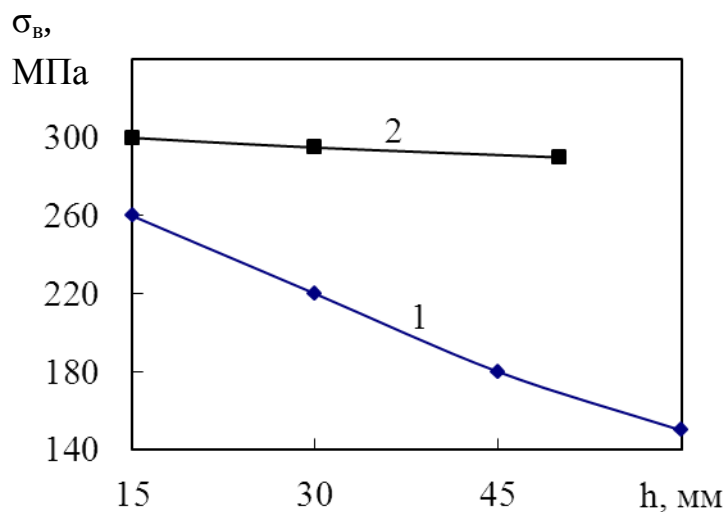


Рис. 69. Влияние толщины стенки отливки на прочность сплава АК9ч (Т6):
1 – справочные данные; 2 – ТГИ

Подобного рода работы очень перспективны и требуют дальнейшего развития в области модифицирования всех сплавов.

В конечном итоге работы в области ТГИ могут (должны) привести к созданию матрицы *геномов* МКЛ.

Обобщенное выражение *матрицы* генома МКЛ типа AlTi представлено в качестве примера:

$$\left\{ \begin{array}{c} C_{Ti} \\ \Phi C \\ \bar{A} \\ M \\ N \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{c} \text{СПЛАВ} \\ P \\ ИП \\ Ж \\ С \end{array} \right\} \quad (15)$$

Слева

C_{Ti} – содержание Ti в лигатуре (%);

ΦC – фазовый состав ИМ;

$\bar{A}$ – средний размер ИМ (мкм);

M – морфология ИМ (Б – блочная, П – пластинчатая и др.);

N – количество ИМ (шт/см² или шт/см³).

Справа

СПЛАВ – марка модифицируемого сплава;

Р – расход лигатуры (% мас.);

ИП – инкубационный период действия ИМ (мин.);

Ж – живучесть ИМ (ч);

С – свойства модифицируемого сплава.

Численное выражение генома для модифицирования сплава АК6М2 при использовании блочных ИМ лигатуры AlTi может иметь следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{c} 4-5 \\ \text{TiAl}_3 \\ 17 \\ \text{Б} \\ 31,5 \cdot 10^3 \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{c} \text{АК6М2} \\ 0,3-0,4 \\ 10 \\ 2-3 \\ \sigma_{\text{в}}, \delta \end{array} \right\}$$

– Что следует из данного генома?

Слева:

– лигатура содержит 4-5 % Ti и состоит из ИМ TiAl_3 ;

– средний размер ИМ ~ 17 мкм;

– морфология ИМ – блочная;

– количество ИМ $\sim 31,5 \cdot 10^3$ шт/см³.

Справа:

– сплав АК6М2;

– оптимальный расход лигатуры 0,3-0,4 %;

– инкубационный период от 10 мин;

– живучесть ИМ $\sim 2-3$ ч;

– МКЛ с блочной морфологией ИМ больше действует (повышает) на $\sigma_{\text{в}}$ и δ сплава.

В дальнейшем необходимо разрабатывать матрицы геномов для всех видов МКЛ и МКП.

6.1.4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТГИ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ

С целью более эффективного применения ТГИ в сплавах необходимо выполнить ряд теоретических, технических и организационных задач.

1. Определение «живучести» генов разных видов (ЭСР) и их способности к изменению и передачи наследственной информации. Расшифровка генов, ответственных за достижение конкретных свойств сплавов (прочность, пластичность, жаропрочность и т.д.).

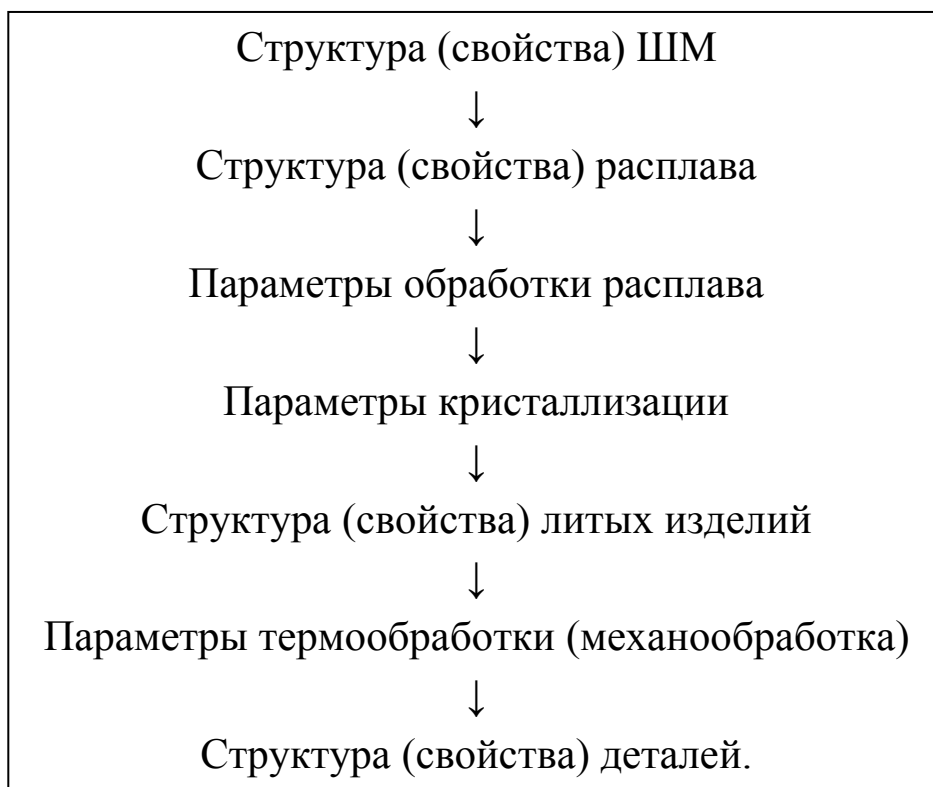
2. Классификации основных ШМ с учетом химсостава и структуры. Определение ШМ, несущих (содержащих) отрицательную или положительную информацию.

3. Определение (выбор) наиболее эффективных ССОШМ.

4. Составление эффективных формул шихт для получения конкретных сплавов и литых изделий. Синтезирование качественных сплавов из отходов разных видов.

5. Определение оптимальных параметров обработки расплавов малыми добавками МКМ (генное модифицирование) с учетом природы сплавов, условий литья и кристаллизации, термообработки и деформации.

6. Разработка диаграмм взаимосвязи свойств в системе:



На основе такого рода диаграмм осуществлять оптимизацию параметров ТГИ в многофакторной системе с применением специализированных компьютерных программ.

7. Разработка и выпуск оборудования для ССОШМ и плавильных печей для программированных плавок.

8. Применение современной термографической и метрологической аппаратуры, обеспечивающих непрерывный контроль параметров в многоступенчатой системе.

Большой вклад в развитие и применение различных вариантов ТГИ вносят российские ученые-литейщики: Деев В.Б., Никитин К.В., Панов А.Г., Тимошкин И.Ю. и др.

Например, в докторской диссертации Деева В.Б. (2012 г.) разработаны ТГИ на основе применения шихты, подвергнутой жидкофазной обработке (перегрев шихтового расплава + выдержка). Применение ТВО-шихты и ТВО-М³¹-шихты в количестве от 20 до 100 % позволяет повысить существенно механические свойства силуминов (АК7ч, АК9ч, АК12): σ_b – до 35 %, δ – до 130 %; снизить пористость на 1-2 балла; повысить жидкотекучесть и герметичность.

