

Научная статья

УДК 669.046.527

doi: 10.30987/2223-4608-2022-3-3-9

Влияние состава шихтовой композиции электрошлакового процесса получения лигатуры Al-Ti-B на её структуру

Николай Николаевич Сафронов¹, д.т.н., **Ленар Рустамович Харисов²**, к.т.н.,
Марат Рашитович Фазлыев³, аспирант

^{1,2,3}Набережночелнинский институт Казанского (Приволжского) Федерального университета,
г. Набережные Челны, Россия

¹safronov-45@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4834-0226>

²ln271@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0434-0718>

³4763460@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0245-6007>

Аннотация. Рассмотрена технология получения модифицирующей лигатуры на основе системы Al-Ti-B, заключающейся в использовании комплекса процессов порошковой металлургии и электрошлакового литья. Этот комплекс позволяет получать прутковую лигатуру из стружечных отходов машиностроения, в которых элементы Al и Ti находятся в восстановленном состоянии.

Ключевые слова: сплавы алюминия, модифицирование, лигатура Al-Ti-B, зародышеобразование, электрошлаковое литье, дисперсные отходы машиностроения

Для цитирования: Сафронов Н.Н., Харисов Л.Р., Фазлыев М.Р. Влияние состава шихтовой композиции электрошлакового процесса получения лигатуры Al-Ti-B на её структуру // Наукоёмкие технологии в машиностроении. – 2022. – №3 (129). – С. 3-9. doi: 10.30987/2223-4608-2022-3-3-9.

Original article

Dry mix influence of electroslag process on Al-Ti-B ligature structure in course of its obtaining

Nikolay N. Safronov¹, Dr. Sc. Tech., **Lenar R. Kharisov²**, Can. Sc. Tech.,
Marat R. Fazliyev³, Post graduate student

^{1,2,3} Naberezhnye Chelny Institute of Kazan Federal University (Volga Region), Naberezhnye Chelny, Russia

¹ safronov-45@mail.ru, ² ln271@mail.ru, ³ 4763460@gmail.com

Abstract. Modifying ligature formulation based on the Al-Ti-B system, involving the use of a complex of powder metallurgy and electroslag casting processes has been viewed. This complex makes it possible to obtain a rod ligature from the chip machine-building scrap, where elements Al and Ti are in a reduced state.

Keywords: aluminum alloys, modification, Al-Ti-B ligature, nucleation, electroslag casting, dispersed machine-building scrap

For citation: Safronov N.N., Kharisov L.R., Fazliyev M.R. Dry mix influence of electroslag process on the structure of Al-Ti-B ligature in course of its obtaining. / Science intensive technologies in Mechanical Engineering, 2022, no.3 (129), pp. 3-9. doi: 10.30987/2223-4608-2022-3-3-9.

Введение

Алюминиевые сплавы находят широкое

применение в авио-, автомобиле- и других отраслях машиностроения благодаря малой плотности, высоким значениям удельных

характеристик прочностных и пластических свойств, относительно низкой стоимостью. Эти положительные качества алюминиевых сплавов во многом обусловлены модифицирующей обработкой их жидкого состояния, значительно повышающей свойства обсуждаемых сплавов при неизменном химическом составе. Из ряда применяемых модификаторов лигатура на основе системы Al-Ti-B имеет достаточно широкое распространение [1]. Область использования данной лигатуры достаточно обширна: это производство слитков для последующей экструзии, фольги, ответственных корпусных отливок в кокиль и песчаные формы. Поэтому исследования, направленные на улучшение её модифицирующих свойств, являются актуальными [2].

Технологический процесс получения лигатур насчитывает большое множество способов [3 – 6], среди которых можно отметить три основных, нашедших применение в производственной практике: сплавление чистых компонентов, алюмотермическое восстановление легирующего металла из его солей или оксидов и электролизное восстановление. Каждый способ получения лигатуры имеет преимущества и в тоже время обладает недостатками.

