

УДК 669.715

**Н. Е. КАЛИНИНА<sup>1</sup>, В.Т. КАЛИНИН<sup>2</sup>, М.В. ГРЕКОВА<sup>3</sup>, Т.В. НОСОВА<sup>1</sup>,  
М.В. ГУЧЕНКОВ<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, Днепр

<sup>2</sup> Национальная металлургическая академия Украины, Днепр

<sup>3</sup> ГП «КБ «Южное», Днепр, Украина

## ВЛИЯНИЕ ШИХТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЯ ДИСПЕРСНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

С целью измельчения структуры алюминия, являющегося основой высокопрочных сплавов для авиационной и космической техники, проведены эксперименты по модифицированию нанодисперсными композициями на основе карбидов, нитридов и карбонитридов: титана, ванадия, кремния. Материалом для исследования служил технический алюминий марок А5, А97 и сплав Д16. Варьировали температуру литья и скорость вытягивания слитков из кристаллизатора. Использовали как твердую, так и жидкую шихту на основе чистого алюминия. Определяли содержание водорода в исходном и модифицированном алюминии. Установлено резкое измельчение зерна в модифицированном нанопорошками алюминии с применением твердой шихты. Получение мелкозернистой структуры и низкой пористости алюминиевых отливок на твердой шихте способствовало повышению предела прочности на 20% при высоком относительном удлинении по сравнению с немодифицированным состоянием. Цель работы — установить влияние твердой и жидкой шихты, модифицирования нанодисперсными композициями на зеренную структуру и свойства алюминия и его сплавов.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, шихта, модификатор, структура, зерно, механические свойства.

### Введение

При непрерывном литье слитков из технического алюминия и деформируемых алюминиевых сплавов в настоящее время используют жидкую шихту [1, 3] — жидкий алюминий, получаемый в электролизерах, который без обычной разливки в чушки сливают в печи для дальнейшей подготовки к литью. В жидком алюминии отсутствуют или теряют активность потенциальные центры кристаллизации [2]. Формируется крупнокристаллическая зеренная структура слитков, что может привести в процессе затвердевания отливок к возникновению в них трещин [3], а также к ухудшению технологичности при переработке слитков в профильную и листовую продукцию. При понижении температуры расплава кристаллизационная способность частично восстанавливается [4, 5].

### Экспериментальная часть

Роль агрегатного состояния шихты видна из экспериментов по отливке слитков сечением 60×100 мм из технического алюминия марки А5 при температуре литья 993 К и скорости вытягивания 0,22 м/с. Часть слитков отливали с использованием жидкой шихты — алюминия

А5, температура расплава которого при отборе из электролизера составляла 1123—1143 К. Другую часть отливали из твердой шихты — алюминия той же плавки, но разлитого в чушки и впоследствии расплавленного. Алюминий перед литьем рафинировали 0,3% флюса (KCl, NaCl, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>). Было установлено, что содержание водорода в алюминии, отобранном из электролизера, составляет 0,30·10<sup>-4</sup> %, тогда как в алюминии, полученном расплавлением чушек, оно уменьшается в 1,4 раза до 0,22·10<sup>-4</sup>%. Это объясняется понижением растворимости водорода в закристаллизованном алюминии [5]. Величина зерна в поперечном сечении слитков оказалась мельче при использовании твердой шихты: по периферии — в 3 раза, в промежуточной зоне — в 2 раза и в центральной зоне — в 10 раз.

Очевидно, что более мелкая структура и пониженное газосодержание, в результате чего снижается газонасыщенность границ зерен и уменьшается вероятность образования пористости, приводят к получению более высокого уровня механических свойств слитков, отлитых с использованием твердой шихты. Так, временное сопротивление  $\sigma_b$  образцов, вырезанных из промежуточной и центральной зон слитков,

при их получении на твердой шихте выше этой характеристики слитков на жидкой шихте соответственно на 20 и 18%; для периферии значения прочности близки. Относительное удлинение выше для всех трех зон при работе на твердой шихте соответственно на 22, 18 и 35% (таблица 1).

Таблица 1  
Размер зерна и механические свойства алюминия А97 в зависимости от модифицирования и состояния шихты

Сплав	$\sigma_{в}$ , МПа	$\delta$ , %	Площадь зерна, мм <sup>2</sup>
А97 исходный	78	40	3,8
А97 модифицированный Ti(CN) на жидкой шихте	85,8	38	2,4
А97 модифицированный Ti(CN) на твердой шихте	93,6	36	0,9

Влияние жидкой шихты проявляется и при использовании для модифицирования нанодисперсных порошков ряда химических соединений, получаемых методом плазмохимического синтеза [6, 8]. Их отличительной особенностью являются малые размеры частиц (50...100 нм). Ввиду затруднений с прямым введением наночастиц в расплав (низкая температура окисления и возгорания, высокая способность к пылеобразованию, наличие на зеркале жидкого алюминия пленки прочного оксида алюминия) нанопорошки вводили в жидкий алюминий в объеме модифицирующего прутка, отпрессованного из порошка и гранул алюминия по специально разработанной технологии. Высокая модифицирующая способность нанопорошков нитридов и карбидов, приводящая к предотвращению возникновения трещин в донной части крупногабаритных слитков из алюминия, установлена в работе [7].