В докторской диссертации Никитина К.В. (2013 г.) разработаны многие теоретические и технологические решения, направленные на повышение эффективности ТГИ в производстве литых изделий из алюминиевых сплавов различного назначения (литейные, деформируемые, припой).

В докторской диссертации Панова А.Г. (2014 г.) разработаны теоретические и практические решения и применены мелкокристаллические модификаторы нового поколения для получения бездефектных структур чугунных отливок. При этом успешно использована методология управления структурной наследственностью на основе закономерностей ЯСН [1, 2].

В последние годы на литейной кафедре СамГТУ активно продолжают работы по ТГИ: испытания МКЛ, получение и применение наноструктурированных модификаторов [120-123 и др.].

Сочетание физических способов обработки расплавов (например, МИО) и модифицирования нанодисперсными частицами TiC и SiC,

³¹ ТВО-М – температурно-временная обработка с применением магнитного поля

полученными СВС-методом, позволяет ощутимо повысить физико-химические свойства алюминиевых сплавов [121].

Применение МКЛ типа AlZr и AlTi, полученных со скоростью охлаждения $>10^4$ °C/с, позволяет резко увеличить их эффективность при модифицировании магналиев [119].

Рациональное применение ТГИ в условиях ОАО «АВТОВАЗ», включающей применение еврочушек, рафинирование сплава АК12М2 флюсом и аргоном с помощью роторной установки, модифицирование прутковой МКЛ типа AlTiV или типа AlSr с оптимальным добавлением Ti/V или Sr позволяет [120]:

- снизить содержание водорода в 1,5 раза;
- измельчить α_{Al} в 1,6 раза;
- при модифицировании AlSr измельчить кристаллы $Si_{эвт}$ в 2,5 раза;
- повысить прочностные и пластические свойства на 15-25 %;
- снизить брак отливки «ГБЦ» в 2-3 раза.

При участии специалистов литейной кафедры СамГТУ в разные годы проведены испытания ТГИ в производстве литья из алюминиевых сплавов систем Al-Si-Mg, Al-Si-Cu, Al-Mg и Al-Cu (табл. 24).

Таблица 24

Испытания ТГИ в производстве алюминиевого литья

Предприятие, город	Сплав	Способ литья. Состояние	Механические свойства				Пористость, балл
			σ_B , МПа	$K_n^{\sigma_s}$	δ , %	K_n^{δ}	
г. Самара «Прогресс»,	АМг6лч	ЛК, Т4	315/247	1,28	18/11,7	1,54	–
	АМ4,5Кд	ПФ, Т5	435/410	1,06	18,5/5,8	3,19	–
	АК9ч	ЛК, Т5	305/213	1,43	9,7/3,6	2,70	–
	АК9Т	ЛК	240/200	1,20	8,3/6,7	1,24	–
АО «Агрегат»	АК9М2	ЛК, Т6	353/260	1,26	3,4/1,7	2,0	2-3/0
ЗАО «ЦМО»	АК12М2	ЛК	234/198	1,18	3,1/2,4	1,29	2-3/0-1
АО «СМЗ»	1201	Слиток	216/195	1,11	8,5/6,0	1,42	–
АО «ЗМЗ», г. Заволжье	АК9ч	ЛПД, Т1	215/196	1,10	2,0/1,9	1,05	–
	АК9ч	ЛК, Т6	260/235	1,10	3,6/2,6	1,38	4-5/1
	АК12ММгН	ЛК, Т6	231/176	1,31	1,0/0,95	1,05	–

Предприятие, город	Сплав	Способ литья. Состояние	Механические свойства				Порис- тость, балл
			σ_B , МПа	K_{σ_n}	δ , %	K_{δ_n}	
АО «ВМ», г. Ульяновск	AK12MMrH	ЛК, Т1	270/236	1,14	2,6/2,0	1,30	3/1
АО «РМЗ», г. Набережные Челны	AK21M2, 5H2,5	ЛК, Т1	186/143	1,30	1,6/1,1	1,45	4-5/1
АО «АВТО- ВАЗ», г. Тольятти	AK6M2	ЛК	240/220	1,09	4,6/3,4	1,35	2-3/0-1
	AK10M2H	ЛК	240/215	1,12	2,7/2,0	1,35	–
«ВМЗ», г. Вольск	AK8M3ч	ЛК, Т6	420/320	1,31	11/7	1,57	–
«WAI», г. Шанхай	DIN 661	ЛК	213/194	1,10	1,13/0,75	1,51	–

В знаменателе – свойства по традиционной технологии, в числителе – применение элементов ТГИ

В монографии [2] приведены многие примеры по использованию некоторых элементов (частей) ТГИ в производстве медных сплавов, протекторных сплавов, чугунов и сталей.

Анализ известных результатов позволяет выделить ряд технико-экономических достижений при внедрении ТГИ в сплавах (табл. 25).

Таблица 25

Технико-экономические достижения при внедрении ТГИ в сплавах

Группа	Свойства, параметры	Характер изменения свойств (параметров)
I	Литейные	Повышение жидкотекучести Уменьшение объема усадочных раковин Уменьшение склонности к образованию трещин Снижение пористости
II	Механические	Повышение прочностных свойств Повышение пластических свойств Повышение однородности свойств
III	Технологические	Улучшение механической обрабатываемости Повышение деформируемости
IV	Брак	Снижение брака по трещинам, пористости, усадочным дефектам, негерметичности
V	Эксплуатационные	Повышение износостойкости, жаропрочности, коррозионной стойкости
VI	Экономические	Снижение расхода модификаторов Сокращение цикла обработки расплава Повышение выхода годного и снижение себестоимости Повышение производительности труда
VII	Экологические	Снижение расхода C1 и F-содержащих компонентов

ТГИ в сплавах, основанные на использовании ЯСН, могут широко применяться, помимо литейного производства, в других отраслях металлургии и машиностроения:

- в теории металлургических процессов;
- в металловедении и термической обработке;
- в сварочном производстве;
- в производстве порошков и композитных сплавов;
- в металлопокрытиях;
- в ОМД;
- в механосборочном производстве.

Применение ТГИ имеет огромные перспективы и позволяет отнести их к разряду инновационных российских технологий XXI века. Сегодня ТГИ в сплавах – реальность! [124].

Задание к самостоятельной работе

Привести дополнительную информацию:

- особенности ТГИ;
- управление ЯСН;
- практические возможности применения ТГИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложены основные научные и технологические представления о *генной инженерии в сплавах* и технологиях, созданных на основе закономерностей ЯСН – *технологии генной инженерии (ТГИ)*. Показаны основные направления по созданию ТГИ в различных сплавах. Приведены многие примеры использования (применения) отдельных частей ТГИ. Предложены задачи, позволяющие повысить эффективность ТГИ в различных отраслях металлургии и машиностроения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое генная инженерия в сплавах?
2. Дайте определение ТГИ.
3. Укажите 3-4 основных направлений в разработке ТГИ.
4. Укажите примеры технологий, включающих отдельные элементы ТГИ.
5. Охарактеризуйте параметры 3-х видов чушковых алюминиевых сплавов.

6. В чем заключается особенность ТГИ при использовании Д-шихт?
7. Укажите варьируемые факторы при оптимизации модифицирования сплава АК9ч.
8. Укажите варьируемые факторы при оптимизации модифицирования сплава АМгблч.
9. Что включает матрица генома МКЛ? Приведите пример.
10. Укажите 3-4 задачи для разработки эффективных ТГИ.
11. Что включает задача по разработке диаграмм взаимосвязи свойств в системе «Шихта – Расплав – Литое изделие – Деталь»?
12. Назовите российских ученых-литейщиков, внесших в ХХI веке вклад в развитие ТГИ.
13. Укажите основные технико-экономические показатели при внедрении ТГИ.
14. Укажите отрасли, в которых возможно применение ТГИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в России разработан курс лекций для литейщиков по актуальной проблеме в мировой практике – теория и практика явления структурной наследственности (ЯСН). В учебном пособии использованы, в первую очередь, многолетние результаты научных исследований литейной кафедры СамГТУ, а также работы ведущих научных школ из других вузов России.

