

УДК 669.046.527

*Сафронов Н.Н., д.т.н., профессор, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*Харисов Л.Р., к.т.н., доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*Фазлыев М.Р., соискатель, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ AL-Ti-B

Аннотация. Предложен и исследован технологический процесс изготовления прутковой лигатуры Al-Ti-B электрошлаковым литьём. Получен опытный прутковый материал лигатуры Al-Ti-B, электронно-микроскопические, микрорентгеноспектральные исследования, стереометрический анализ структуры которого показали приоритетное взаимодействие титана с бором. Это обстоятельство обусловило высокое качество модифицирующей лигатуры, выразившееся наличием в ней преобладающего количества мелких зародышеобразующих частиц диборида титана.

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

Введение

Качественные характеристики и служебные свойства алюминиевых сплавов во многом определяются их структурой, как на макро, так и на микроуровнях. Среди множества технологических мероприятий, влияющих на структуру алюминиевых сплавов, особое место занимает модифицирование, т.е. измельчение основных структурных составляющих за счет различных воздействий на расплав, что положительно сказывается на свойствах литых изделий. Данная концепция основана на представлениях о микронеоднородном строении жидких алюминиевых сплавов. Многочисленные исследования показывают, что процессы зародышеобразования твёрдой фазы в металлических расплавах обусловлены существованием различных химических и структурных неоднородностей [1]. Традиционными модификаторами для силуминов

являются различные флюсы на основе солей натрия и калия [2]. Однако они не лишены существенных недостатков, как с технологической, так и с экологической точки зрения.

В настоящее время в заготовительном производстве машиностроения алюминиевых конструкций остро стоит проблема гарантированного измельчения структуры литых сплавов. С решением этой задачи эффективно справляется лигатура Al-Ti-B. Данная лигатура обладает высокой модифицирующей способностью, обработка которой расплава способствует формированию тонкой равноосной структуры алюминия и его сплавов, что значительно повышает их механические и литейные свойства [3].

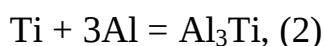
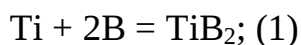
Основным и традиционным способом получения лигатуры Al-Ti-B является плавильно-литейная технология, различные варианты которой изложены в [5]. В качестве плавильного агрегата обычно используется печь сопротивления, в которой приготавливается расплав алюминия, имеющий температуру $\approx 800^{\circ}\text{C}$. После снятия шлака с поверхности металла осуществляют порционное введение в расплав алюминия смеси титана с борсодержащим компонентом, перемешивание расплава и его разливку. Другой вариант приведенной технологии [4] заключается в следующем. В алюминиевый расплав сначала вводят под его уровень в несколько приемов с помощью титанового колокольчика тетрафторборат калия KBF_4 . Расплав выдерживают с периодическим перемешиванием в течение получаса, нагревают до температуры 900°C и загружают титановую губку, пропитанную карналлитовым флюсом. Далее снимают с поверхности металла шлак и полученную лигатуру разливают в стальные изложницы.

Анализ особенностей плавильно-литейной технологии получения лигатуры Al-Ti-B позволяет сделать вывод о том, что она многостадийна, время- и энергоёмка, требует тщательную организацию процессов по подготовке шихтовых материалов, приготовлению расплавов в плавильном агрегате, разливке и кристаллизации готового продукта с привлечением сложного дорогостоящего оборудования. Указанные обстоятельства негативно

сказываются на эффективности применения обсуждаемой технологии и, в конечном счете, на себестоимости продукта.

Альтернативной технологией получения лигатуры Al-Ti-B, лишённой многих недостатков плавильно-литейной, может быть таковая, основанная на процессе электрошлакового литья с получением компактных слитков. Технологическое преимущество электрошлакового процесса в приложении формирования литой заготовки заключается в том, что синтез материала заготовки, доведение его до жидкого агрегатного состояния, заполнение им литейной формы и затвердевание синтезированного материала происходит непрерывно и одновременно, что исключает массу технологических переделов, присущих традиционным способам получения литой заготовки, в силу того, что в обычной плавильно-литейной технологии указанные операции разобщены. Кроме того, электрошлаковый металл отличается высоким качеством, обусловленным изоляцией металлического расплава слоем жидкого шлака и его рафинирующим воздействием на формирующийся металл в виде капель с высоко развитой поверхностью. Это обстоятельство гарантирует отсутствие таких негативных явлений, ухудшающих качество металла отливки, как загрязнение его газами, огнеупорами ковша и формовочной смесью, а при кристаллизации больших масс металла развитие ликвации, образование усадочных и газовых раковин.