Алюминиевый сплав Д16 получали в 20-т миксере. Сплав отбирали из форкамеры в мерный, окрашенный защитной краской тигель, и при выдержке его в расплаве (993 К) вводили в него модифицирующие прутки диаметром 10 мм, содержащие нанопорошки.

Аналогичные пробы заливали из того же сплава, но предварительно залитого в заготовки, впоследствии переплавленные. Плавки при использовании твердой шихты проводили в алундовых тиглях в электрической печи сопротивления. Количество вводимого прутка было принято таким, чтобы содержание нанопорошков в алюминии не превышало 0,05%. Оценку зеренной структуры проводили на продольных сечениях проб диаметром 30 мм высотой 120 мм, отлитых в кокиль.

Изучение структуры проб показало, что результатом применения жидкой шихты является более крупнозернистое строение. Замена жид-

кой шихты на твердую приводит к уменьшению величины зерна, к этому близки эффекты и от введения прутков из слитков и гранул. Значительный эффект измельчения проявляется при введении нанопорошков. Меньший из них дает V(CN) (в 4 раза), больший — SiC (в 10 раз) и B<sub>4</sub>C (в 10 раз). Нанопорошковые модификаторы более эффективно работают при использовании твердой шихты.

В следующей серии экспериментов в качестве жидкой шихты использовали алюминий марки А97 с температурами перегрева 973 и 1333 К. Модифицирование проводили нанодисперсным Ti(CN). Оценку зеренной структуры проводили по поверхности шлифов донной части технологических проб диаметром 54 мм, высотой 30 мм, отлитых в стальное кольцо, установленное на алундовую плиту.

Анализ структуры проб показал, что в случае заливки с 973 К неперегретого и немодифицированного алюминия средняя площадь зерна составляет 3,8 мм<sup>2</sup>, а перегретого до 1333 К и залитого с этой же температуры — увеличивается до 31,0 мм<sup>2</sup> (в 8 раз). В результате введения порошка Ti(CN) в перегретый до 1333 К и залитый с этой же температуры алюминий зерно уменьшается до 3 мм<sup>2</sup>, что в 1,2 раза меньше исходного состояния и в 9 раз меньше, чем зерно пробы, отлитой из перегретого немодифицированного расплава. При модифицировании нанопорошком Ti(CN) расплава с низкой температурой (973 К) и заливке с этой же температуры зерно уменьшается еще больше — до 2,4 мм<sup>2</sup>. Наибольший же эффект измельчения структуры перегретого расплава достигается в результате модифицирования Ti(CN) с последующим введением 25-30% твердого алюминия марки А97 и при заливке с пониженной до 973 К температурой — до 0,9 мм<sup>2</sup>, что меньше как исходного, так и перегретого и немодифицированного состояния. Очевидно, в этом случае в дополнение к прямому модифицированию происходит влияние твердой шихты.

При модифицировании алюминиевых сплавов небольшими добавками титана, циркония или совместно титана с бором эффект измельчения зерна зависит от четырех основных факторов: исходного состояния вводимых добавок (применяемых материалов), времени выдержки и температуры модифицируемого расплава, количества введенного модификатора и способа введения модифицирующих материалов. Модифицирующие элементы можно вводить лигатурой, смесью солей, газообразными веществами и лигатурным прутком в процессе литья. Все эти способы введения модификато-

ров широко апробированы в металлургической промышленности.

Для модифицирования алюминиевых сплавов широкое применение находит совместная добавка титана и бора, которая в настоящее время является самым сильным модификатором. Применение титана как модификатора достаточно полно описано у М. В. Мальцева [1]. Однако нужно отметить, что опыт непрерывного литья слитков показывает нестабильность модифицирования только добавками титана с точки зрения получения оптимального размера зерна в результате влияния различных технологических параметров.

