

На правах рукописи



Шляпцева Анастасия Дмитриевна

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ФЛЮСА НА
ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ СИЛУМИНОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ЕГО
ПРИМЕНЕНИЯ**

Специальность

05.16.04 – Литейное производство

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2020

Работа выполнена на кафедре «Технологии и системы автоматизированного проектирования металлургических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный руководитель: - **Моисеев Виктор Сергеевич**,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)»

Официальные оппоненты: - **Изотов Владимир Анатольевич**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Рыбинский государственный
авиационный технический университет имени
П.А. Соловьева», г. Рыбинск
- **Илюхин Виктор Дмитриевич**,
кандидат технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Московский политехнический
университет», г. Москва

Ведущая организация - ФГБОУ ВО «МГТУ им. М.Э. Баумана», г. Москва

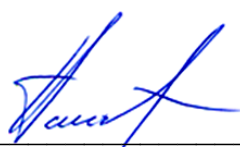
Защита диссертации состоится 17 июня 2020 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.16 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д.3, аудитория № 523А.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Палтиевичу Андрею Романовичу и по электронной почте paltievichar@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета и на сайте <https://mai.ru/events/defence/>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Д 212.125.16, к.т.н., доцент

 Палтиевич А.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время в изделиях авиационной техники большое применение находят литые детали, что является залогом повышения эффективности производства и сокращения расхода металла. Доля литья из алюминиевых сплавов в общем объеме литейного производства постоянно растет. Алюминиевые сплавы занимают третье место по объему производства отливок в России, что составляет на период 2014-2017 гг. более 600 тыс. тон в год, и соответствует 14% от общего количества производимых отливок в России.

Известно, что надежность деталей определяется не только эксплуатационными свойствами используемых сплавов, но в значительной степени технологией их изготовления. Так, отливки, полученные из более чистых, с плотной модифицированной структурой сплавов, обладают качествами, определяющими высокую надежность работы узлов и элементов конструкции.

Поэтому для повышения эксплуатационных характеристик отливок необходимо совершенствование отдельных технологических операций, в частности модифицирования.

Несмотря на большое количество научно-исследовательских работ, направленных на повышение механических свойств алюминиевых сплавов за счет модифицирования, эта задача остается актуальной.

Широко используемые в промышленности модифицирующие флюсы для силуминов преимущественно состоят из фтористых и хлористых солей натрия. Такие флюсы являются дешевыми, недефицитными и технологичными. Однако модифицирование натрием имеет существенные недостатки, такие как малая длительность сохранения эффекта модифицирования, повышение склонности сплавов к образованию газовой пористости. Кроме этого, такие флюсы применимы для ограниченного количества литейных алюминиевых сплавов.

Для широкого диапазона сплавов системы Al-Si повышенный уровень механических свойств достигается за счет комплексного модифицирования структуры, а именно одновременного модифицирования α -твердого раствора, эвтектики и первичного кремния.

Однако комплексные модификаторы для силуминов широкого применения в промышленности не всегда находят, что связано с их повышенной себестоимостью, а зачастую и дефицитностью, и некоторыми другими ограничивающими их применение факторами.

Среди элементов, оказывающих благоприятное влияние на α -твердый раствор, следует отметить титан. При этом традиционные титансодержащие

модификаторы нецелесообразно применять для модифицирования силуминов, так как их дефицитность преобладает над эффектом повышения пластичности и прочности, оказываемым на сплавы.

Одним из возможных решений по улучшению качества, повышению надежности, и снижению себестоимости выпускаемых изделий является использование недефицитных соединений, содержащих титан. Наиболее доступным из титансодержащих соединений является диоксид титана – TiO_2 . Предлагаемый способ модифицирования оказывает комплексное воздействие на структуру сплавов системы Al-Si флюсом на основе диоксида титана. Использование разработанного флюса приводит к снижению себестоимости получаемых изделий и повышению механических свойств промышленных сплавов выше уровня стандартных модифицирующих флюсов и лигатур.

Цель исследований – научно обосновать и разработать модифицирующий флюс, обеспечивающий длительное комплексное модифицирующее воздействие на структуру силуминов и повышение их механических свойств.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи**:

- 1) Теоретически и экспериментально обосновать выбор компонентов модифицирующего флюса, оказывающих модифицирующее воздействие на эвтектический кремний и α -твердый раствор;
- 2) Исследовать механизм взаимодействия компонентов модифицирующего флюса при обработке алюминиевого расплава;
- 3) Определить оптимальный состав модифицирующего флюса и исследовать его влияние на механические свойства и структуру силуминов;
- 4) Определить технологические параметры модифицирования силуминов разработанным флюсом (количество вводимого флюса, температура ввода, длительность сохранения модифицирующего эффекта);
- 5) Исследовать влияние модифицирующего флюса на технологические свойства и на процесс кристаллизации силуминов;
- 6) Разработать технологические рекомендации по обработке силуминов модифицирующим флюсом и провести производственное опробование разработанного флюса.

Научная новизна

1. На основании термодинамического анализа определены условия протекания реакций взаимодействия диоксида титана с фтористыми солями в расплаве алюминия и обосновано применение диоксида титана в составе флюса для модифицирования силуминов.

2. Обоснован механизм физико – химического воздействия компонентов разработанного флюса на кристаллизующийся сплав. Доказано, что совместная обработка расплава компонентами флюса существенно усиливает модифицирующее воздействие на структуру и механические свойства исследуемых сплавов.

3. Установлено, что барий и калий входят в состав кристаллов эвтектического кремния при кристаллизации силумина после модифицирующей обработки расплава фторидами этих элементов, что подтверждает их модифицирующее влияние на эвтектику (α +Si).

Практическая значимость

1. Разработан титансодержащий модифицирующий флюс, обеспечивающий высокие механические свойства сплавов и не теряющий модифицирующей способности в течение длительного времени, при этом обладающий пониженной себестоимостью по сравнению с традиционными титансодержащими модификаторами.

2. Разработанный модифицирующий флюс может быть использован для широкого ряда Al-Si сплавов доэвтектического, эвтектического и заэвтектического типа, что позволяет унифицировать процесс модифицирования сплавов системы Al-Si в производственных условиях.