В настоящем исследовании поставлена задача – использовать для синтеза лигатуры Al-Ti-B дисперсные отходы машиностроения в виде стружечных отходов. Для решения указанной задачи предложена эффективная технология в виде комплекса порошковой металлургии и электрошлакового литья.

Методы порошковой металлургии позволяют провести подготовительные работы по формированию расходного электрода электрошлакового литья посредством таких технологических операций, как сушка стружечных отходов, их измельчение и смешивание в шаровой мельнице, работающей на определенных долях от критической скорости вращения, мундштучное прессование. Электрошлаковое литьё позволяет совместить процессы приготовления жидкой фазы синтезируемой лигатуры и получения литого пруткового изделия.

Использование в комплексе методов порошковой металлургии и электрошлакового литья позволяет избавиться от многих недостатков традиционных способов получения лигатуры Al-Ti-B, упрощая этот процесс, дает возможность регулировать соотношение фаз и структуру синтезируемой лигатуры с использованием дисперсных отходов машино-

строения за счет варьирования состава исходной шихты, позволяет получать материалы с минимально возможным содержанием примесей.

В настоящей работе приводятся результаты исследования структуры опытного лигатурного материала Al-Ti-B, полученного при различных соотношениях компонентов шихтовой композиции.

Методика и материалы

Для получения опытного материала лигатуры Al-Ti-B использовались следующие материалы: алюминий содержащий – стружечный отход силумина марки АК7 (88,9 % масс. Al); титан содержащий – стружечный отход технического титана марки BT1-00 (99,69 % масс. Ti); аморфный бор марки А (93,5 % масс. В).

Стружечные отходы подвергались сушке при температуре 250 °С, измельчению в шаровой мельнице (скорость вращения 0,75...0,80 от критической), просеиванию на получение размера фракции < 50 мкм. Смешивание компонентов шихтовой композиции производилось также в шаровой мельнице, однако вращающейся со скоростью 0,5...0,6 от критической. Компактирование смеси шихтовых материалов с целью получения расходного электрода осуществлялось мундштучным прессованием при степени обжатия, равной 93 %. Электрошлаковый процесс формирования пруткового лигатурного материала производился в шлаковой ванне, составленной из солей хлоридов и фторидов калия, магния и лития, при падении напряжения в ней 31 В и силе протекающего электрического тока 410 А.

В опытной прутковой лигатуре проводился анализ фазового состава зародышеобразующих частиц. Для этой цели применялся рентгеновский дифрактометр «Rigaku Miniflex 600» с CuK α – излучением. Количественную оценку микроструктуры проводили с помощью программы для анализа цифровых изображений Axio Vizion (Carl Zeiss) с использованием измерительных модулей Interactive Measurement (ProgramWizard).

Анализ результатов исследования

В работе проводилось исследование структуры опытной прутковой лигатуры Al-Ti-B, полученной из шихтовой композиции с различным соотношением компонентов. Эти соотношения представлены в табл. 1.

1. Массовые соотношения компонентов шихтовой композиции опытных прутковых лигатур Al-Ti-B

Номер шихтовой композиции	Массовое соотношение компонентов силумин АК7 : технический титан марки ВТ1-00 : аморфный бор марки А
1	97,6 : 1,4 : 1
2	97,3 : 1,7 : 1
3	97,0 : 2,0 : 1
4	96,7 : 2,3 : 1
5	96,4 : 2,6 : 1

Особенностью шихтовых композиций, представленных в табл. 1, является то, что во всех вариантах массовая доля аморфного бора одинакова. Изменяется доля технического титана в сторону её увеличения за счёт соответствующего снижения доли силумина. Такой формат составления опытных шихт обусловлен тем, что в получаемой лигатуре соотношение между содержащимися в них титаном и бором будет различным, что очевидно отразится на качестве лигатуры в плане модифицирующей способности за счёт приоритетности образования зародышеобразующих частиц.