Приведены основные сведения из истории проблемы наследственности на примере черных и цветных сплавов.

Рассмотрены теоретические и технологические основы ЯСН и сформулированы основные закономерности данного явления. Обоснованы целесообразность и эффективность применения специальных способов обработки шихтовых металлов (ССОШМ); осуществлена их классификация. Предложены основные направления и задачи по разработке технологий генной инженерии (ТГИ) в производстве черных и цветных сплавов. Приведены многочисленные примеры, демонстрирующие эффективность применения модификаторов, полученных ССОШМ, и других параметров ТГИ. Приведены Приложения, включающие многие вопросы по классификации структурной наследственности, новые термины, влияние МКЛ на свойства сплавов и прогнозируемые области применения ТГИ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 1995. – 248 с.
2. Никитин, В.И. Наследственность в литых сплавах / В.И. Никитин, К.В. Никитин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 476 с.
3. Дженкинс, М. 101 ключевая идея: Генетика / М. Дженкинс. – Пер. с англ. – М.: ФАИР-Пресс, 2002. – 240 с.
4. Эллиот, В. Биохимия и молекулярная биология / В. Эллиот, Д. Эллиот. – Пер. с англ. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2002. – 446 с.
5. Никитин, В.И. История и перспективы явления наследственности в литейных процессах / В.И. Никитин // Труды VII Междунар. науч.-техн. симпозиума «Наследственность в литейных процессах» / отв. ред. проф. В.И. Никитин. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 53-64.
6. Панов, А.Г. Гомогенизирующее модифицирование литейных расплавов графитизированных чугунов / А.Г. Панов [и др.]. – Н.Новгород: НГТУ, 2013. – 191 с.
7. Рубцов, Н.Н. История литейного производства в СССР / Н.Н. Рубцов. – М.-Л.: ГНТИМЛ, 1947. – 275 с.
8. Карабасов, Ю.С. Время и металлургия / Ю.С. Карабасов, П.И. Черноусов [и др.]. – Кн.1. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2009. – 272 с.
9. Нехендзи, Ю.А. Стальное литье / Ю.А. Нехендзи. – М.: Металлургия, 1948. – 766 с.
10. Гудцов, Н.Т. Основные вопросы изучения стального слитка / Н.Т. Гудцов // Стальной слиток. – М.: Металлургиздат, 1952. – С. 11-20.
11. Закс, Г. Практическое металловедение. Плавка и литье. / Г. Закс. – М.-Л.: Главная редакция литератур по цветной металлургии, 1936. – 311 с.
12. Бек, А. Плавление и заливка / А. Бек, П. Шпиталер // Магний и его сплавы. – Пер. с нем. – М.: Изд-во оборон. пром-ти, 1941. – С. 247-260.
13. Данилов, В.И. Влияние условий кристаллизации на структуру алюминиевого слитка / В.И. Данилов, В.Е. Неймарк // Металлург. – 1938. – №10. – С. 34-43.
14. Воронов, С.М. Избранные труды по легким сплавам / С.М. Воронов. – М.: Гос. изд-во оборонной пром-ти, 1957. – 357 с.
15. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры слитков промышленных алюминиевых сплавов / М.В. Мальцев, В.А. Ливанов [и др.] // Металлургические основы литья легких сплавов. – М.: Оборонгиз, 1957. – С. 140-154.

16. Горшков, И.Е. Литье слитков цветных металлов и сплавов / И.Е. Горшков. – М.: Metallurgizdat, 1952. – 416 с.
17. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкости / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
18. Вилсон, Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов / Д.Р. Вилсон. – Пер. с англ. – М.: Metallurgiya, 1972. – 247 с.
19. Еланский, Г.Н. Строение и свойства металлических расплавов / Г.Н. Еланский, Д.Г. Еланский. – М.: МГВМИ, 2006. – 228 с.
20. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – Л.-М.: ОГИЗ, 1948. – 291 с.
21. Уббелоде, А. Плавление и кристаллическая структура / А. Уббелоде. – Пер. с англ. – М.: МИР, 1969. – 420 с.
22. Новохатский, И.А. О методе расчета относительных структурных составляющих жидких металлов / И.А. Новохатский [и др.] // Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – №2. – С. 62-65.
23. Ватолин, Н.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов. – М.: Наука, 1980. – 188 с.
24. Регель, А.Р. Закономерности формирования структуры электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1982. – 320 с.
25. Ершов, Г.С. Строение и свойства жидких и твердых металлов / Г.С. Ершов, В.А. Черняков. – М.: Metallurgiya, 1978. – 248 с.
26. Филиппов, Е.С. Строение, физика и химия металлургических расплавов / Е.С. Филиппов. – М.: Metallurgiya, 1995. – 304 с.
27. Гаврилин, И.В. Динамическая микронеоднородность в жидких сплавах / И.В. Гаврилин // Литейное производство. – 1996. – № 11. – С. 9-10.
28. Гаврилин, И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / И.В. Гаврилин. – Владимир: ВГУ, 2000. – 260 с.
29. Гаврилин, И.В. Наследственность в литых сплавах / И.В. Гаврилин // Труды VII междунар. науч.-техн. симпозиума «Наследственность в литейных процессах» / отв. ред. проф. В.И. Никитин. – Самара, 2008. – С. 40-42.
30. Баум, Б.А. Металлические жидкости – проблемы и гипотезы / Б.А. Баум. – М.: Наука, 1979. – 120 с.
31. Баум, Б.А. Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин [и др.]. – М.: Metallurgiya, 1984. – 210 с.
32. Баум, Б.А. О взаимосвязи жидкого и твердого металлических состояний / Б.А. Баум // Расплавы. – 1988. – Т.2. – С. 18-32.
33. Попель, П.С. Метастабильная коллоидная микрогетерогенность жидких сплавов / П.С. Попель, С.Н. Кузин // Тезисы докладов IV науч.-техн. семи-

- нара «Наследственность в литых сплавах». – Куйбышев: КПТИ, 1990. – С. 77-80.
34. Попель, П.С. Термодинамическое обоснование коллоидного механизма передачи структурной наследственности в силуминах / П.С. Попель, О.А. Чикова, В.И. Никитин // Тезисы докладов IV науч.-техн. семинара «Наследственность в литых сплавах». – Куйбышев: КПТИ, 1990. – С. 69-72.
 35. Попель, П.С. Метастабильное микрорасслоение жидких сплавов и его влияние на структуру отливки / П.С. Попель // Литейное производство. – 1992. – №7. – С. 3-6.
 36. Бродова, И.Г. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И.Г. Бродова, П.С. Попель [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 369 с.
 37. Никитин, В.И. Эффект наследственной структуры в алюминиевых сплавах / В.И. Никитин [и др.]. – Вып. 5. – Красноярск: Красноярское книжн. изд-во, 1972. – С. 3-9.
 38. Еланский, Г.Н. Строение и свойства жидкого металла – технология – качество / Г.Н. Еланский, В.А. Кудрин. – М.: Металлургия, 1984. – 239 с.
 39. Третьякова, Е.Е. Влияние исходной структуры чугунов на поверхностное натяжение их расплавов / Е.Е. Третьякова [и др.] // Литейное производство. – 1991. – № 4. – С. 11-12.
 40. Кузнецов, Б.Л. Введение в литейное металловедение чугуна / Б.Л. Кузнецов. – М.: Машиностроение, 1995. – 168 с.
 41. Крушенко, Г.Г. О связи структуры и свойств алюминиевых сплавов с плотностью в жидком состоянии / Г.Г. Крушенко, В.И. Шпаков, В.И. Никитин // Литейное производство, металловедение и обработка металлов давлением. – Вып. 6. – Красноярск: КИЦМ, 1972. – С. 3-8.
 42. Крушенко, Г.Г. О некоторых особенностях структурно-чувствительных характеристик сплавов Al-Si / Г.Г. Крушенко, В.И. Шпаков, В.И. Никитин, С.И. Торшилова // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. – № 4. – С. 204-207.
 43. Никитин, В.И. Строение и свойства лигатуры в твердом и жидком состояниях / В.И. Никитин, П.С. Попель [и др.] // Физические свойства металлов и сплавов: межвуз. сб. науч. тр. – Свердловск: УПИ, 1983. – С. 96-102.
 44. Никитин, В.И. Влияние структуры шихты на плотность алюминиевых сплавов / В.И. Никитин, А.М. Парамонов // VI Всесоюз. конф. по строению и свойствам металл. и шлак. расплавов: Тез. науч. сообщ. – Ч.2. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. – С. 280-282.
 45. Исмагилов, В.С. Наследственное влияние структуры шихты на плотность двойных сплавов алюминия с медью и магнием / В.С. Исмагилов,