Методология и методы исследования

Плавку алюминия и исследуемых сплавов проводили в электрической печи сопротивления СНОЛ 1,6.2,5.1/9-ИЗ. Механические испытания исследуемых образцов на прочность проводились по стандартным методикам на испытательной машине Instron 5982. Структуру, состав фаз и распределения модифицирующих элементов в микроструктуре сплавов изучали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии на оборудовании Carl Zeiss Imager.Z2m AXIO и Phenom XL соответственно. Определение химического состава образцов осуществляли с использованием Q4 TASMAN-170 искрового оптико-эмиссионного спектрометра. Термический анализ процесса кристаллизации исследуемых сплавов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра Netzsch DSC404 F3 Pegasus. Для исследования технологических свойств сплавов использовались стандартные технологические пробы на жидкотекучесть, горячеломкость и пористость. Определение условий алюминотермического восстановления диоксида титана в присутствии фтористых солей осуществляли с помощью термодинамических расчетов химических реакций при различных температурах. С целью определения оптимального состава флюса использовали метод математического планирования экспериментов.

Положения и результаты, выносимые на защиту

- Выбор и обоснование роли компонентов модифицирующего флюса, оказывающих комплексное воздействие на структуру силуминов и восстановление титана из TiO_2 алюминием. Результаты термодинамических расчетов, демонстрирующие возможность модифицирования сплавов на основе алюминия выбранными добавками;
- Результаты исследований влияния фторсодержащих добавок на степень усвоения титана алюминиевым расплавом и модифицирование структуры алюминиевых сплавов;
- Результаты экспериментов по определению зависимости свойств и структуры сплава АК12 от технологических параметров обработки сплава опытным флюсом: состава и количества флюса, температуры ввода, времени выдержки расплава, количества переплавов;
- Сравнительные испытания сплавов системы Al-Si по модифицированию опытным флюсом на основе диоксида титана и известными модификаторами;
- Данные термического анализа, количественного рентгеновского микроанализа и распределения химических элементов по площади, демонстрирующие влияние поверхностно-активных элементов и титана на процесс кристаллизации сплава и его структуру; анализ взаимодействия флюса с расплавом;
- Результаты опытно-производственных испытаний на ОАО «ММЗ «Авангард».

Степень достоверности результатов

Достоверность исследований подтверждается использованием проверенных современных испытательных систем и методик в аттестованных лабораториях с использованием лицензионного программного обеспечения. Испытания и измерения проводились в соответствии с требованиями ГОСТ. Достоверность результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов. Научные результаты работы подтверждаются данными, полученными при производственной проверке технологических разработок на ОАО «ММЗ «Авангард».

Апробация работы Основные положения и практические результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях и семинарах: международной НТК «Гагаринские чтения» (Москва, МАИ в 2017, 2019 гг.); всероссийской НТК «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов» (Москва, ВИАМ в 2019 г.); международной НТК «Уральская школа-семинар

металловедов – молодых ученых» (Екатеринбург, УрФУ в 2016 г.); всероссийской конференции молодых ученых и специалистов «Будущее машиностроения России» (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2016, 2015 гг.); всероссийской НТК «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов» (Москва, ВИАМ в 2016 г.); международной НПК «Прогрессивные литейные технологии» (Москва, МИСиС в 2015 г.).

Публикации Основное содержание диссертации опубликовано в 15 научных работ, из них 7 в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ, в том числе 1 – в издании, включенном в базу данных Scopus, подана заявка на патент РФ.

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и приложений. Изложена на 173 страницах, содержит 71 рисунок, 36 таблиц, список литературы из 148 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель, показана ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведена характеристика существующих способов модифицирования силуминов. Показана эффективность комплексного влияния на структуру силуминов с помощью составов, содержащих модификаторы эвтектики (α +Si) и α -твердого раствора.

Показано, что для модифицирования эвтектики (α +Si) предпочтительнее обработка расплава барием или стронцием, которые сохраняют модифицирующую способность в течение длительного времени.

В качестве зародышеобразующего модификатора для силуминов перспективно использование титана, который измельчает дендриты α -твердого раствора за счет образования в расплаве дополнительных центров кристаллизации TiAl_3 . Традиционные способы ввода титана в расплав с помощью соли или лигатуры являются дорогостоящими, что ограничивает масштабы применения существующих модификаторов, несмотря на их эффективность и технологическую простоту использования. По результатам литературного обзора сделан вывод о перспективности разработки модифицирующего флюса на основе недефицитного и недорогого диоксида титана, оказывающего комплексное воздействие на структуру силумина.

Проанализированы известные методы восстановления диоксида титана в алюминиевом расплаве. Показано, что алюминотермический метод восстановления

оксида за счет высокотемпературных обменных реакций в расплаве солей весьма перспективен, и может быть применен для модифицирования алюминиевых сплавов. Однако возможность использования диоксида титана для модифицирования алюминиевых сплавов при стандартных температурах плавки до 800°C малоизучена.

Диоксид титана плохо смачивается, что ухудшает контакт частиц диоксида титана с алюминиевым расплавом и снижает вероятность восстановления титана жидким алюминием. Поэтому для восстановления титана необходимо использовать дополнительные компоненты флюса, которые способствуют улучшению контакта алюминиевого расплава с частицами диоксида титана и провоцируют его восстановление. На основании проведенного теоретического анализа в качестве таких компонентов были выбраны фтористые соли щелочных металлов, такие как:

- фторид калия KF , обладающий сравнительно низкой температурой плавления и высокой химической активностью по отношению к TiO_2 ;
- фторсиликат калия K_2SiF_6 , разлагающийся при 700°C на фториды кремния и калия;
- натриевый криолит Na_3AlF_6 , традиционный компонент флюсов при низкотемпературном получении Al-Ti лигатур из TiO_2 , снижающий поверхностное натяжение на границе алюминиевого расплава и диоксида титана.

Для обеспечения комплексного воздействия на структуру силумина в состав флюса должны входить компоненты, содержащие поверхностно-активные по отношению к кремнию элементы, обладающие длительным эффектом модифицирования. В качестве такого компонента на основании проведенного анализа была выбрана соль – фтористый барий BaF_2 .

На основании проведенного анализа сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе изложены методики проведения экспериментов и исследований. Приведены характеристики исходных материалов, лабораторного оборудования и приспособлений, используемых в работе.

Третья глава посвящена разработке комплексного модифицирующего флюса на основе диоксида титана. Рассмотрены результаты исследований влияния выбранных фторсодержащих добавок на степень усвоения титана алюминиевым расплавом и модифицирование структуры алюминия и сплава АК12 (АЛ2).

На первом этапе с помощью термодинамических расчетов оценивалась вероятность протекания реакций взаимодействия диоксида титана с фтористыми солями щелочных металлов (KF , K_2SiF_6 , Na_3AlF_6) в расплаве алюминия в интервале температур плавки алюминиевых сплавов. На Рисунке 1 представлены

наиболее вероятные реакции в температурном интервале от 773 до 1100К, протекающие в системах алюминий-диоксид титана-фторид щелочного металла.