В полученных опытных образцах лигатуры Al-Ti-B зародышеобразующие частицы по их крупности можно разделить на 2 группы, на порядок отличающиеся по указанному параметру. Анализ фазового состава мелких зародышеобразующих частиц показал, что они в основном состоят из связанных между собой атомов титана и бора в соотношении, соответствующем интерметаллиду TiB_2 . На рис. 1 представлен спектр микрорентгеноспектрального анализа этих частиц.

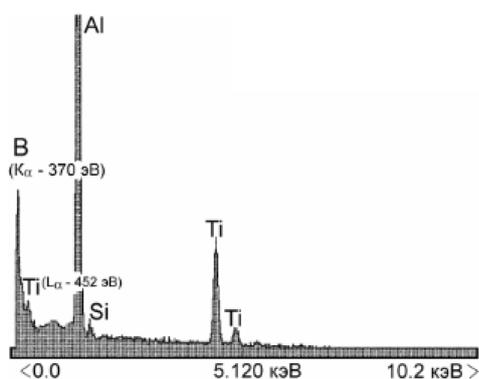


Рис. 1. Спектр микрорентгеноспектрального анализа мелких зародышеобразующих частиц

Анализ спектров крупных частиц позволил идентифицировать их фазовый состав, соот-

ветствующий интерметаллиду AlB_2 (опытные образцы, полученные из шихты 1 и 2 (табл. 1)) и интерметаллиду Al_3Ti (опытные образцы, полученные из шихты 4 и 5 (табл. 1)). Соответствующие спектры микрорентгеноспектрального анализа представлены на рис. 2.

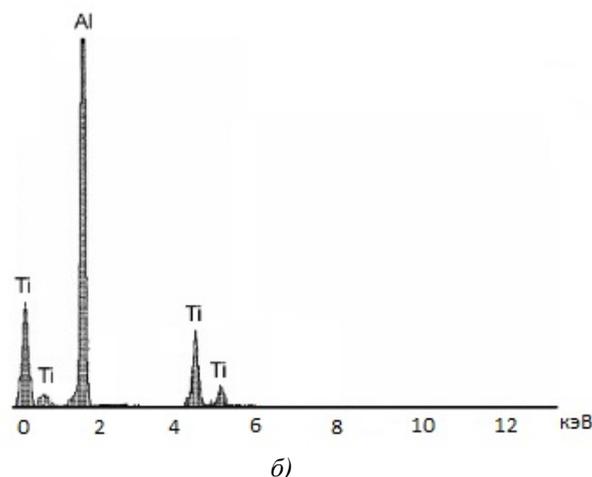
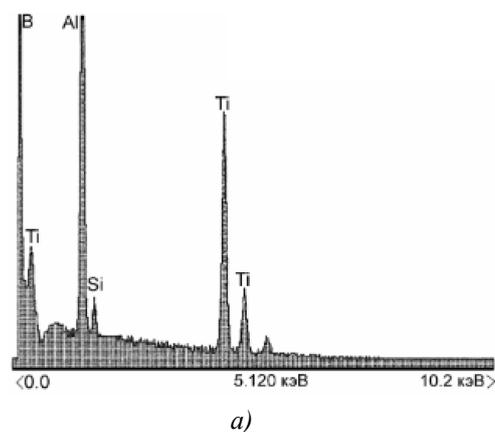


Рис. 2. Спектр микрорентгеноспектрального анализа крупных зародышеобразующих частиц:
 а – AlB_2 ; б – Al_3Ti

Представленные в табл. 1 варианты шихтовой композиции, из которых были получены опытные образцы лигатуры Al-Ti-B, определяют их структуру. Шихта 1 и 2 характеризуется таким соотношением титан- и бор-содержащих компонентов, обуславливает образование интерметаллида AlB_2 , ввиду дефицита титана, который полностью расходуется на синтез мелких зародышеобразующих частиц TiB_2 . Рис. 3 даёт представление о морфологии образовавшихся частиц AlB_2 , которые представлены на нём в виде выделений гексагональной и иглообразной формы на фоне зерен твердого раствора кремния в алюминии (светлые поля) и мелкодисперсной эвтектики его с кремнием (темные поля).