- В.И. Никитин, Хосен Ри // Тезисы докл. IV науч.-техн. семинара «Наследственность в литых сплавах». – Куйбышев: КПТИ, 1990. – С. 161-162.
46. Никитин, В.И. Закономерности и механизмы структурного наследования в системе «Шихта – Расплав – Отливка» / В.И. Никитин // Тезисы докл. IV науч.-техн. семинара «Наследственность в литых сплавах». – Куйбышев: КПТИ, 1990. – С. 3-7.
47. Гаврилин, И.В. Современный эксперимент при изучении жидких сплавов / И.В. Гаврилин // Изв. АН СССР. Металлы. – 1985. – № 2. – С. 86-88.
48. Никитин, В.И. Определение размеров унаследованных элементов структуры шихты в алюминиевых расплавах / В.И. Никитин, А.И. Хмелевских, И.В. Гаврилин, В.Н. Шаршин // Тезисы докл. IV науч.-техн. семинара «Наследственность в литых сплавах». – Куйбышев: КПТИ, 1990. – С. 16-19.
49. Никитин, К.В. Повышение эффективности производства литых изделий из алюминиевых сплавов функционального и конструкционного назначений на основе управления структурой и свойствами шихтовых металлов: автореф. дис. ... докт. техн. наук / Никитин Константин Владимирович. – Красноярск, 2013. – 37 с.
50. Никитин, В.И. О проблеме металлургической наследственности / В.И. Никитин // Тез. докл. I Всесоюзн. конф. «Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа». – Днепропетровск: ДметИ, 1979. – С.56-59.
51. Никитин, В.И. Производство отливок из сплавов цветных металлов: учеб. пособ. по курсу лекций / В.И. Никитин. – Ч.1. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 115 с.
52. Иванов, В.Н. Словарь-справочник по литейному производству / В.Н. Иванов. – М.: Машиностроение, 2001. – 464 с.
53. Дибров, И.А. Состояние и перспективные направления развития литейного производства России / И.А. Дибров // Материалы X съезда литейщиков России. – Казань: РАЛ, 2011. – С. 11-25.
54. Курганов, В.А. Разработки в области регулирования наследственных свойств чугуна / В.А. Курганов, В.Л. Крохотин // Литейщик России. – 2002. – № 1. – С. 41-43.
55. Писаренко, Л.З. О наследственности чугунов / Л.З. Писаренко, С.Ф. Лукашевич // Литейное производство. – 2002. – № 7. – С. 14-16.
56. Афанасьев, В.К. Структура и свойства алюминиевых сплавов в зависимости от условий подготовки шихтовых материалов / В.К. Афанасьев, В.И. Никитин // Литейное производство. – 1976. – № 4. – С. 16-17.

57. Деев, В.Б. Исследование режимов выдержки при перегреве шихты бинарных силуминов / В.Б. Деев [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2001. – № 10. – С. 52-54.
58. Никитин, В.И. Алюминиевые лигатуры, получение методом СВС / В.И. Никитин, А.П. Амосов [и др.] // Литейное производство. – 1996. – № 9. – С. 7-8.
59. Кандалова, Е.Г. Критерии качества модифицирующей лигатуры на основе алюминия / Е.Г. Кандалова, В.И. Никитин, А.Г. Тюкилин // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 25-27.
60. А.с. 920075 СССР, М. Кл³ С1/02. Способ получения лигатур для приготовления алюминиевых сплавов / В.И. Никитин и др.. – 4 с.: ил.
61. Никитин, В.И. Повышение качества алюминиево-медных сплавов путем измельчения структуры шихтовых металлов / В.И. Никитин, А.М. Парамонов, В.С. Исмагилов // Экономия металла при конструировании и производстве отливок: Межвуз. сб. науч. тр./ Пензенский политехн. инс-т. – Вып. 1. – Пенза, 1986. – С. 3-7.
62. Пат. 2111276 Российская федерация, RU С22С 1/02. Способ получения лигатур для приготовления алюминиевых сплавов / Г.С. Лукьянов, А.Д. Гарин, В.И. Никитин. – 17 с.: ил.
63. Лукьянов, Г.С. Алюминиевые лигатуры с мелкокристаллическим строением / Г.С. Лукьянов, В.И. Никитин // Литейное производство. – 1997. – № 8-7. – С. 13-14.
64. А.с. 1205562 СССР, 4С 22С 1/02. Способ получения шихты для плавки алюминиевых сплавов / П.С. Попель, В.И. Никитин и др. – 3 с.
65. Никитин, В.И. Применение гранул в технологии плавки и литья / В.И. Никитин // Литейное производство. – 1987. – № 7. – С. 3-4.
66. Торшилова, С.И. Влияние термообработки шихтовых металлов на свойства алюминиево-кремниевых сплавов / С.И. Торшилова, В.И. Никитин [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1976. – № 4. – С. 126-128.
67. Никитин, В.И. Исследование качества лигатур для выплавки алюминиевых сплавов / В.И. Никитин [и др.] // Технология легких сплавов. – 1982. – № 6. – С. 15-17.
68. А.с. 412269 СССР, МКИ С22с 1/02. Способ подготовки шихты для получения литейных алюминиевых сплавов / В.И. Никитин, Г.Г. Крушенко и др. – 1 с.
69. А.с. 476326 СССР, МКИ С22с 1/02. Способ подготовки металлической шихты для плавки алюминиевых сплавов / В.И. Никитин, Г.Г. Крушенко. – 2 с.: ил.

70. Амосов, А.П. Композиционные и порошковые материалы, покрытия / А.П. Амосов. – Самара: СамПИ, 1992. – 102 с.
71. Бродова, И.Г. Получение Al-Ti лигатур с особыми свойствами / И.Г. Бродова, И.В. Поленц // V науч.-техн. конференция «Наследственность в литых сплавах» [тезисы докладов]. – Самара: СамГТУ, 1993. – С. 120-122.
72. Никитин, В.И. Влияние условий кристаллизации на структуру модифицирующей лигатуры Al-Sc / В.И. Никитин, Д.С. Кривопапов [и др.] / Литейное производство. – 2014. – № 11. – С. 5-8.
73. Кривопапов, Д.С. Получение и применение наноструктурированных модифицирующих лигатур для алюминиевых сплавов / Д.С. Кривопапов, К.В. Никитин [и др.] // Литейное производство. – 2014. – № 5. – С. 5-7.
74. Тимошкин, И.Ю. Разработка технологий получения мелкокристаллических лигатур для алюминиевых сплавов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Тимошкин Иван Юрьевич. – Владимир, 2011. – 23 с.
75. Никитин, В.И. Исследование качества лигатур для выплавки алюминиевых сплавов / В.И. Никитин, М.М. Нонин, А.В. Синицын // Технология легких сплавов. – 1982. – № 6. – С. 15-17.
76. Никитин, В.И. Исследование влияния строения шихтовых материалов на структуру и механические свойства сплавов системы Al-Pb / В.И. Никитин, Д.В. Сурков // Технология легких сплавов. – 1999. – № 3. – С. 33-37.
77. Langerweger, I. Legierungstechnik and Schmelzbehandlung mit Vorlegierungen in der Aluminium-Industrie // Schweiz. alum. Rdsch. – 1982. – 32. – № 3. – S. 51-57.
78. Современные методы применения лигатур в алюминиевой промышленности: Рефераты // Технология легких сплавов. – 1982. – № 11-12. – С. 69-70.
79. Напалков, В.И. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов / В.И. Напалков, Б.И. Бондарев [и др.]. – М.: Металлургия, 1983. – 160 с.
80. А.с. 615713 СССР, МКИ² C22 F/1/06. Способ обработки шихтового магния / В.К. Афанасьев, В.И. Никитин и др.). – 6 с.: ил.
81. Косников, Г.А. Получение заготовок из сплавов в твердожидком состоянии // Литейщик России. – 2003. – № 4. – С. 27-31.
82. Иванова, В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова, А.С. Баланкин [и др.]. – М.: Наука, 1994. – 383 с.
83. Крестьянов, В.И. Структурная наследственность при получении обливок из ЧШГ / В.И. Крестьянов // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 18-20.