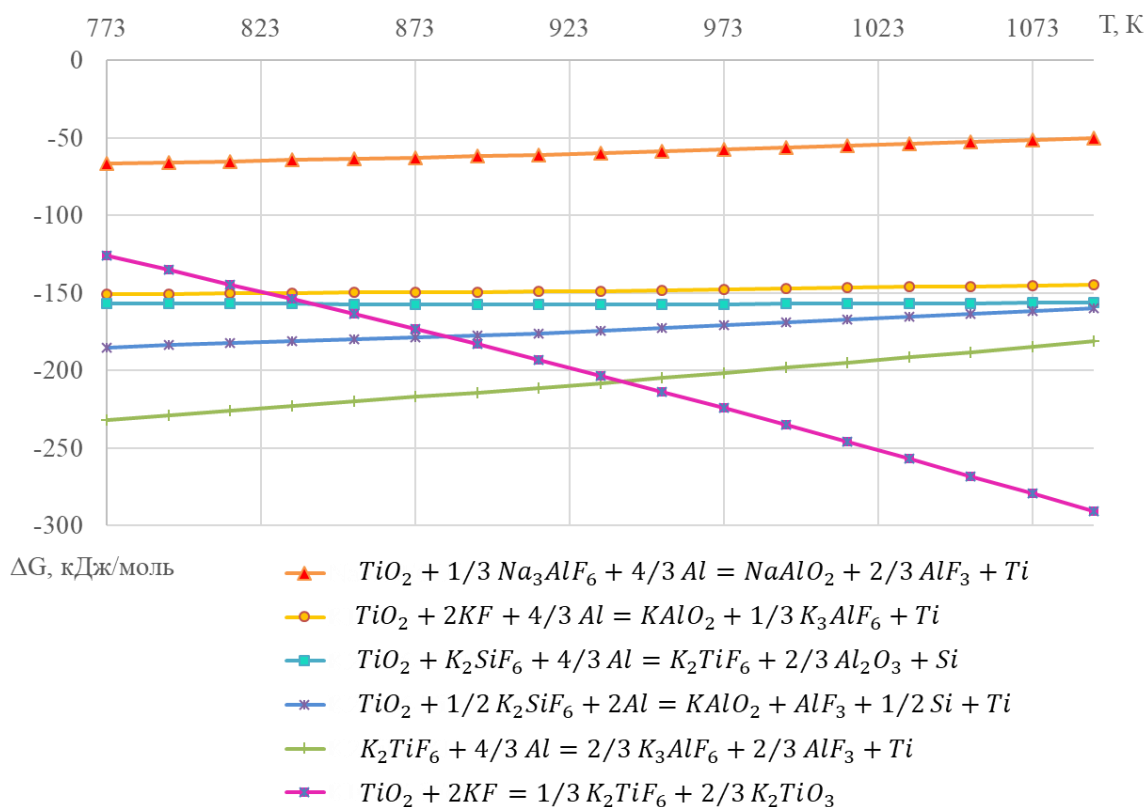


Рисунок 1 – Температурная зависимость энергии Гиббса реакций

Полученные значения энергии Гиббса рассмотренных реакций показывают, что при температурах до 1073К (800°C) в жидком алюминии в присутствии выбранных фторидов должно происходить восстановление титана, что свидетельствует о возможности использования диоксида титана для модифицирования силуминов.

На втором этапе для подтверждения термодинамических расчетов и выбора компонентов модифицирующего флюса, а также температуры их ввода, проводили эксперименты по обработке расплава алюминия А99 диоксидом титана и фтористыми солями щелочных металлов и бария. Исследовали степень усвоения титана в алюминии в зависимости от количества введенных фторидов щелочных металлов по отдельности (Рисунок 2) и совместно с фторидом бария (Таблица 1), влияние температуры расплава, а также влияние опытных составов на измельчение зерна (Рисунок 3).

Полученные результаты хорошо согласуются с данными термодинамических расчетов. На основании полученных данных экспериментально обоснована необходимость использования фторидов щелочных металлов для успешного

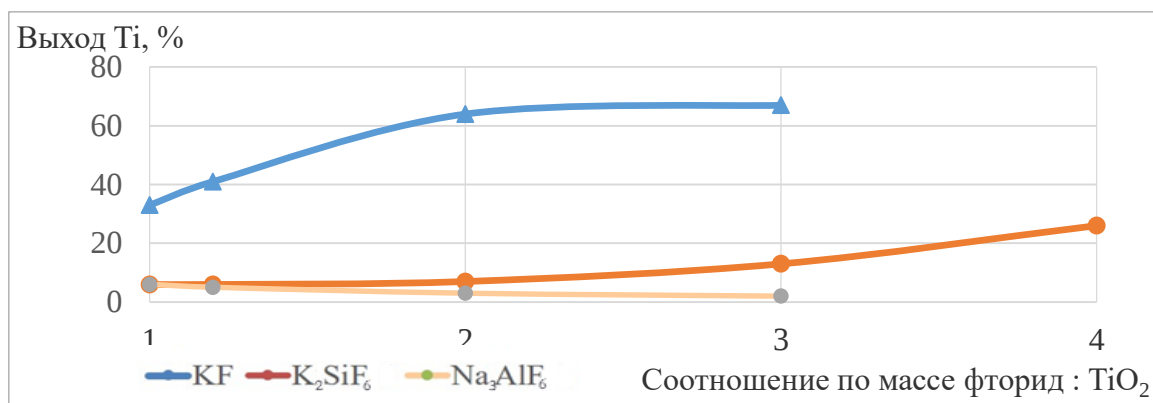


Рисунок 2 – Влияние фторидов на выход титана в расплав алюминия при 850°C

Таблица 1 – Усвоение титана и бария в алюминии при $t=850^\circ\text{C}$ в зависимости от состава смеси

Состав смеси	Соотношение компонентов	Фактич. кол-во Ti в Al, %	Усвое-ние Ti, %	Фактич. кол-во Ba в Al, %
$\text{TiO}_2 + \text{BaF}_2$	1 : 1,2	0,0012	0,3	<0,001
$\text{TiO}_2 + \text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{BaF}_2$	1 : 1 : 1,2	0,028	7,0	<0,001
$\text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{SiF}_6 + \text{BaF}_2$	1 : 4 : 1,2	0,164	41,0	<0,001
$\text{TiO}_2 + \text{KF} + \text{BaF}_2$	1 : 1,2 : 1,2	0,155	38,8	0,0027