В настоящем исследовании электрошлаковое литьё лигатуры Al-Ti-B дополнено СВС-процессом, который привносит в разрабатываемую технологию ряд преимуществ: экономия энергетических затрат, создание возможности эффективного рециклирования дисперсных производственных отходов [6]. В основе указанного процесса лежит реакция (1) образования диборида титана из элементов с энергетическим эффектом -323,63 кДж/моль при 298 К [7] и Al_3Ti из элементов (4) с энергетическим эффектом -144 кДж/моль.



которые инициируется в режиме безгазового химического горения в присутствии третьего компонента – «растворителя», в расплаве которого возможно формирование обсуждаемого продукта. Цель исследования – разработка технологического процесса получения лигатуры Al-Ti-V на основе комбинации электрошлакового литья с СВС при использовании дисперсных отходов машиностроения и получение качественного продукта.

Экспериментальная установка и технологический процесс синтеза лигатуры Al-Ti-V

Схема установка, на которой в настоящем исследовании производилось получение лигатуры Al-Ti-V, представлена на рисунке 1.

Данная установка основана на способе электрошлакового литья с переливом металла. Этот способ предполагает разделение процессов плавки электродов (7) и кристаллизации жидкого металла (2), которые осуществляются порознь в плавильной печи (4) и литейной форме (5). Жидкий металл (3) из

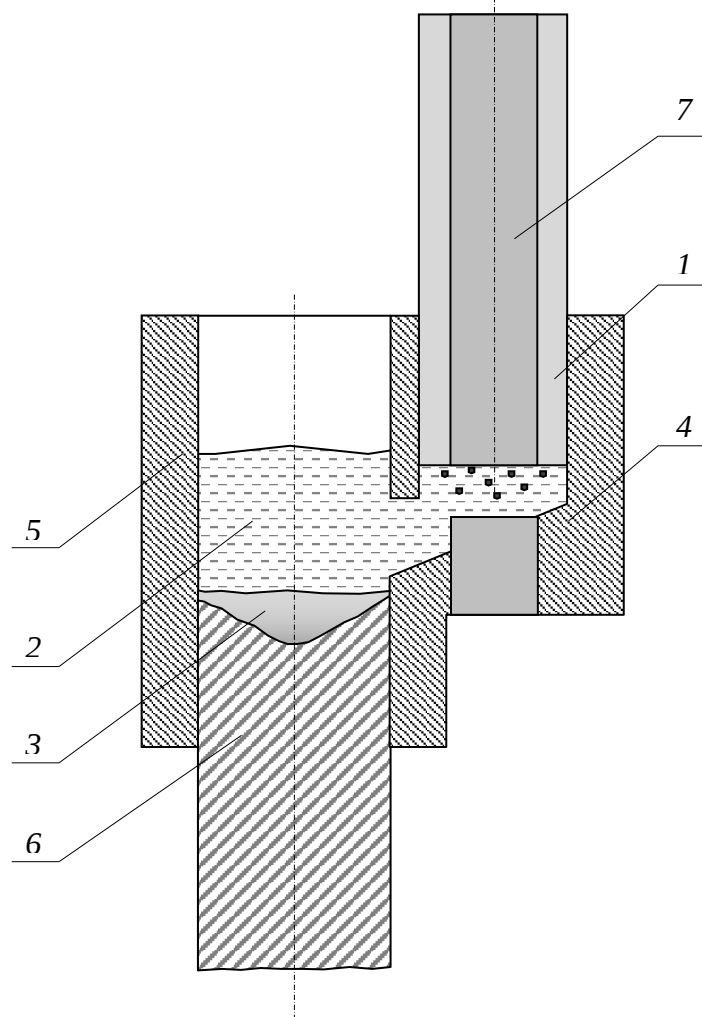


Рис.1. Схема установки
1 – мундштук;
2 – жидкий шлак;
3 – жидкий металл;
4 – плавильная печь;
5 – литейная форма;
6 – отливка;
7 – расходующий электрод