Наиболее широкое распространение в практике литья нашла лигатура Al – 5% Ti – 1% В. Как показали исследования, в этой лигатуре содержатся частицы TiB<sub>2</sub> и TiAl<sub>3</sub>. Хотя по своему стехиометрическому составу соединение TiB<sub>2</sub> состоит из одной части бора и 2,2 частей титана, все же в лигатуре на пять частей титана приходится только одна часть бора. Считается, что при таком соотношении компонентов обеспечивается наибольшая эффективность лигатуры. Как известно, модифицирующая способность лигатуры снижается пропорционально времени выдержки расплава. При использовании лигатуры с 1% В или с более высоким его содержанием наблюдается осаждение частиц TiB<sub>2</sub> на подину печи. Для таких технологических процессов рекомендуется применять лигатуру с 5% Ti и 0,5% В, которая по сравнению с лигатурой 5% Ti и 1% В менее склонна к ликвации тугоплавких частиц, находящихся в более дисперсном виде. Рекомендуются следующие добавки титана и бора для сплавов разных систем [1] (таблица 2).

Таблица 2

Содержание титана и бора в исследуемых сплавах

Сплав	Ti, %	B, %
A5	0,003 – 0,01	0,0006 – 0,002
A97	0,0025 – 0,01	0,0005 – 0,002
Д16	0,005 – 0,015	0,001 – 0,003

Содержание добавок по верхнему пределу рекомендуется для изделий с большим поперечным сечением, ибо в этом случае сильнее проявляется наследственное влияние исходной структуры слитка на структуру и свойства полуфабриката.

В литературе нет единого мнения об оптимальном соотношении содержания в лигатуре титана и бора. По нашим данным, наиболее сильный эффект измельчения наблюдается при отношении содержания титан к бору 5:1.

Лигатуру в виде прутка диаметром 9,5 мм непрерывно вводили в струю алюминия, протекающего по литейному желобу, непосредственно перед подачей в кристаллизатор. Рекомендовано согласовывать скорость подачи лигатуры со скоростью разливки алюминия для обеспечения растворения вводимого количества твердого материала. Так, прутки лигатуры Al – 5% Ti – 1% В погружали со скоростью 387 мм/мин в протекающий по желобу расплав алюминия. Температура литья алюминия 980 К, расход расплава 191 кг/мин. Модифицированные таким образом слитки содержали 0,002% Ti в форме боридов и алюминидов титана. Преимущество использования лигатурного прутка: достигается оптимальное измельчение структуры слитков при меньшем расходе материала прутка, чем расход аналогичной лигатуры; полное усвоение модификатора; исключение весовой ликвации частиц TiB<sub>2</sub>.

В настоящей работе были исследованы закономерности проникновения дисперсных частиц, не смачиваемых расплавами алюминия (краевой угол свыше 90°), вглубь жидкости. Для теоретического описания условий проникновения дисперсных частиц в расплавленный алюминий использованы закономерности, полученные для описания проникновения сферической частицы вглубь капли.

Работа проникновения частицы вглубь жидкой фазы, связанная с преодолением сил поверхностного натяжения, выражается формулой:

$$W_{\text{п}} = \frac{8}{3} \pi r^2 \sigma_{\text{жг}} \cos \beta, \quad (1)$$

где  $r$  – радиус частицы;

$\beta$  – угол между направлениями поверхностного натяжения твердого тела  $\sigma_{\text{тг}}$  и  $\sigma_{\text{жг}}$ .

В сумме с краевым углом угол составляет 180°, т.е.  $\theta + \beta = 180^\circ$ . Значения угла при различных условиях равны: для не смачиваемых частиц  $\beta = 0$ ; для полностью смачиваемых частиц  $\beta = 180^\circ$ ; для частично смачиваемых частиц  $0 \leq \beta \leq 180^\circ$ .

Проникновение твердых частиц в кольцо жидкости может произойти тогда, когда кинетическая энергия частицы больше, чем работа, затрачиваемая на преодоление поверхностных сил:

$$W_{\text{к}} > W_{\text{п}}. \quad (2)$$

При соблюдении условия (2) происходит проникновение частицы вглубь жидкости. Если условие (2) не соблюдается, то частица не может проникать вглубь жидкости.

Таким образом, зная радиус частицы наполнителя  $r$  и плотность  $\rho$ , можно получить

уравнение для расчета критического значения скорости проникновения дисперсной частицы в жидкость:

$$v_k = 2\sqrt{\frac{\sigma_{жг} \cos(180 - \theta)}{\rho_r}} \quad (3)$$

Проведенные расчеты показали, что существуют пороговые значения критической скорости проникновения дисперсных частиц в расплав алюминия при использовании жидкофазных процессов высокоскоростного замешивания наполнителя в расплав.

### Заклучение

Проведены эксперименты влияния вида шихты (твердой и жидкой) на структуру и механические свойства технически чистого алюминия марок А5, А97 и сплава Д16. Установлено преимущество твердой шихты при выплавке слитков алюминия по снижению пористости и измельчению зерна по сравнению с использованием жидкой шихты.