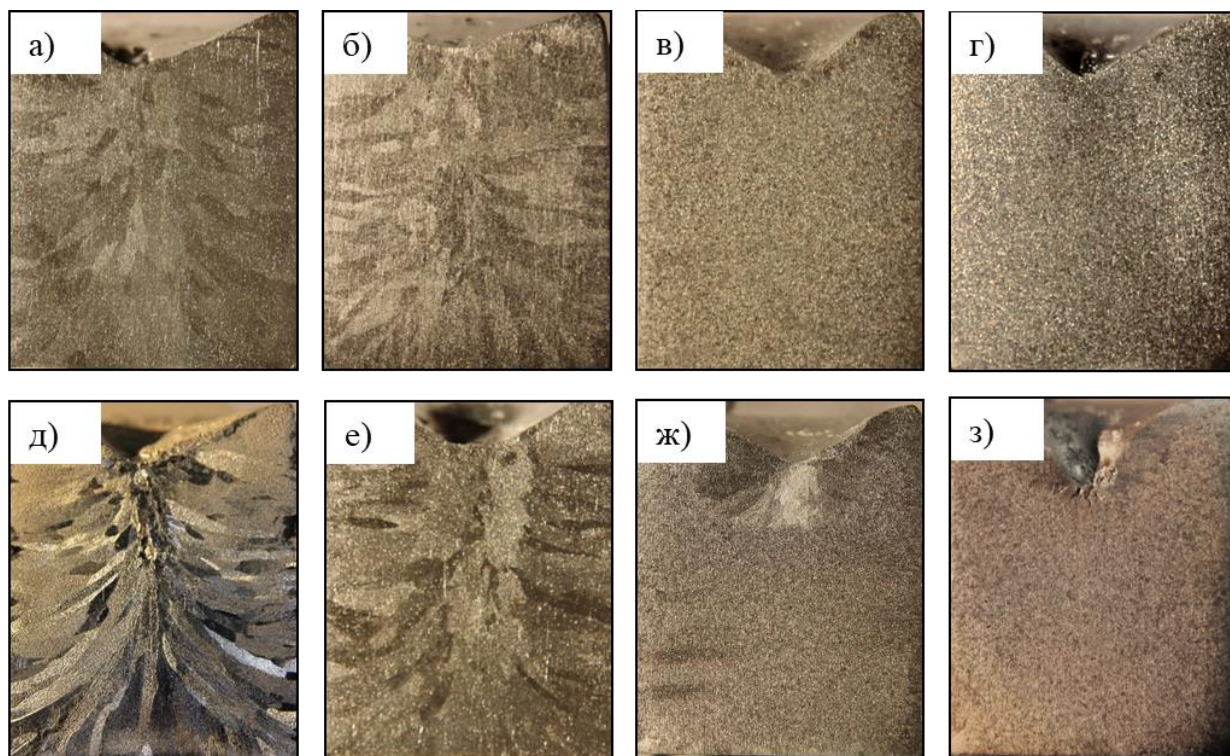


Рисунок 3 – Макроструктура алюминия, обработанного составами при 850°C: а) TiO_2 б) $\text{TiO}_2 + \text{Na}_3\text{AlF}_6$ (1 : 1) в) $\text{TiO}_2 + \text{KF}$ (1 : 1,2) г) $\text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{SiF}_6$ (1 : 4) д) $\text{TiO}_2 + \text{BaF}_2$ (1 : 1,2) е) $\text{TiO}_2 + \text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{BaF}_2$ (1 : 1 : 1,2) ж) $\text{TiO}_2 + \text{KF} + \text{BaF}_2$ (1 : 1,2 : 1,2) з) $\text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{SiF}_6 + \text{BaF}_2$ (1 : 4 : 1,2)

перехода титана из диоксида в расплав алюминия. Определены массовые соотношения компонентов в смесях, обеспечивающие высокий выход титана (Таблица 1). Показано, что с увеличением фактического содержания титана в сплаве увеличивается степень измельчения алюминиевого зерна. Для образования мелкокристаллической структуры содержание титана должно быть более 0,05% по массе. Определено, что при понижении температуры ввода добавок в расплав снижается выход титана. Однако установлено, что допустимо понижение температуры ввода опытных трехкомпонентных смесей в расплав до 800°C, так как содержание титана в алюминии остается на достаточном уровне для получения модифицированной структуры.

На третьем этапе выбранные трехкомпонентные смеси вводили в сплав АК12 с целью выбора наиболее перспективной смеси, позволяющей обеспечить комплексное модифицирующее воздействие на все структурные составляющие Al-Si сплава. Определяли влияние смесей на механические свойства (Таблица 2) и структуру сплава (Рисунок 4).

Таблица 2 – Механические свойства сплава АК12 в зависимости от обработки

Состав смеси	Соотношение компонентов	Кол-во смеси, % от массы сплава	Мех. свойства		Содержание элементов в сплаве, %	
			σ_B , МПа	δ , %	Ba	Ti
Без обработки	—	—	140	2,27	<0,001	0,0031
$TiO_2 + Na_3AlF_6 + BaF_2$	1 : 1 : 1,2	2,14	160	5,54	<0,001	0,036
$TiO_2 + K_2SiF_6 + BaF_2$	1 : 4 : 1,2	4,15	164	9,87	<0,001	0,045
$TiO_2 + KF + BaF_2$	1 : 1,2 : 1,2	2,27	175	10,96	0,0088	0,058

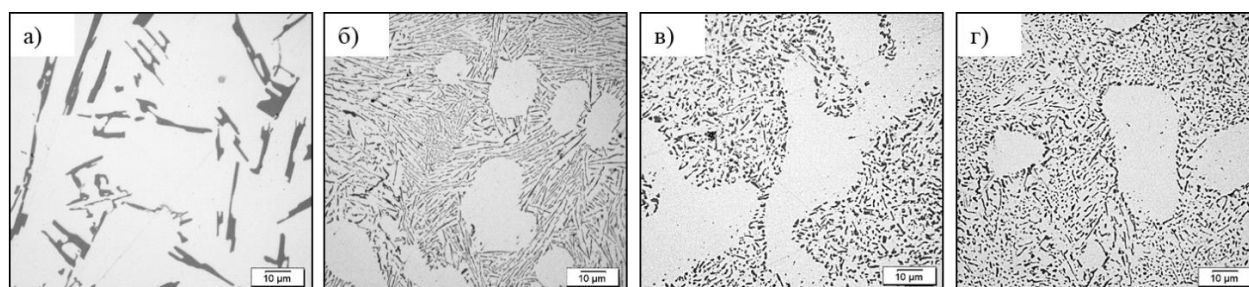


Рисунок 4 – Микроструктура сплава АК12 в зависимости от обработки

а) без обработки; б) $TiO_2 + BaF_2 + Na_3AlF_6$;
в) $TiO_2 + K_2SiF_6 + BaF_2$; г) $TiO_2 + BaF_2 + KF$

Из анализа полученных данных был сделан вывод, что в качестве комплексного модификатора для силуминов на основе диоксида титана наиболее перспективен флюс ($\text{TiO}_2 + \text{KF} + \text{BaF}_2$). Такой флюс обеспечивает повышение относительного удлинения сплава АК12 до 10,96%, что в 5 раз выше немодифицированного сплава, предел прочности возрастает на 30 МПа, и достигает 175 МПа. Повышение механических свойств сплава является следствием комплексного влияния компонентов флюса на микроструктуру. Влияние модифицирования заключается в одновременном измельчении α -твердого раствора титаном, и измельчении и облагораживании кремния в эвтектике барием и калием. Использование трехкомпонентных смесей на основе фторсиликата калия или натриевого криолита не обеспечивает необходимого эффекта модифицирования и имеет ряд недостатков.