плавильной печи (4) поступает в форму (5) путем перелива. Металл в плавильной печи (4) и форме (5) постоянно находится под слоем жидкого шлака (2). В ходе процесса формирования лигатуры Al-Ti-B в виде прутка (6) с квадратным сечением (сторона квадрата равна 10 мм) литейная форма (5) по мере ее заполнения перемещается вниз относительно неподвижной плавильной печи (4). Основным материалом, из которого изготавливается экспериментальная установка (мунштук (1), плавильная печь (4), литейная форма (5)), является графит. Материалом жидкого шлака (2) служила смесь солей KCl, MgCl₂, LiF, MgF₂ в следующем массовом соотношении между собой: 30 : 30 : 30 : 10.

Исходными материалами для получения лигатуры Al-Ti-B служили стружечные отходы алюминиевого сплава аналогичной марки, подвергаемой модифицированию указанной лигатурой, а именно: АК7, технического титан марки BT1-00 и аморфный бор марки А. Химический состав перечисленных выше материалов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав (% масс.) исходных материалов для получения лигатуры Al-Ti-B

Алюминиевый литейный сплав марки АК7								
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ni	
88,9	7,7	0,9	1,4	0,4	0,3	0,2	0,2	
Технический титан марки BT1-00								
Ti	Fe	C	Si	N	O	H		
99,69	0,10	0,03	0,07	0,03	0,08	0,004		
Аморфный бор марки А								
В		Mg		Si		Fe		Влага
93,5		3,6		0,1		0,6		0,2

Приведенные в таблице 1 шихтовые материалы подвергаются сушке при температуре 250°С, измельчению, смешиванию и компактированию. Для диспергирования стружечных отходов использовалась шаровая мельница,

работающая в скоростном режиме вращения, соответствующем 0,75-0,80 от критической, когда шары внутри мельницы, совершая круговые движения, вращаются вместе с ее барабаном. Полученные порошки алюминиевого сплава АК7 и технического титана марки ВТ1-00 просеивались на системе сит 0045-05 (ГОСТ 3584-73) с целью получения размера фракции < 50 мкм.

Далее приготавливалась смесь порошкообразных компонентов (таблица 1), которая формировалась в шаровой мельнице, работающей в скоростном режиме вращения, соответствующем 0,5-0,6 от критической. Для осуществления указанной технологической операции необходимо определиться с массовым соотношением компонентов шихты. Известно [8], что в лигатуре Al-Ti-B формируются следующие зародышеобразующие частицы: TiB_2 , Al_3Ti , AlB_2 , $(AlTi)B_2$, среди которых наибольшей способностью к измельчению зерна модифицируемого алюминиевого сплава обладают частицы первого и последнего видов. Характерной особенностью указанных частиц является то, что атомное соотношение Ti и B одинаково 1:2. Очевидно, именно это соотношение в лигатуре является залогом наибольшего содержания в ней эффективных зародышеобразующих частиц. В этой связи нами, несмотря на рекомендуемые ГОСТ 53777-2010 составы лигатур, массовое соотношение смешиваемых порошкообразных компонентов (таблица 1) было принято на основе предыдущих рассуждений следующим: сплав АК7 : технический титана марки ВТ1-00 : аморфный бор марки А = 97:2:1.

Поскольку по завершению смешивания порошковых шихтовых компонентов предполагается компактирование смеси, то для облегчения процесса смешивания и последующего прессования смеси в отмеченную выше субстанцию вводится технологическая присадка – пластификатор на глицериновой основе в количестве 3,5 мас. % по отношению к порошковой субстанции. Полученная таким образом пластифицированная шихтовая смесь тщательно высушивается и направляется на мундштучное прессование, в результате которого получается равноплотное изделие в виде прутка диаметром 10 мм и длиной 500 мм. Процесс осуществляется при степени обжатия

материала, равной 93%. Данное изделие является расходуемым электродом (7), который подаётся в шлаковую ванну (2) плавильной печи (4) через мундштук (1). Шихтовая композиция расходуемого электрода (7) посредством качественного и количественного соотношения компонентов обуславливает синтез лигатуры Al-Ti-B требуемого состава.