84. Живодеров, В.М. Наследственное влияние шихты и магнитного поля на свойства проката из сплава 1973 / В.М. Живодеров, А.М. Парамонов [и др.] // V науч.-техн. конференция «Наследственность в литых сплавах» [тезисы докладов]. – Самара: СамГТУ, 1993. – С. 180-182.
85. Золотаревский, В.С. Структура и прочность литых алюминиевых сплавов / В.С. Золотаревский. – М.: Металлургия, 1981. – 192 с.
86. Садовский, В.Д. Структурная наследственность в стали / В.Д. Садовский. – М.: Металлургия, 1973. – 208 с.
87. Суслов, А.Г. Научные основы технологии машиностроения / А.Г. Суслов, А.М. Дальский. – М.: Машиностроение, 2002. – 680 с.
88. Рязанов, С.А. Теория литейных процессов. Формирование отливки: учебное пособие / С.А. Рязанов. – Ч.2. – Самара: СамГТУ, 2014. – 141 с.
89. Белов, В.Д. Теория литейных процессов: учебник / В.Д. Белов, М.А. Иоффе [и др.]. – Хабаровск: РИОТИП, 2008. – 580 с.
90. Никитин, В.И. Научные принципы создания нового класса мелкокристаллических модификаторов для металлических расплавов / В.И. Никитин, К.В. Никитин // IV междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов [материалы]. – М.: Знание, 2005. – С. 297-307.
91. Анисимов, О.В. Центробежные лигатуры для производства алюминиевых сплавов / О.В. Анисимов [и др.] // Литейное производство. – 2009. – № 8. – С. 22-28.
92. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И. Напалков [и др.]. – М.: МИСиС, 2002. – 376 с.
93. ГОСТ Р 53777-2010. Лигатуры алюминиевые. Технические условия. – Вед. 2010-03-25. – М.: Стандартинформ: Тип. «Московский печатник», 2010. – 11 с.
94. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2000.
95. Никитин, В.И. О ГОСТ Р 53777-2010. Лигатуры алюминиевые / В.И. Никитин // VI Междунар. науч.-практ. конф. «Прогрессивные литейные технологии [материалы]. – М.: МИСиС, 2011. – С. 66-69.
96. Кандалова, Е.Г. Оценка характеристик модифицирующих лигатур / Е.Г. Кандалова, В.И. Никитин // Литейное производство. – 1996. – № 9. – С. 16-18.
97. Кандалова, Е.Г. Критерии качества модифицирующей лигатуры на основе алюминия / Е.Г. Кандалова [и др.] // Литейное производство. – 1999. – № 1. – С. 25-27.

98. Кривопапов, Д.С. О влиянии Sr, Ti, В на модифицируемость доэвтектических силуминов / Д.С. Кривопапов, В.И. Никитин [и др.] // Литейное производство. – 2012. – № 1. – С. 24-28.
99. Бродова, И.Г. Получение Al-Ti лигатуры методом алюмотермии / И.Г. Бродова [и др.] // VII Междунар. науч.-техн. симпозиум «Наследственность в литейных процессах» [материалы]. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 194-199.
100. Бродова, И.Г. Принципы создания высокопрочных наноструктурных алюминиевых сплавов с использованием взаимосвязи жидкого и твердого состояния / И.Г. Бродова // VII Междунар. науч.-техн. симпозиум «Наследственность в литейных процессах» [материалы]. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 304-311.
101. Кокоулин, В.Г. Модифицирование алюминиевых сплавов с применением лигатур с дисперсными интерметаллидами / В.Г. Кокоулин [и др.] // Цветные металлы. – 1989. – № 5. – С. 94-96.
102. Шпаков, В.И. Прутковая лигатура Al-Ti-B для модифицирования Al-Mg-Si сплавов / В.И. Шпаков // Литейное производство. – 1997. – № 8-9. – С. 16-17.
103. Ганиев, И.Н. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1985. – 143 с.
104. Немененок, Б.М. Рациональная технология получения стронцийсодержащих лигатур / Б.М. Немененок, А.П. Божок // Литейное производство. – 1996. – № 8. – С. 18-20.
105. Никитин, В.И. Наследственное влияние структур лигатуры Al+10 %Sr на модифицируемость бинарного доэвтектического силумина / В.И. Никитин [и др.] // V Междунар. науч.-практ. конф. «Прогрессивные литейные технологии» [материалы]. – М.: МИСиС, 2009. – С. 88-92.
106. Никитин, К.В. Исследование и разработка технологических основ избирательного модифицирования силуминов: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04: защищена: утв. / Никитин Константин Владимирович. – Самара, 2003. – 180 с.
107. Скрипов, В.П. Метастабильная жидкость / В.П. Скрипов. – М.: Наука, 1992. – 312 с.
108. Хрычиков, В.Е. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок / В.Е. Хрычиков [и др.] // Литейное производство. – 2007. – № 7. – С.2-5.
109. Кондратюк, С.Е. Наследственное модифицирование литых сталей / С.Е. Кондратюк [и др.] // Литейное модифицирование. – 2013. – № 6. – С. 8-10.