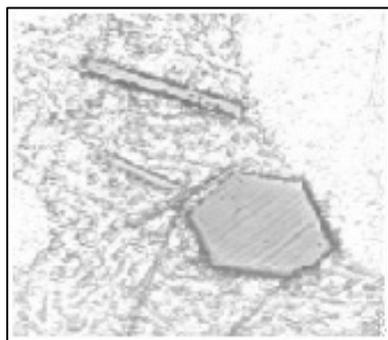


Рис. 3. Морфология включений AlB_2 в опытных образцах лигатуры, полученной из шихт 1 и 2 (табл. 1)

Шихта 3 обуславливает получение из неё опытной лигатуры Al-Ti-B, в которой титан преимущественно связан с бором, лишая себя и бора возможности связаться с алюминием. Такая приоритетная связь титана с бором объясняется не только составом шихтовой композиции, но и значительно отличающимся значением стандартной энтальпии образования интерметаллида TiB_2 ($\Delta H_{298}^\circ = -279,9$ кДж/моль) относительно других зародышеобразующих частиц Al_3Ti ($\Delta H_{298}^\circ = -144$ кДж/моль) и AlB_2 ($\Delta H_{298}^\circ = -67$ кДж/моль) [4, 7].

Шихта 4 и 5 характеризуется тем, что титансодержащий компонент таким образом соотносится с борсодержащим, что в получающейся опытной лигатуре Al-Ti-B титан, соединившись со всем количеством бора, становится не востребуемым для осуществления этой реакции и его остаток расходуется на установление связи с алюминием в виде интерметаллида Al_3Ti . Характерная структура полученных опытных образцов лигатуры Al-Ti-B из указанных шихт представлена на рис. 4, на котором интерметаллид Al_3Ti фигурирует в виде крупных неправильных многогранников.

В настоящем исследовании был также произведен анализ распределения различных зародышеобразующих частиц по их размеру. Результаты этого анализа представлены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что самыми мелкими зародышеобразующими частицами в опытных образцах лигатуры, полученных из всех шихт, представленных в табл. 1, являются интерметаллиды TiB_2 . Их средний размер характеризуется пределами 1,8...2,2 мкм и практически одинаков вне зависимости от состава шихты. Данный вывод основан на том,

что среди средневзвешенных размеров частиц TiB_2 , представленных в табл. 2, нет значения, которое является грубым промахом, о чём свидетельствует неравенство $\tau_{\max} = 1,41 < \tau_{\text{табл}} = 1,87$ (τ_{\max} – максимальное относительное отклонение, $\tau_{\text{табл}}$ – табличное значение относительного отклонения при уровне значимости 0,05 и числе измерений 5).