Четвертый раздел посвящен исследованию опытного комплексного модифицирующего флюса на основе диоксида титана.

Для определения оптимального состава флюса использовался метод математического планирования эксперимента. В качестве независимых переменных были выбраны содержания компонентов в модифицирующем флюсе от массы сплава: TiO_2 (X_1), BaF_2 (X_2), KF (X_3). Зависимыми переменными являлись механические свойства сплава АК12: предел прочности σ_b (МПа) и относительное удлинение δ (%). Каждый из факторов варьировали на двух уровнях (Таблица 3). Прежде всего был реализован полный факторный эксперимент 2^3 . Полученное линейное уравнение по прочности имеет вид:

$$\sigma = 168,51 + 1,588x_2 + 7,738x_3.$$

Таблица 3 – Уровни варьирования факторов

Факторы	X_1 (TiO_2 ,%)	X_2 (BaF_2 ,%)	X_3 (KF ,%)
Основной уровень (X_{i0})	0,65	0,8	0,8
Интервал варьирования (ΔX_i)	0,2	0,3	0,3
Верхний уровень ($x_i = 1$)	0,85	1,1	1,1
Нижний уровень ($x_i = -1$)	0,45	0,5	0,5
Звездная точка $+\alpha$ ($x_i = 1,353$)	0,92	1,21	1,21
Звездная точка $-\alpha$ ($x_i = -1,353$)	0,38	0,39	0,39

Однако гипотеза об адекватности линейной части модели для относительного удлинения была отвергнута, так как полученное значение критерия Фишера ($F_{f_2:f_1}^{\text{расч}} = 26,36$) больше табличного как при 5%-ном (5,14), так и при 1%-ном (10,92) уровнях значимости. С целью получения адекватной модели для относительного удлинения было решено дополнить реализованную матрицу

планирования 2^3 опытами в звездных точках, совершив таким образом, композиционный переход к симметричному ортогональному композиционному плану второго порядка.

Полученная математическая модель зависимости относительного удлинения сплава АК12 от состава флюса оказалась адекватна:

$$\delta = 9,71 - 0,93x_1 - 0,65x_2 + 1,27x_3 + 1,06x_{12} + 0,79x_{13} + 0,6x_2^2 - 2,23x_3^2.$$

Для анализа и получения графического изображения поверхности отклика применили пакет прикладных программ анализа данных «Statistica». Была выделена область в исследуемых интервалах факторов: с высоким расчетным относительным удлинением ($\delta = 10 - 12\%$) и содержанием диоксида титана на уровне (0,55-0,65% TiO_2), фтористого калия (0,8-0,9% KF) и фтористого бария (0,8% BaF_2) (Рисунок 5).

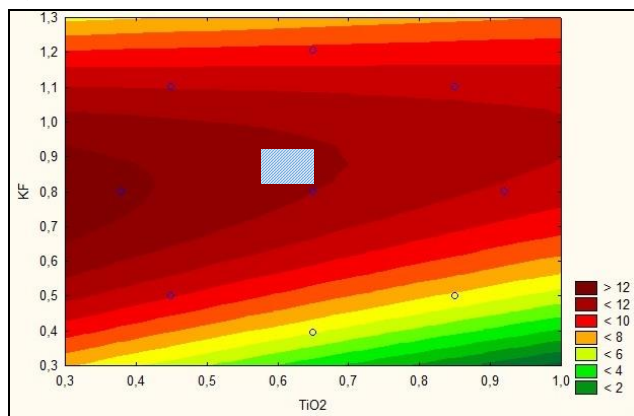


Рисунок 5 – Расчетная зависимость относительного удлинения сплава АК12 от содержания TiO_2 и KF во флюсе при 0,8% BaF_2

С целью получения оптимального состава модифицирующего флюса были проведены дополнительные эксперименты по модифицированию сплава АК12 составами, находящимися в выделенной области. Проведенные эксперименты позволили установить оптимальный состав модифицирующего флюса, состоящий из диоксида титана и фтористого бария, взятых на основном уровне от массы сплава (0,65% и 0,8% соответственно), и повышенного содержания фтористого калия – 0,9%. В процентном соотношении компонентов в смеси оптимальным является модифицирующий флюс, следующего состава: 25-29% TiO_2 + 34-37% BaF_2 + 36-39% KF. Опытный модифицирующий флюс позволяет получить высокий уровень механических свойств сплава АК12: $\delta \geq 12\%$, $\sigma_B \geq 170$ МПа. Обеспечивается в оптимальных количествах переход в сплав модифицирующих элементов: Ti – 0,06-0,1% и Ba – 0,005-0,01%.

Проводили исследования по выбору оптимального количества флюса и температуры его ввода в расплав. Исследовали механические свойства сплава

АК12, содержание модифицирующих элементов – титана и бария, и микроструктуру сплава в зависимости от варьируемых технологических параметров: количество флюса от 1,25 до 2,5% от массы сплава, температура ввода модификатора от 760 до 820°C. Результаты механических испытаний сплава представлены на Рисунке 6.