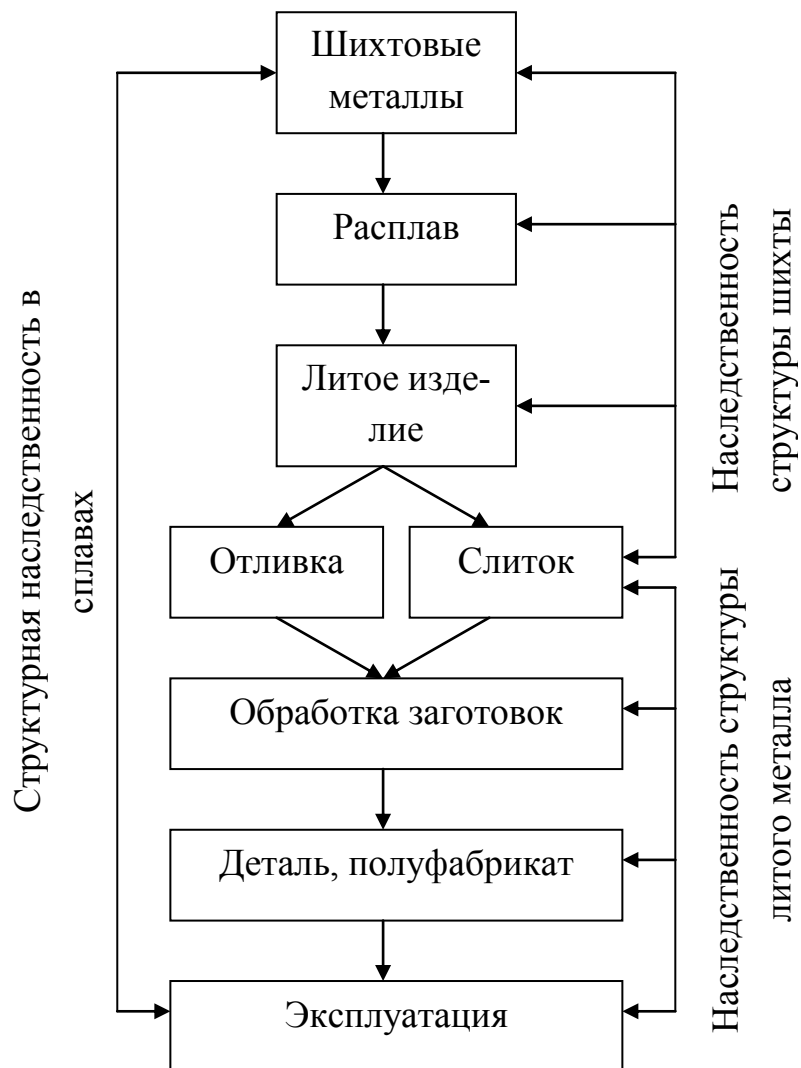
110. Беляков, А.И. Изготовление отливок из чугуна и шаровидным графитом в различных литейных цехах / А.И. Беляков // Заготовительные производства в машиностроении. – 2014. – № 9. – С. 11-16.
111. Никитин, В.И. Развитие и перспективы генной инженерии в сплавах / В.И. Никитин // VI Междунар. науч.-практ. конф. «Генная инженерии в сплавах» [тезисы]. – Самара: СамГТУ, 1998. – С. 5-10.
112. Ловцов, Д.П. О механизме проявления наследственности в сплавах при физических методах воздействия на расплав / Д.П. Ловцов // VI Междунар. науч.-практ. конф. «Генная инженерии в сплавах» [тезисы]. – Самара: СамГТУ, 1998. – С. 16-18.
113. Крестьянов, В.И. Роль наследственных факторов при получении ЧШГ с высокими свойствами в литом состоянии // VI Междунар. науч.-практ. конф. «Генная инженерии в сплавах» [тезисы]. – Самара: СамГТУ, 1998. – С. 47-49.
114. Никитин, В.И. О применении генной инженерии в цветных сплавах / В.И. Никитин // Цветные металлы. – 1999. – № 9. – С. 105-108.
115. Гаврилин, И.В. О механизме образования жидких литейных сплавов / И.В. Гаврилин // Металлургия машиностроения. – 2010. – № 2. – С. 7-11.
116. Попель, П.С. Строение расплавов и проблема структурной металлургической наследственности / П.С. Попель // VII Междунар. науч.-техн. симпозиум «Наследственность в литейных процессах» [материалы]. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 42-52.
117. Никитин, К.В. Теоретические и практические предпосылки развития технологий наномодифицирования сплавов на основе алюминия / К.В. Никитин // VII Междунар. науч.-техн. симпозиум «Наследственность в литейных процессах» [материалы]. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 286-290.
118. Курганов, В.А. Наследственность и новые технологии получения конструкционных чугунов / В.А. Курганов // VII Междунар. науч.-техн. симпозиум «Наследственность в литейных процессах» [материалы]. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 64-68.
119. Никитин, К.В. Влияние аморфной лигатуры на структуру заэвтектического силумина / К.В. Никитин [и др.] // VII Междунар. науч.-техн. симпозиум «Наследственность в литейных процессах» [материалы]. – Самара: СамГТУ, 2008. – С. 296-299.
120. Никитин, В.И. Оптимизация свойств сплава АЛ23-1 при литье в кокиль / В.И. Никитин, В.С. Исмагилов [и др.] // Литейное производство. – 1998. – № 9. – С. 17-18.

121. Никитин, В.И. Испытания мелкокристаллических модификаторов для обработки алюминиевых расплавов в условиях ОАО «АВТОВАЗ» / В.И. Никитин, К.В. Никитин [и др.] // Литейное производство. – 2014. – № 7. – С. 5-8.
122. Никитин, К.В. Перспективы применения физических способов воздействия при жидкофазном получении алюминиевых сплавов, армированных или модифицированных наноразмерными неметаллическими частицами / К.В. Никитин, В.И. Никитин [и др.] // Литейщик России. – 2013. – № 7. – С. 29-32.
123. Никитин, К.В. Наследственное влияние структуры шихтовых металлов на плотность алюминиевых расплавов системы Al-Si / К.В. Никитин, В.И. Никитин [и др.] // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2014. – № 6. – С. 22-27.
124. Никитин, В.И. Состояние и перспективы литейной промышленности – основной заготовительной базы машиностроения / В.И. Никитин // Металлургия машиностроения. – 2011. – № 2. – С. 2-5.
125. Никитин, В.И. Технологии генной инженерии в литых сплавах – это реальность / В.И. Никитин, К.В. Никитин // Тр. 12-го съезда литейщиков России. – Нижний Новгород, 2015. – С. 244-251.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Классификация структурной наследственности



Специальные способы обработки шихты



**Действие и влияние безразмерных критериев α , ω и β
(алюминий – основа, по Гуляеву Б.Б.)**

Элемент	Характеристика элементов	Тип превращения	Критерий		Границы выбора по α , β , ω
			α	ω	
Mg	Основные легирующие	Э	18,9	0,50	$\alpha \geq 1$ $\omega \geq 0,1$
Zn		Э	66,5	0,75	
Cu		Э	2,5	0,14	
Si		Э	1,59	0,14	
V	Вспомогательные легирующие и модификаторы	П _в	0,2	4,0	$\alpha = 0,01 \dots 1$ $\omega \geq 0,05$
Mn		Э	0,89	0,77	
Be		Э	0,25	0,10	
Cd		М	0,1	0,05	
Pb		М	0,025	0,125	
Ti		П _в	0,7	3,5	$\alpha = 0,01 \dots 1$ $\omega \geq 2,0$
Zr		П _в	0,08	2,7	
Cr		П _в	0,39	2,0	
Mo		П _в	0,05	2,3	
B		Э	0,05	0,16	$\beta = 0,2 \dots 0,6$ $\omega = 0,1 \dots 0,08$
Sr		Э	0,04	0,13	
Sb		Э	0,02	0,08	
Bi		М	0,01	0,05	
Fe	Вредные	Э	0,025	0,029	$\alpha < 0,01$
Ni		Э	0,023	$9,2 \cdot 10^{-3}$	
O	Нейтральные	М	$1 \cdot 10^{-4}$	0,2	$\omega < 0,5$
H		М	$8 \cdot 10^{-6}$	0,053	
N		М	$8 \cdot 10^{-4}$	0,5	
Na		М	$2 \cdot 10^{-3}$	0,014	

Обозначения: Э – эвтектика; П_в – верхняя перитектика; М – монотектика

Основные термины по наследственности в сплавах [1, 2, 52]

ГЕН (греч. *genos* – род, происхождение) – химико-структурированная единица (элемент структуры), несущая набор наследственной информации от шихтовых металлов через жидкую фазу к литым изделиям и далее через все переделы, вплоть до эксплуатации деталей в машине и их рециклирования.

ГЕНЕТИКА (греч. *genesis* – происхождение) – наука о наследственности и наследовании в металлах и сплавах, а также о методах управления ими.

ГЕННАЯ ИНЖЕНЕРИЯ РАСПЛАВОВ – научное направление создания литейных сплавов и технологий с использованием структурной наследственности (преемственности). Суть генной инженерии расплавов заключается в следующем: в шихтовые материалы специальными методами закладывается положительная структурно-химическая информация, которая проявляется и передается затем через все переделы (плавку, обработку расплава, кристаллизацию, термообработку). Например, обработка (раздробление, механические воздействия и другое) исходных шихтовых материалов, получение лигатур самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, модифицирование мелкокристаллическими модификаторами и др.

НАСЛЕДОВАНИЕ – процесс передачи генетической информации от одного физического состояния металла (сплава) другому состоянию (Твердое – Жидкое – Твердое). См. *Явление структурной наследственности. Эффект структурной наследственности.*

НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ МЕТАЛЛА, «память кристаллизации» – зависимость между структурами (строением) шихтовых материалов и получаемого металла, сохранение формы и кристаллографической ориентации каких-либо элементов структуры после прямого (при охлаждении) и обратного (при нагреве) полиморфного превращения. См. *Эффект памяти.*

ТЕРМООБРАБОТАННАЯ ШИХТА – шихтовые металлы, подвергнутые перед расплавлением различным режимам термической обработки. См. Генная инженерия расплавов.

ТЕХНОЛОГИЯ ГЕННОЙ ИНЖЕНЕРИИ (ТГИ) – технологии, созданные на основе генной инженерии расплавов и целенаправленного управления закономерностями наследственности в металлах.