Получение опытного образца лигатуры Al-Ti-B и анализ его микроструктуры

В настоящей работе приводятся результаты по опробованию экспериментальной установки (рисунок 1) на предмет получения лигатуры Al-Ti-B в виде прутка длиной 50 см. Исходные материалы, технология предварительной их подготовки, соотношение компонентов в порошковой смеси соответствуют вышеописанному. Полученный расходуемый электрод подвергался электрошлаковому процессу со следующими электрическими параметрами: ток, протекающий в шлаковой ванне, 410 А, падение напряжения в шлаковой ванне 31 В. Глубину шлаковой ванны поддерживали на уровне 45 мм, а скорость поступательного движения электрода 35 м/ч. Электропитание постоянным током экспериментальной установки осуществлялось сварочным преобразователем ПСГ-500 с генератором ГСГ-500, имеющем жесткую характеристику.

Полученная прутковая лигатура Al-Ti-B на экспериментальной установке технологией электрошлакового литья с использованием дисперсных отходов машиностроения подвергалась металлографическому исследованию. Известные составы лигатур Al-Ti-B [4] характеризуются наличием в структуре зародышеобразующих включений Al_3Ti , AlB_2 , имеющих размер $10\div 50$ мкм и более (в отдельных случаях до 100 мкм), а также более мелких (TiB_2 , $(AlTi)B_2$) с размером частиц $1\div 3$ мкм. В отношении измельчения структуры алюминия и его сплавов при модифицировании обсуждаемой лигатурой максимальный эффект этой технологической операции обеспечивается наиболее мелкими кристаллами (TiB_2 , $(AlTi)B_2$). Приоритетность последних кристаллов, как модификаторов, обусловлена не только малым их размером, что является залогом создания

большого количества центров кристаллизации модифицируемого алюминиевого расплава, но и тем обстоятельством, что они практически не растворяется в нём. Напротив, алюминид титана Al_3Ti растворяется в жидком алюминиевом расплаве со скоростью и полнотой растворения, определяемым температурой модифицируемого расплава, размерами кристаллов Al_3Ti и временем от момента введения лигатуры в расплав до кристаллизации металла. На основе приведенных выше рассуждений следует вывод о том, что модифицирующая способность лигатуры Al-Ti-B тем выше, чем больше в ней содержание мелких кристаллов TiB_2 и $(AlTi)B_2$ и соответственно меньше кристаллов Al_3Ti и AlB_2 .

С целью идентификации имеющихся в опытной прутковой лигатуре Al-Ti-B интерметаллидных частиц были проведены электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные исследования. На рисунке 2 представлено типичное электронное изображение структуры лигатуры, которое свидетельствует о наличии большого количества мелких интерметаллидных частиц, равномерно распределённых по объёму лигатуры. На этом же рисунке обозначены ряд частиц, расшифровка спектров которых по соотношению элементов представлена в таблице 2.