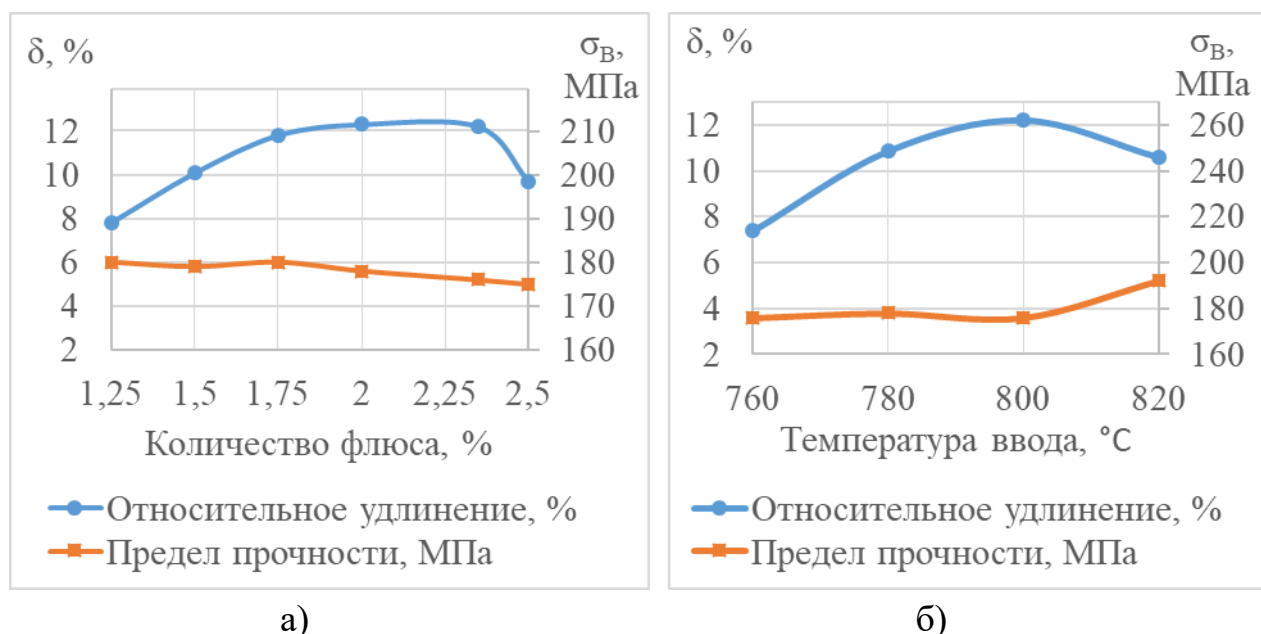


Рисунок 6 – Механические свойства сплава АК12 в зависимости от:
а) количества флюса; б) температуры ввода флюса

Установлены рациональные технологические параметры обработки расплава разработанным флюсом: температура обработки расплава 770–800°C, количество вводимого флюса – 1,75% – 2,35 % от массы сплава.

Важное значение при литье отливок из алюминиевых сплавов имеет сохранение эффекта модифицирования в течение длительного времени.

На основании полученных зависимостей механических свойств и микроструктуры сплава АК12 от времени выдержки расплава показано, что опытный модифицирующий флюс на основе диоксида титана обладает длительным временем действия до 5 часов при выдержке расплава при 720-740°C (Рисунок 7 а, б). По длительности сохранения модифицирующего воздействия опытный флюс на основе диоксида титана не уступает флюсу на основе фтортитаната калия (56% K_2TiF_6 + 32% $BaCO_3$ + 12% С (графит)) (далее – КМФ), и превосходит флюс на основе солей натрия (25% NaF + 62,5% NaCl + 12,5% KCl) (далее – стандартный флюс), который обладает длительностью до 45 минут.

Исследования оценки потерь модифицирующих элементов из расплава в течение указанного периода выдержки представлены на Рисунке 7 в.

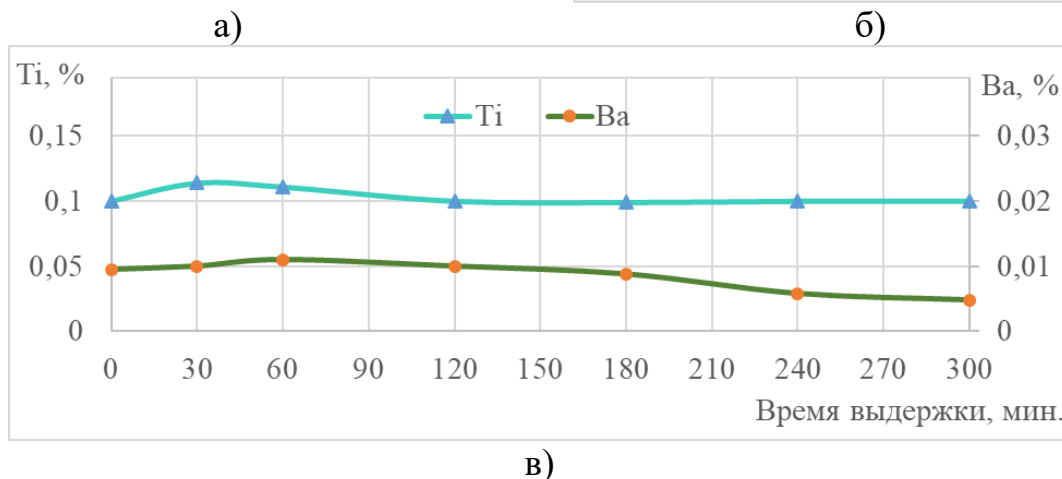
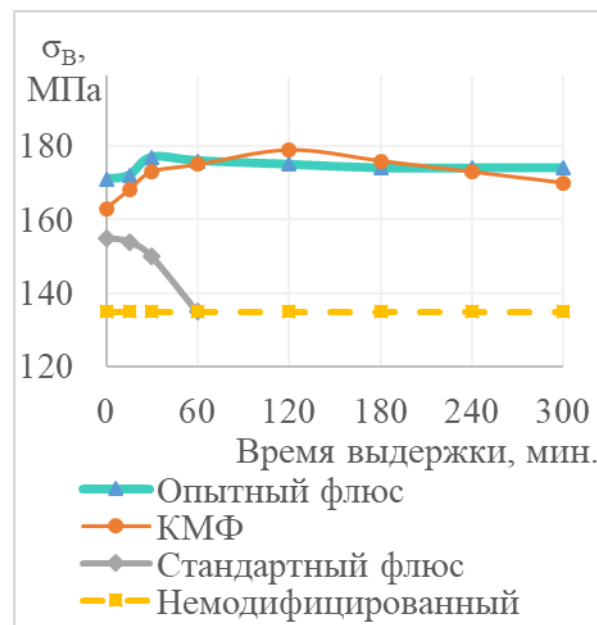
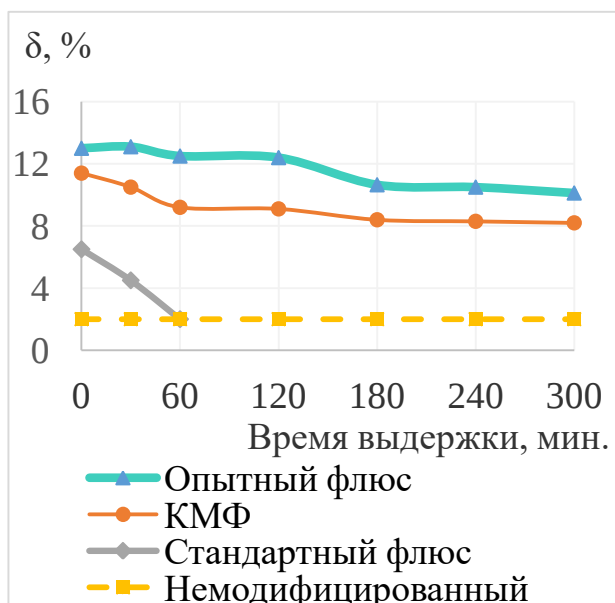


Рисунок 7 – Влияние времени выдержки расплава а) на пластичность сплава б) на предел прочности сплава в) на содержание модифицирующих элементов при обработке опытным флюсом

Определено, что увеличение времени выдержки расплава не оказывает влияния на содержание титана в сплаве, которое составляет 0,1%. Содержание бария в течение трех часов выдержки не изменяется и составляет 0,01%. После трех часов выдержки количество бария постепенно понижается (до 0,0048% при 5 часах выдержки). Барий и титан содержатся в сплаве в количествах достаточных для сохранения модифицирующего эффекта в течение длительного времени выдержки.