С целью дальнейшего измельчения зерна слитков применено модифицирование расплавов нанодисперсными композициями Ti(CN), V(CN), SiC. Достигнуто измельчение зерна алюминия А5, А97 и сплава Д16 до 10 раз и повышение прочностных характеристик на 20% по сравнению с немодифицированным состоянием.

Исследовано модифицирующее влияние лигатуры системы Al-Ti-V. Установлена наибольшая эффективность модифицирования и измельчения зерна алюминия при соотношении Ti:V = 5:1. Изучены закономерности проникновения дисперсных частиц вглубь

расплава. Проведены работы пороговых значений критической скорости проникновения дисперсных частиц, модификатора в алюминиевый расплав.

### Литература

1. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов [Текст] / М. В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1984. – 282 с.
2. Бондарев Б. И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов [Текст] / Б.И. Бондарев, В.И. Напалков, В.И. Тарелкин. – М.: Металлургия, 1979. – 215 с.
3. Ершов Г.С. Строение и свойства жидких и твердых металлов [Текст] / Г.С. Ершов, В.А. Черняков. – М.: Металлургия, 1978. – 249 с.
4. Оно А. Затвердевание металлов [Текст] / А. Оно. – М.: Металлургия, 1980. – 147 с.
5. Чалмерс Б. Теория затвердевания [Текст] / Б. Чалмерс. – М.: Металлургия, 1986. – 287 с.
6. Богуслаев В.А. Авиационно-космические материалы и технологии [Текст] / В.А. Богуслаев, А.Я. Качан, Н.Е. Калинина, В.Ф. Мозговой, В.Т. Калинин. – Запорожье.: Мотор Сич, 2009. – 385 с.
7. Ганиев И.Н. Модифицирование силуминов стронцием [Текст] / И.Н. Ганиев, П.О. Пархунин, А.В. Вахобов. – Минск.: Наука и техника, 1985. – 143 с.
8. Сабуров В.П. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами [Текст] / В.П. Сабуров Е.Н. Еремик, Л.И. Глушкова, А.Н. Черепанов. – Омск.: ОмГТУ, 2002. – 257 с.

Поступила в редакцию 12.07.2017 г.

### **Н. Є. Калініна, В.Т. Калінін, М.В. Грекова, Т.В. Носова, М.В. Гученков. Вплив шихтових матеріалів на подрібнення структури алюмінію дисперсними композиціями**

*З метою подрібнення структури алюмінію, який є основою високоміцних сплавів для авіаційної і космічної техніки, проведено експерименти по модифікуванню нанодисперсними композиціями на основі карбідів, нітридів і карбідонітридів тугоплавких металів: титану, ванадію, кремнію. Матеріалом для дослідження служив технічний алюміній марок А5, А97 і сплав Д16. Змінювали температуру лиття та швидкість витягування злитків з кристалізатора. Використовували як тверду, так і рідку шихту на основі чистого алюмінію. Визначали вміст водню у вихідному і модифікованому алюмінії. Встановлено різке подрібнення зерна в модифікованому нанопорошкми алюмінію із застосуванням твердої шихти. Отримання дрібнозернистої структури і низької пористості алюмінієвих виливків на твердій шихті сприяло підвищенню межі міцності на 20% при високому відносному подовженні в порівнянні з немодифікованим станом. Мета роботи – встановити вплив твердої і рідкої шихти, модифікування нанодисперсними композиціями на зеренну структуру і властивості алюмінію та його сплавів.*

**Ключові слова:** алюмінієвий сплав, шихта, модифікатор, структура, зерно, механічні властивості.

**N. E. Kalinina, T.V. Kalinin, M.V. Grekova, T.V. Nosova, M.V. Guchenkov. Charge materials influence on grinding of aluminium structure by dispersed compositions**

*Experiments on the modification of nanodispersed compositions based on carbides, nitrides and carbide nitrides of refractory metals such as titanium, vanadium, and silicon have been carried out to refine the structure of aluminum, which is the basis of high-strength alloys for aviation and space technology. The material for the study was aluminum grade A5, A97 and D16. The casting temperature and the rate of drawing of the ingots from the crystallizer were varied. Both solid and liquid batch based on pure aluminum were used. The hydrogen content of the original and modified aluminum was determined. A sharp grinding of grain in modified aluminum nanopowders was established using solid charge. The obtaining of a fine-grained structure and low porosity of aluminum castings on a solid charge promoted an increase in the strength limit by 20% at a high relative elongation in comparison with the unmodified state. The purpose of this work is to determine the effect of solid and liquid charge, modification of nanodispersed compositions on the grain structure and properties of aluminum and its alloys.*

**Key words:** *aluminum alloy, charge, modifier, structure, grain, mechanical properties.*