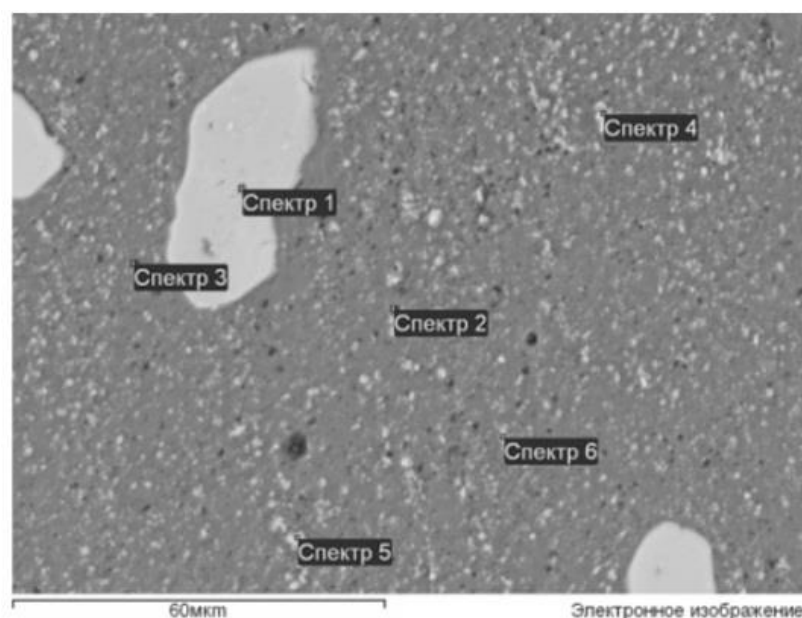


Рисунок 2. Электронное изображение структуры опытной лигатуры Al-Ti-B

Таблица 2 – Результаты электронно-микроскопические и микрорентгеноспектральные анализа опытной лигатуры Al-Ti-B

Спектр	Содержание элементов, % ат			
	B	Al	Si	Ti
1		75,14	0,63	24,23
2	65,97	15,42	0,37	18,24
3	66,41	5,86	0,24	27,49
4		72,76	1,55	25,69
5		74,50	0,70	24,80
6	67,51	4,83	0,68	26,98

Электронно-микроскопический и микрорентгеноспектральный анализ частиц опытной лигатуры Al-Ti-B позволил идентифицировать их на предмет соответствия интерметаллидам. Спектры частиц 1, 4, 5 имеют атомный состав, в котором соотношение элементов соответствует фазе Al_3Ti . Остальные спектры позволяют заключить о наличии связи между титаном и бором, соответствующей интерметаллидным соединениям TiB_2 и $(AlTi)B_2$.

Присутствующий в лигатуре титан образует интерметаллидные соединения с алюминием и бором. Выше было указано, что предпочтением обладает последняя связь, ввиду большей дисперсности зародышеобразующих частиц. Поэтому качество модифицирующей лигатуры во многом определяется величиной соотношения атомов титана, связанных с бором и алюминием. В настоящем исследовании для оценки качества опытного лигатурного материала Al-Ti-B был проведен стереометрический анализ его структуры. На рисунках 3 и 4 представлены гистограммы распределения частиц по их размеру, в которых титан связан с алюминием и бором соответственно.

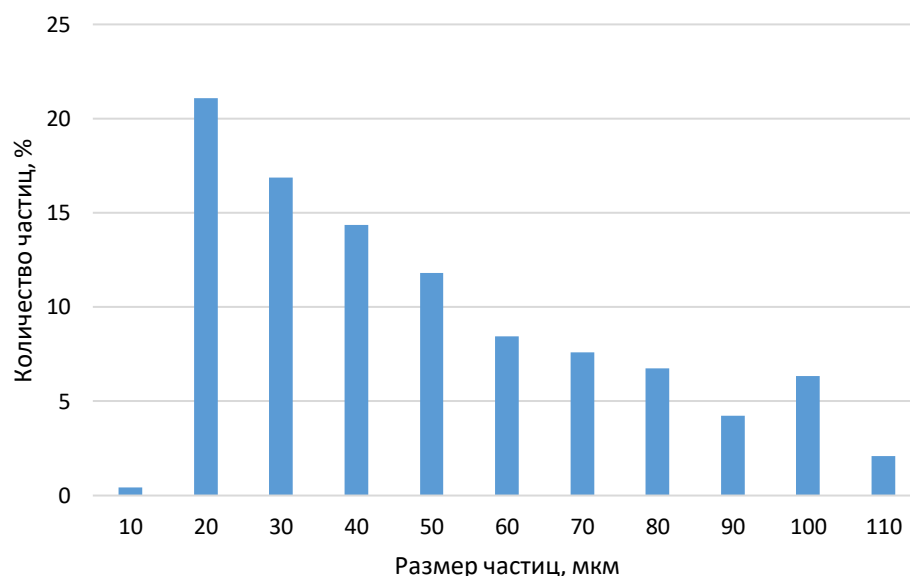


Рисунок 3. Гистограмма распределения частиц по их размеру, в которых титан связан с алюминием