Результаты исследований показывают, что возможно однократное повторное использование переплава модифицированного сплава без потери механических свойств.

Также изучали возможность применения разработанного модификатора для различных промышленных силуминов. Экспериментально установлено, что

механические свойства сплавов АК12 (АЛ2), АК7ч (АЛ9), АК9ч (АЛ4), АК5М(АЛ5), АК18, обработанных разработанным флюсом в количестве 2% от массы сплава при температуре ввода 780°C, существенно превосходят данные показатели для сплавов, обработанных стандартным флюсом и флюсом КМФ (Таблица 4).

Таблица 4 – Механические свойства сплавов системы Al-Si в зависимости от вида обработки

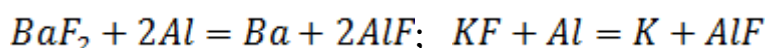
Сплав	Свойства	Без модифицир.	Стандартный флюс	КМФ	Опытный флюс
АК12	σ_B , МПа	140	160	170	175
	δ , %	2,27	8,05	10,05	12,2
АК7ч (Т5)	σ_B , МПа	218	235	261	262
	δ , %	0,98	3,72	4,75	4,89
АК9ч (Т6)	σ_B , МПа	225	245	295	323
	δ , %	1,05	3,5	3,3	3,6
АК5М (Т5)	σ_B , МПа	316	317	—	317
	δ , %	0,67	1,25	—	1,92
АК18	σ_B , МПа	150	—	—	182
	δ , %	0,38	—	—	0,74

Значительное повышение механических свойств сплавов при модифицировании опытным флюсом объясняется его комплексным влиянием на структуру сплава (Рисунок 8). Микроструктурным анализом установлено, что в сплавах, модифицированных опытным флюсом, измельчаются дендриты α -твердого раствора, алюминиево-кремниевая эвтектика и первичный кремний.

Проводились исследования влияния поверхностно-активных элементов и титана на процесс кристаллизации сплава и формирования структуры.

На основании результатов микрорентгеноспектрального анализа (по площади в исследуемой области образца и в точке) и элементного картирования было установлено, что в кристаллах эвтектического кремния присутствуют атомы модифицирующих поверхностно-активных элементов – бария и калия (Рисунок 9, точка 1; Рисунок 10).

Барий и калий восстанавливаются алюминием с образованием субфторида алюминия по реакциям:



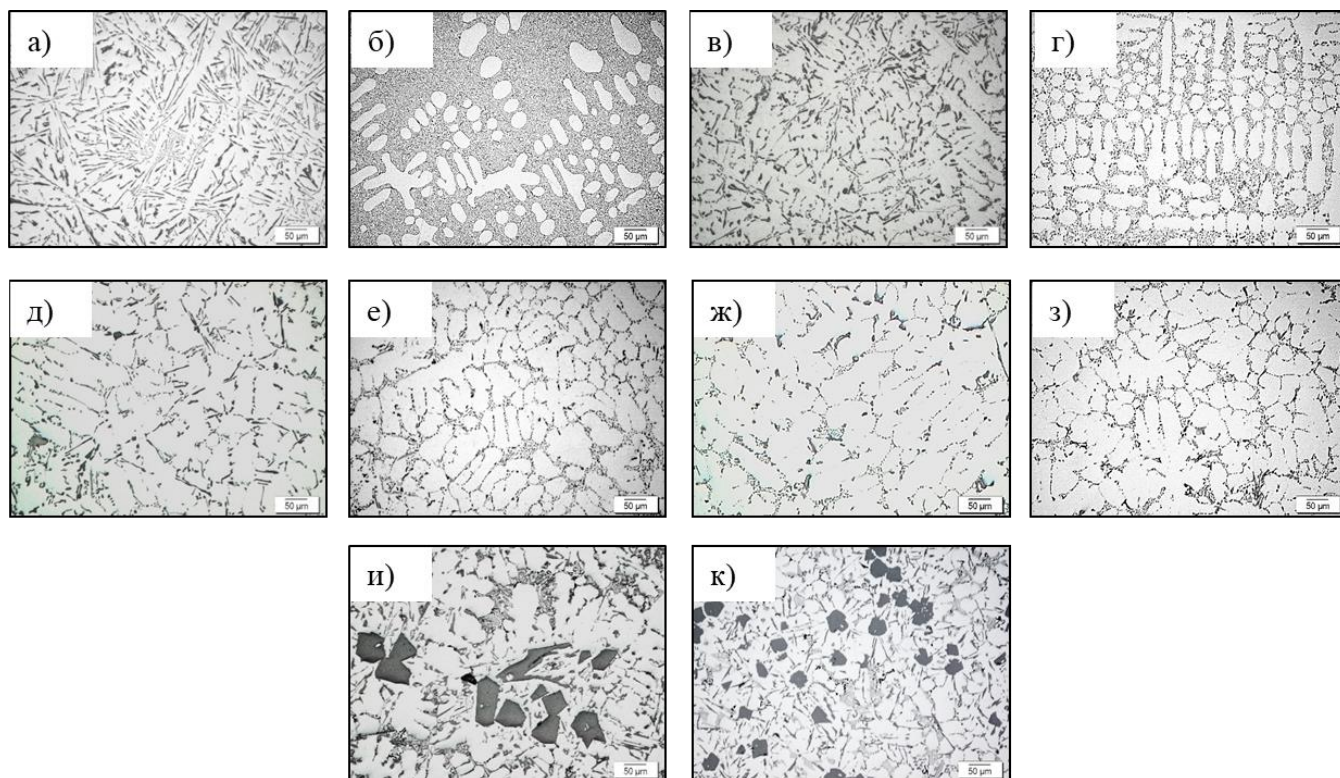


Рисунок 8 – Микроструктура сплавов, х200 а) АК12, без обработки; б) АК12, опытный флюс; в) АК9ч, без обработки (Т6); г) АК9ч, опытный флюс (Т6); д) АК7ч, без обработки (Т5); е) АК7ч, опытный флюс (Т5); ж) АК5М, без обработки (Т5); з) АК5М, опытный флюс (Т5); и) АК18, без обработки; к) АК18, опытный флюс