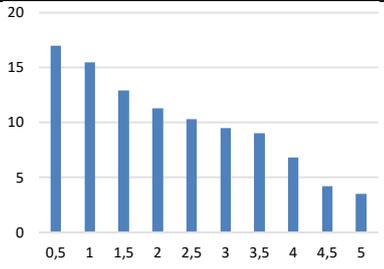
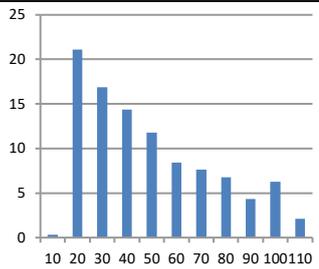
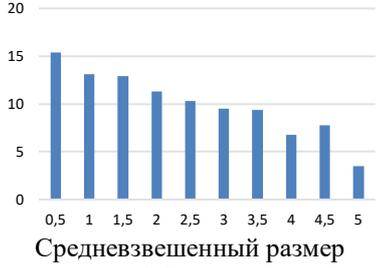
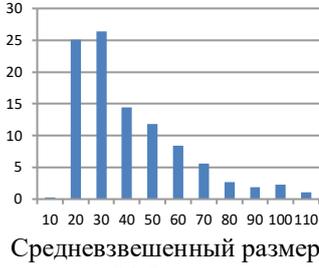
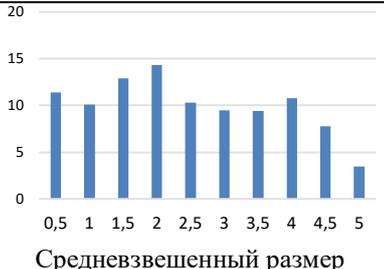
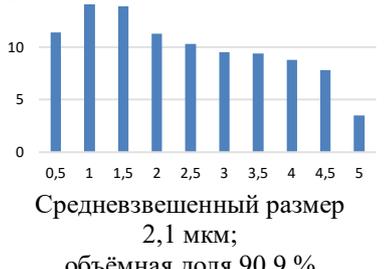
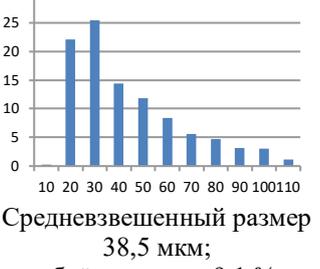
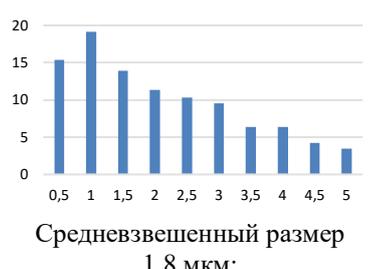
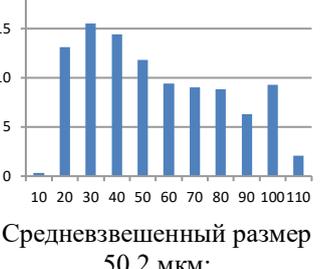


Рис. 4. Микроструктура опытных образцов лигатуры Al-Ti-B, полученных из шихт 4 и 5 (табл. 1)

Размеры других зародышеобразующих частиц на порядок больше. Самыми крупными оказались интерметаллиды Al_3Ti . AlB_2 несколько меньше по размеру, хотя порядок величины тот же. Относительно рассматриваемых зародышеобразующих частиц выявлена определённая закономерность их размера в зависимости от состава шихтовой композиции, из которых получена опытная лигатура Al-Ti-B. Дело в том, что состав формируемой шихты, представленной в табл. 1, значимо влияет на соотношение разновидностей, имеющих место зародышеобразующих частиц. Возвращаясь к интерметаллидам Al_3Ti и AlB_2 , проявляется общая для них характерная тенденция роста средневзвешенной величины размера частицы, прямо коррелирующего с их объёмной долей в совокупности зародышеобразующей субстанции микроструктуры опытной лигатуры.

Проведённые количественные исследования микроструктуры опытных образцов лигатуры Al-Ti-B, полученной из различных шихтовых композиций (табл. 1), выявили закономерность изменения объёмной доли наиболее эффективных в плане зерноизмельчающего эффекта при модифицировании алюминиевых сплавов частиц TiB_2 в зависимости от массовой доли титансодержащего компонента в шихте. Эта закономерность графически представлена на рис. 5.