КД-ШИХТА – шихтовые металлы, подвергнутые кристаллизации под давлением. См. Генная инженерия расплавов.

БЫСТРОКРИСТАЛЛИЗОВАННАЯ ШИХТА – шихтовые металлы, подвергнутые кристаллизационной обработке со скоростью охлаждения более 30 °С/с. Металл, выплавленный из быстрокристаллизованной шихты, обладает повышенным качеством. См. *Генная инженерия расплавов*.

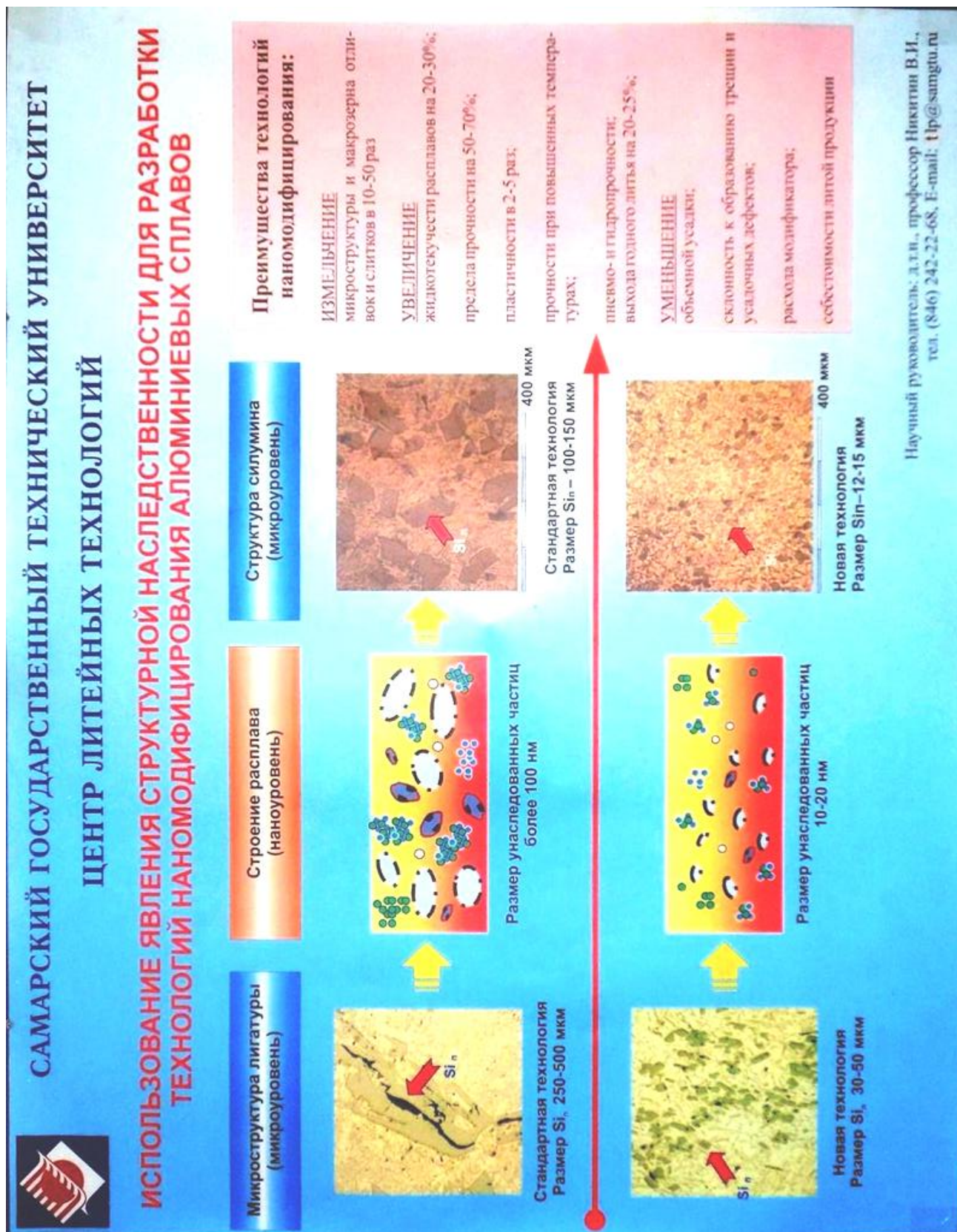
ДЕФОРМИРОВАННАЯ ШИХТА – шихтовые металлы, подвергнутые перед расплавлением холодной или горячей деформации. См. *Генная инженерия расплавов*.

СВС-ЛИГАТУРА – лигатура, получаемая с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза непосредственно в расплаве.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ШИХТОВЫХ МЕТАЛЛОВ – новые способы обработки (подготовки), вызывающие кардинальное изменение внешних и внутренних форм и строения шихтовых материалов; по агрегатному состоянию материалов. Специальные способы обработки шихтовых металлов разделяют на жидкофазные, кристаллизационные, твердофазные, диспергированные и комбинированные.

ЭФФЕКТ (КОЭФФИЦИЕНТ) СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ – критерии ЭН (K_n), оценивающие степень проявления структурной наследственности: $ЭН=100(A_1 - A_n)/A_1$ или $K_n=A_1/A_0$, где A_1 и A_0 – количественные характеристики сплавов (изделий), полученных по технологиям генной инженерии (индекс 1) и традиционным (индекс 0).

ЯВЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ (ЯСН) – совокупность закономерностей структурной наследственности, установленная В.И. Никитиным (1990-1995 гг.), объясняющих последовательность и механизм закладки, передачи и проявления структурной информации в системе «Шихта – Расплав – Литое изделие – Деталь». Первая закономерность – закладка структурной информации осуществляется путем обработки шихтовых металлов спец. способами; вторая – склонность сплавов к наследованию определяется физико-химическими критериями, характеризующими взаимодействие основы с компонентами сплава; третья – унаследованные дисперсные частицы в расплаве (элементы структур расплава) являются генами структурной информации шихтового материала; четвертая – унаследованные расплавом дисперсные частицы служат потенциальными центрами кристаллизации; пятая – выполняется условие (эмерджентности), когда целое не равно сумме слагаемых составляющих элементов системы.





ЦЕНТР ЛИТЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра «Литейные и высокоэффективные технологии»

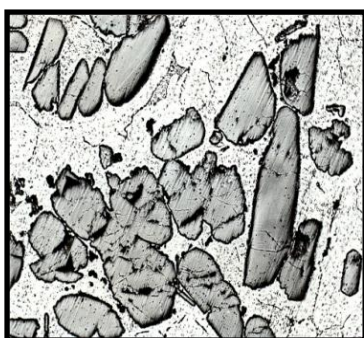
ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Разработаны технологии получения и применения эффективных мелкокристаллических модификаторов (МКМ)

Составы МКМ: AlTi_5 , AlSr_{10} , AlTi_5Cu_3 , AlTi_5Mg_2 и др.