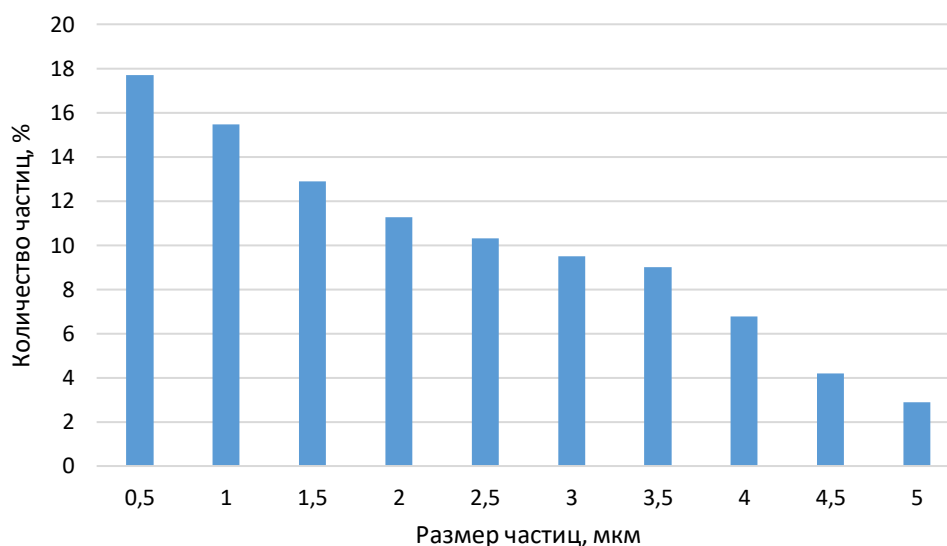


Рисунок 4. Гистограмма распределения частиц по их размеру, в которых титан связан с бором

Обработка данных стереометрического анализа структуры показала, что средневзвешенный размер частиц, в которых титан связан с алюминием, равен 44,2 мкм. Частицы, в которых титан связан с бором, на порядок меньше по размеру, средневзвешенное значение которого составляет 1,9 мкм. Таким образом, предлагаемая электрошлаковая технология литья прутковой лигатуры Al-Ti-B из шихты, основанной на использовании дисперсных отходов машиностроения с указанным выше соотношением её компонентов, создаёт предпосылки к приоритетному взаимодействию титана с бором и как следствие получением в

структуре большого количества мелких зародышеобразующих частиц. Стереометрического анализа структуры опытного лигатурного материала Al-Ti-B позволил оценить молярное соотношения титанов, связанных с алюминием и бором. Оно оказалось равным 17,3:82,7.

Заключение

Предложен и исследован технологический процесс изготовления прутковой лигатуры Al-Ti-B электрошлаковым литьём. В качестве исходных материалов использовались стружечные отходы алюминиевого сплава марки АК7, технического титана марки ВТ1-00 и аморфный бор марки А. Расходуемым электродом является изделие в виде прутка, полученное мундштучным прессованием смеси измельчённых исходных материалов в массовом соотношении АК7 : ВТ1-00 : аморфный бор = 97:2:1. По предложенной технологии и соотношении исходных материалов в шихтовой композиции получен опытный прутковый материал лигатуры Al-Ti-B, электронно-микроскопические, микрорентгеноспектральные исследования, стереометрический анализ структуры которого показали приоритетное взаимодействие титана с бором. Это обстоятельство обусловило высокое качество модифицирующей лигатуры, выразившееся наличием в ней преобладающего количества мелких зародышеобразующих частиц диборида титана, средневзвешенный размер которых составил 1,9 мкм.