2. Распределение зародышеобразующих частиц по их размеру

Номер шихтовой композиции	Зародышеобразующие частицы, карман, мкм/частота, %		
	TiB ₂	Al ₃ Ti	AlB ₂
1	 <p align="center">Средневзвешенный размер 1,9 мкм; объёмная доля 77,7 %</p>		 <p align="center">Средневзвешенный размер 44,3 мкм; объёмная доля 22,3 %</p>
2	 <p align="center">Средневзвешенный размер 2,0 мкм; объёмная доля 91,3 %</p>		 <p align="center">Средневзвешенный размер 36,0 мкм; объёмная доля 8,7 %</p>
3	 <p align="center">Средневзвешенный размер 2,2 мкм; объёмная доля 99,2 %</p>		
4	 <p align="center">Средневзвешенный размер 2,1 мкм; объёмная доля 90,9 %</p>	 <p align="center">Средневзвешенный размер 38,5 мкм; объёмная доля 9,1 %</p>	
5	 <p align="center">Средневзвешенный размер 1,8 мкм; объёмная доля 75,9 %</p>	 <p align="center">Средневзвешенный размер 50,2 мкм; объёмная доля 24,1 %</p>	

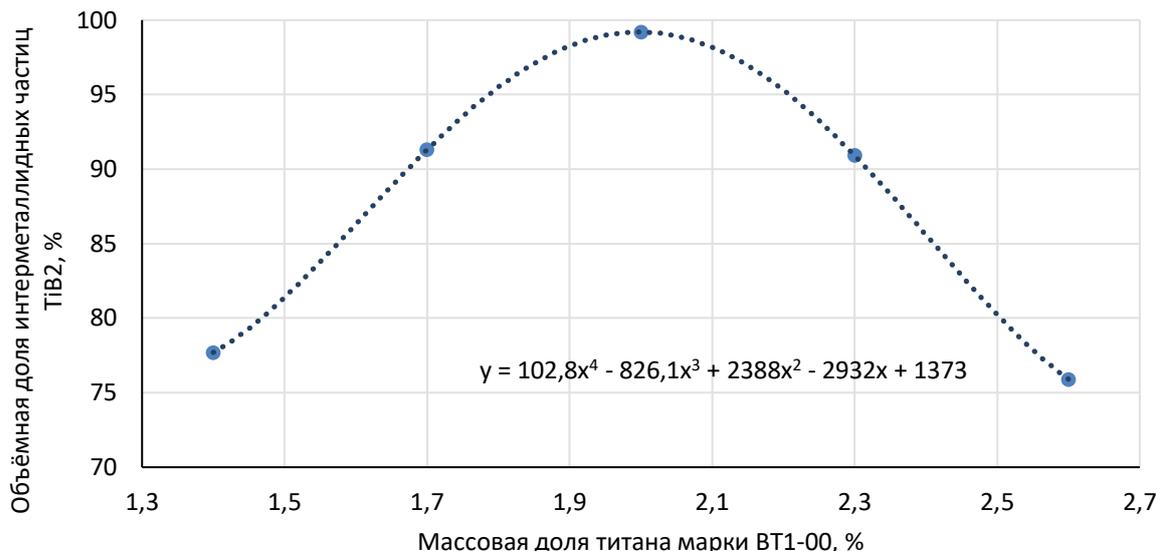


Рис. 5. Зависимость объемной доли частиц диборида титана TiB_2 в совокупности зародышеобразующей субстанции микроструктуры опытных образцов лигатуры Al-Ti-B от массовой доли титансодержащего компонента в шихте

Статистический анализ полученных экспериментальных данных позволил получить аппроксимирующую кривую линию, на которой разместились все точки, т.е. получено идеальное соответствие математической модели (полином 4 степени) экспериментальным данным, подтвержденное величиной достоверной аппроксимации $R^2 = 1$. Кривая на рис. 5 однозначно показывает имеющуюся адекватную функциональную связь между составами зерноизмельчающих частиц опытной лигатуры Al-Ti-B и шихтовой композиции, из которой она получена. Наличие максимума на обсуждаемой кривой в районе абсциссы, соответствующей шихтовой композиции № 3, указывает на приоритетность данной шихты перед остальными её вариантами в отношении приобретения полученной из неё лигатуры с наилучшими модифицирующими свойствами.