Виды МКМ: пруток, лента, чипсы, пластины

Микроструктуры традиционных лигатур

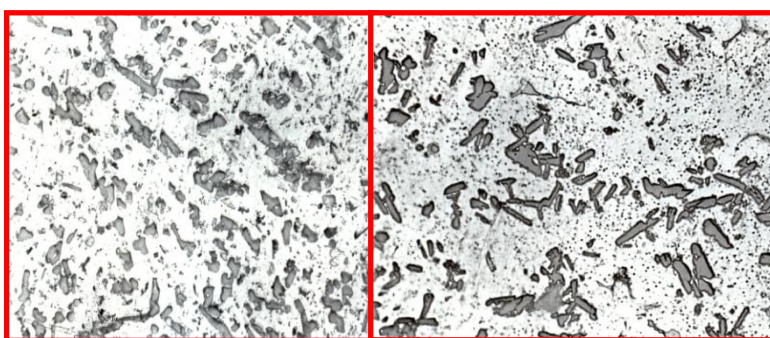


Чушковая AlTi_{10}
Производство ф.LSM, Великобритания
(размер $\text{TiAl}_3=123 \times 38 \text{ мкм}$)



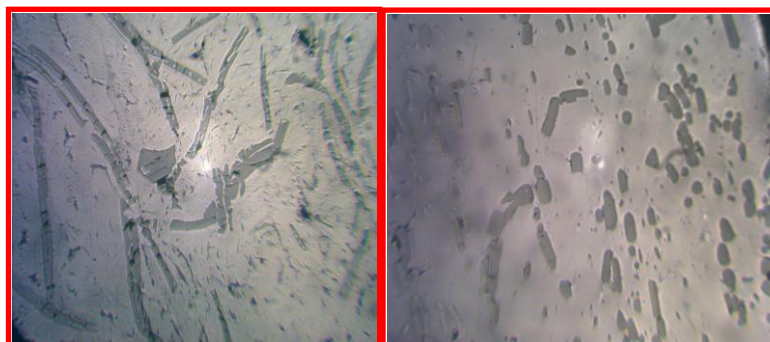
Чушковая AlSr_{10}
Производство ф.LSM Великобритания
(размер $\text{SrAl}_4=500 \text{ мкм}$)
($N=24 \text{ шт/мм}^2$)

Микроструктуры мелкокристаллических



Валковая AlTi_5
Производство ЦЛТ, СамГТУ
(размер $\text{TiAl}_3=6 \text{ мкм}$)

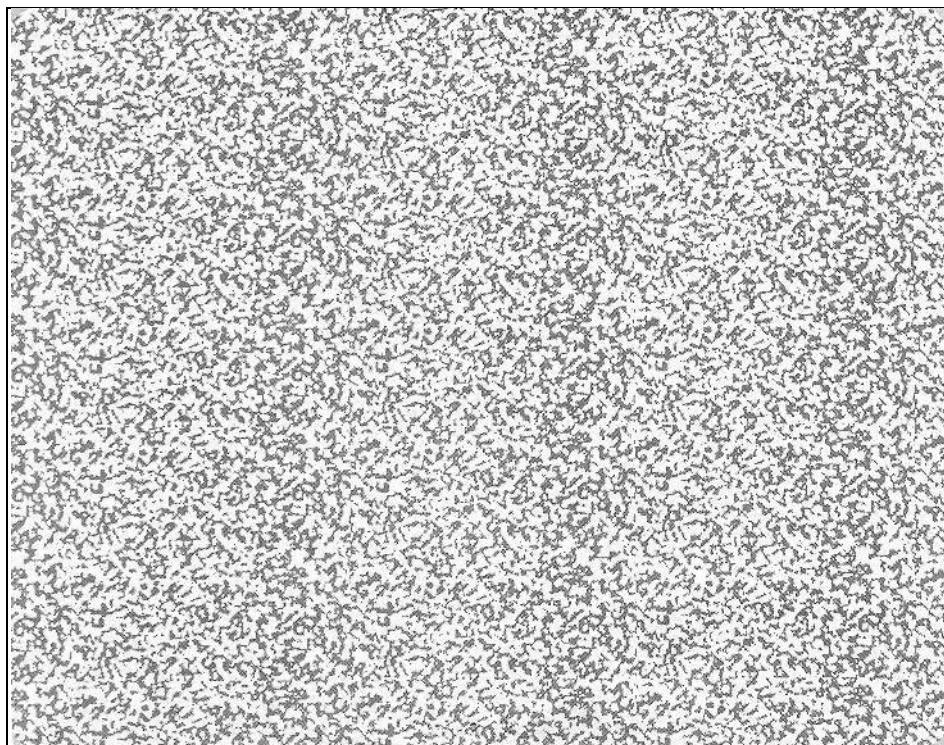
Центробежная AlTi_5Cu_3
Производство ЦЛТ, СамГТУ
(размер $\text{TiAl}_3=12 \times 7 \text{ мкм}$)



Валковая AlSr_{10}
Производство ЦЛТ, СамГТУ
(размер $\text{SrAl}_4=17 \text{ мкм}$)
($N=1168 \text{ шт/мм}^2$)

Комплексно-обработанная AlSr_{10}
Производство ЦЛТ, СамГТУ
(размер $\text{SrAl}_4=6 \text{ мкм}$)
($N=7214 \text{ шт/мм}^2$)

**Мечта литейщика: мелкая и однородная микроструктура
сплавов по всему сечению отливки**



Достигаемые и прогнозируемые характеристики различных алюминиевых сплавов при использовании ЯСН и ТГИ



ЯСН – явление структурной наследственности

КЛР – коэффициент линейного расширения

КПИ – коэффициент полезного использования

ОМД – обработка металлов давлением

ТО – термическая обработка

МО – механическая обработка

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Тема 1.1 ВВЕДЕНИЕ. ПРОБЛЕМА НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В ЛИТЫХ СПЛАВАХ	5
1.1.1. ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОЦЕССОВ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ	6
1.1.2. ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРОБЛЕМЫ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В СПЛАВАХ	10
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	13
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	13
Тема 1.2 НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ	14
1.2.1. ИЗ ИСТОРИИ НАСЛЕДСТВЕННОСТИ В ЧЕРНЫХ СПЛАВАХ.....	14
1.2.2. НАСЛЕДСТВЕННОСТЬ В ЦВЕТНЫХ СПЛАВАХ.....	18
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	21
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	22
Тема 2.1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЯСН В СПЛАВАХ	22
ВВЕДЕНИЕ	22
2.1.1. О СОВРЕМЕННЫХ МОДЕЛЯХ РАСПЛАВОВ	24
2.1.2. СВЯЗЬ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ СО СТРУКТУРОЙ ШИХТОВЫХ МЕТАЛЛОВ	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	41
Тема 2.2 МЕХАНИЗМЫ ЯСН.....	42
2.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УНАСЛЕДОВАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВА.....	43
2.2.2. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЯСН	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	59
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	59
Тема 3.1 СПЕЦИАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ШИХТОВЫХ МЕТАЛЛОВ (ССОШМ)	60
3.1.1. ТРАДИЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ И ПОЛУЧЕНИЯ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	62
3.1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ССОШМ. ЖИДКОФАЗНАЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ ОБРАБОТКИ	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	73
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	73
3.1.3. ТВЕРДОФАЗНАЯ ОБРАБОТКА ШМ.....	74
3.1.4. ДИСПЕРГИОННАЯ И КОМБИНИРОВАННАЯ ОБРАБОТКИ.....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	84

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	85
Тема 4.1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НАСЛЕДОВАНИЯ (ГЕНЕЗИС МЕТАЛЛОВ)	85
4.1.1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЛАВКИ И ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА.....	86
4.1.2. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЛИТЬЯ И ОБРАБОТКИ ОТЛИВОК	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	98
Тема 5.1 МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЯСН.....	99
5.1.1. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ С ДИСПЕРСНОЙ СТРУКТУРОЙ.....	100
5.1.2. КРИТЕРИИ КАЧЕСТВА МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ (пп. 5.1.1, 5.1.2)	113
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	113
5.1.3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПЛАВОВ ДОБАВКАМИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ (МКМ).....	114
5.1.4. МЕХАНИЗМ ГЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ.....	125
ЗАКЛЮЧЕНИЕ (пп. 5.1.3, 5.1.4)	128
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	129
Тема 6.1 СОЗДАНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ГЕННОЙ ИНЖЕНЕРИИ (ТГИ) В СПЛАВАХ	129
6.1.1. ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ТГИ.....	129
6.1.2. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБРАБОТКИ ШИХТЫ И РАСПЛАВОВ	132
6.1.3. ПРИМЕНЕНИЕ ТГИ В ЦВЕТНЫХ И ЧЕРНЫХ СПЛАВАХ.....	133
6.1.4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТГИ В МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИИ ..	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	147
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	148
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	149
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	159

Учебное издание

Наследственность в литых сплавах

НИКИТИН Владимир Иванович

Редактор *Н.В. Беганова*
Компьютерная верстка *И.О. Миняева*
Выпускающий редактор *Е.С. Захарова*

Подписано в печать 08.12.15.
Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Усл. п. л. 9,88. Уч.-изд. л. 9,85.
Тираж 75 экз. Рег. № 215/15

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8