Список использованных источников

1. Александров В.М. Материаловедение и технология конструкционных материалов. Учебное пособие. Часть 1. Материаловедение. Стандарт третьего поколения / В.М. Александров. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2015. – 327 с.
2. Никитин К.В. Модифицирование и комплексная обработка силуминов: учеб. пособие / К.В. Никитин. – 2-е изд., перераб. и доп. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. – 92 с.
3. Бакулин Д.В. Влияние модифицирующей лигатуры Al-Ti-B на алюминиевые сплавы // Евразийский Научный Журнал. – 2020. – № 5. – Рубрика: Технические науки

4. Лигатура алюминий-титан-бор: патент на изобретение RU 2 644 221 С1, МПК C22C 21/00 (2006.01), C22C 1/03 (2006.01) / Б.П. Куликов, П.В. Поляков, В.Ф. Фролов, А.И. Безруких; заявитель и патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Безотходные и малоотходные технологии» (ООО «БМТ») (RU). – № 2016152034; заявл. 27.12.2016; опубли. 08.02.2018, бюл. № 4.
5. Попов Д.А., Огородов Д.В., Трапезников А.В. Альтернативные источники борсодержащего сырья для производства лигатуры Al-B (обзор) // Труды ВИАМ. – 2015. – №10. – С. 41-47.
6. Манашев И.Р., Гаврилова Т.О., Шатохин И.М., Зиатдинов М.Х., Леонтьев Л.И. Утилизация дисперсных отходов ферросплавного производства на базе металлургического СВС-процесса. Известия Высших Учебных Заведений. Черная металлургия. 2020;63(8):591-599. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-8-591-599>
7. Крутский Ю.Л., Черкасова Н.Ю., Гудыма Т.С., Нецкина О.В., Крутская Т.М. Дибориды некоторых переходных металлов: свойства, области применения и методы получения. Часть 1. Дибориды титана и ванадия (обзор) // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 2. С.149-164. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-2-149-164>
8. Способ получения прутковой лигатуры алюминий-титан-бор: патент на изобретение RU 2 110 597 С1, МПК C22C1/03 / Шпаков В.И., Севрюков В.С., Галиева Л.В., Нощик А.И., Трифоненков Л.П., Иванова Н.В., Разумкин В.С., Никитин В.М.; заявитель: Акционерное общество "Красноярский металлургический завод". - № 96112349/02, заявл. 17.06.1996; опубли. 20.06.1998.

Safronov N.N., professor, Naberezhnye Chelny Institute, Kazan (Volga Region) Federal University

Kharisov L.R., assistant professor, Naberezhnye Chelny Institute, Kazan (Volga Region) Federal University

Fazliyev M.R., post-Graduate Student, Naberezhnye Chelny Institute, Kazan (Volga Region) Federal University

METHOD FOR OBTAINING Al-Ti-B ALLOY

Abstract: A technological process of the manufacture of Al-Ti-B rod addition alloy by electroslog casting has been proposed and investigated. According to the proposed

technology and the ratio of the initial materials in the charge composition, an experimental rod material of the Al-Ti-B addition alloy was obtained, electron-microscopic, micro-X-ray spectral studies, the stereometric structure analysis of which showed the priority interaction of titanium with boron. This circumstance determined the high quality of the modifying addition alloy, expressed in the presence in it of a predominant amount of small nucleating particles of titanium diboride.

Keywords: aluminum alloys, modification, Al-Ti-B addition alloy, nucleation, electroslag casting, dispersed mechanical engineering waste.

УДК 620.179.112

*Смирнова Н.Н., кандидат биологических наук, доцент,
Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»*

*Шарафутдинов Р.Н., кандидат биологических наук, доцент,
Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»*

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА

Аннотация: на лазерном дифракционном анализаторе частиц Микросайзер 201С проведён анализ размеров частиц порошков Al_2O_3 и TiO_2 , выбранных для разработки рецептуры СОЖ. Установлено, что в порошке оксида алюминия число наночастиц составляет 4%, а частицы в микродиапазоне 10-20 мкм имеют наибольшую суммарную удельную поверхность. В порошке TiO_2 преобладают наночастицы (более 90 %). Обоснован выбор базовых компонентов СОЖ по устойчивости к грибопоражению. Проведение исследования на основные показатели (антикоррозионные свойства, кислотное число, биопоражение) 8 проб технологической жидкости с разработанной рецептурой показали соответствие требованиям, предъявляемым к эмульсионным СОЖ.

Ключевые слова: технологическая жидкость, СОЖ, анализатор, оксид алюминия, оксид титана, рапсовое масло, индустриальное масло И-12А.

Введение

Современные процессы обработки металлов в машиностроительных и металлургических производствах невозможны без применения смазочно-