Заключение

Предложена технология получения модифицирующей лигатуры на основе системы Al-Ti-B, заключающейся в использовании комплекса процессов порошковой металлургии и электрошлакового литья. Этот комплекс позволяет получать прутковую лигатуру из стружечных отходов машиностроения (силумин АК7, технический титан марки ВТ1-00), в которых элементы Al и Ti находятся в восстановленном состоянии. Борсодержащим компо-

нентом шихты является материал аморфный бор марки А. В работе проведено исследование образцов опытных лигатур, полученных из 5 вариантов шихтовой композиции, в которых варьировалось соотношение между титан- и борсодержащими компонентами в пределах 1,4...2,6. Фазовым анализом зародышеобразующих частиц и количественной оценкой микроструктуры установлено, что наибольшее содержание мелких интерметаллидных частиц TiB_2 наблюдалось в лигатуре, полученной из шихты, в которой соотношение между титан- и борсодержащими компонентами равно 2.

СПИСОКИСТОЧНИКОВ

1. **Исследование** параметров совмещённой обработки для получения лигатурных прутков из сплавов системы Al-Ti-B / С.Б. Сидельников, Д.С. Ворошилов, А.А. Старцев и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. – 2015. – Т. 8. – №5. – С. 646-654.
2. **Бакулин, Д.В.** Влияние модифицирующей лигатуры Al-Ti-B на алюминиевые сплавы // Евразийский Научный Журнал. Рубрика: Технические науки. – 2020. – №5. – С. 45-46.
3. **Самораспространяющийся** высокотемпературный синтез алюминиевых сплавов: монография / А.Р. Луц, А.Г. Макаренко. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2008. – 175 с.
4. **Лигатуры** для производства Al и Mg-сплавов / В.И. Напалков, Б.И. Бондарев, В.И. Тарарышкин и др. – М.: Металлургия, 1983. – 159 с.

5. Колесов, М.С., Дегтярь, В.А., Принаев, А.Ф., Морец, В.Е. Технология производства модифицирующих лигатур // Литейное производство. – 1995. – №8. – 79 с.

6. Циммерман, Р. Металлургия и материаловедение / под ред. Р. Циммермана, К. Гюнтера. – М.: Металлургия. – 1982. – 479 с.

7. Напалков, В.И., Баранов, В.Н., Фролов, В.Ф. Лигатуры алюминия: структура и назначение: монография. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2019. – 176 с.

REFERENCES

1. Research parameters of combined processing for producing ligature rods from alloy system Al-Ti-B/ S.B. Sidelnikov, D.S. Voroshilov, A.A. Startsev, et.al. / Journal of the Siberian Federal University. Equipment and technologies, 2015, vol. 8, no. 5, pp. 646-654.

2. Bakulin, D.V. Influence of Al-Ti-B modifying ligature on aluminum alloys. / Eurasian Scientific Journal. Section: Technical sciences, 2020, no. 5, pp. 45-46.

3. Self-propagating high-temperature synthesis of aluminum alloys: monograph / A.R. Lutz, A.G. Makarenko, Samara, Samara State Technical University, 2008, 175 p.

4. Ligatures for the production of aluminum and magnesium alloys. / V.I. Napalkov, B.I. Bondarev, V.I. Tararyshkin et.al., Moscow: Metallurgiya, 1983, 160 p.

5. Kolesov, M.S., Degtyar, V.A., Pinaev, A.F., Morets, V.E. Production technology of modifying ligatures. / Foundry production, 1995, no. 8, 79 p.

6. Zimmerman, R. Metallurgy and materials Science / edited by R. Zimmerman, K. Gunter, Moscow: Metallurgiya, 1982, 479 p.

7. Napalkov, V.I., Baranov, V.N., Frolov, V.F. Aluminum ligatures: structure and purpose: monograph, Krasnoyarsk, Siberian Federal University, 2019, 176 p.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 06.12.2021; одобрена после рецензирования 20.12.2021; принята к публикации 01.01.2022.

The article was submitted 06.12.2021; approved after reviewing 20.12.2021; accepted for publication 01.01.2022.