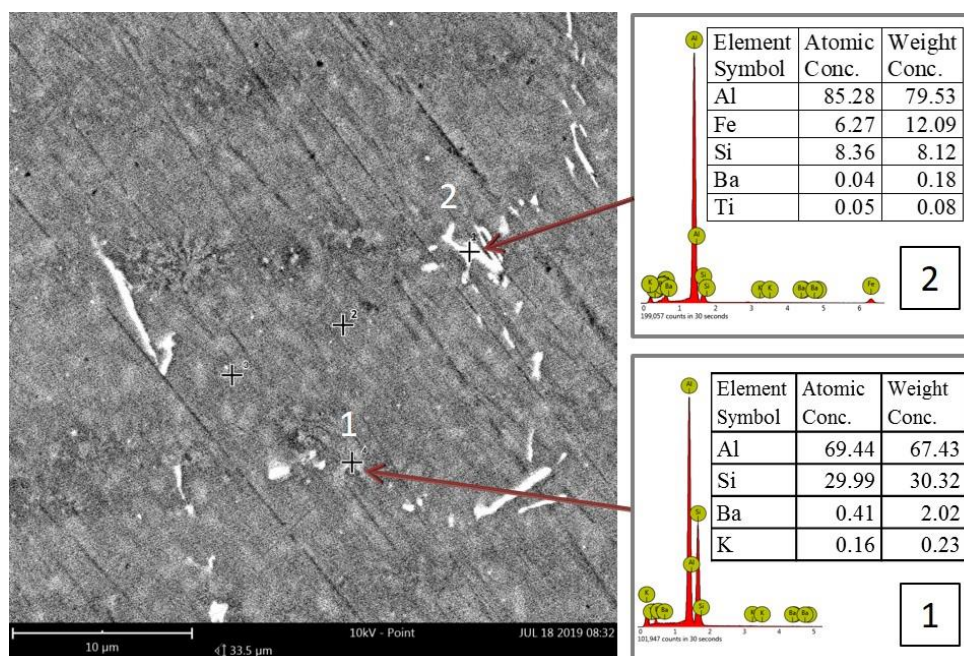


Рисунок 9 – Энергодисперсионный микрорентгеноспектральный анализ образца сплава АК12, обработанного опытным флюсом, увеличение – х8000; количественный микроанализ в точке (маркер 10 мкм)

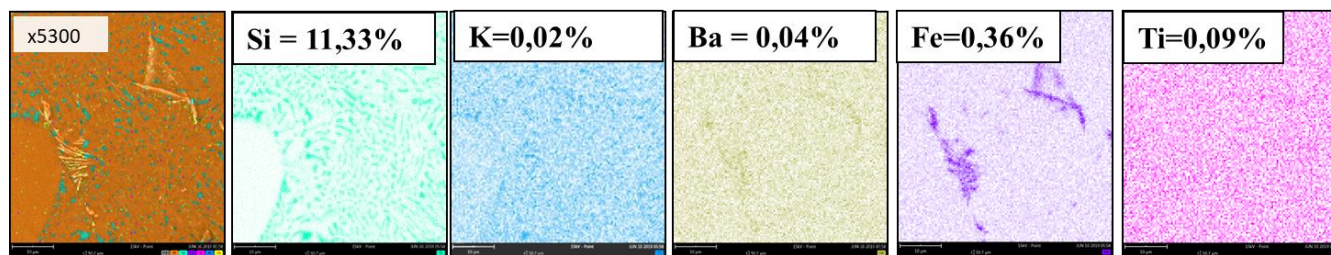


Рисунок 10 – Распределение и содержание (масс.%) по площади элементов (маркер 10 мкм)

Выделяясь из расплава, элементы адсорбируются на поверхности растущих кристаллов кремния и замедляют или прекращают их рост. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что поверхностно-активные элементы К и Ва, вызывают переохлаждение сплава АК12, понижая температуру солидуса на 2,5 °С. (Рисунок 11). В результате кристаллы эвтектического кремния измельчаются и приобретают глобулярную (модифицированную) форму.

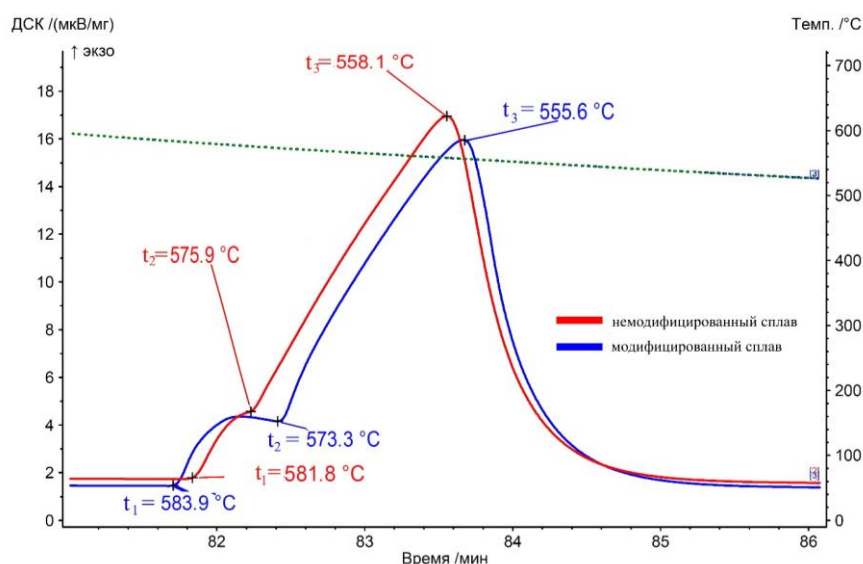
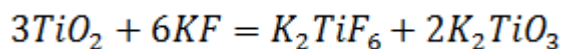


Рисунок 11 – Термограмма сплава АК12

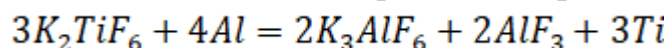
Также было установлено, что титан и барий входят в состав железосодержащей фазы Al_5FeSi и изменяют форму ее выделения (Рисунок 9, точка 2). В присутствии перечисленных добавок примесь железа кристаллизуется в виде компактных кристаллов интерметаллических соединений, что благоприятно сказывается на механических свойствах.

Проведенными исследованиями установлено наличие в исследуемой области образца, обработанного флюсом, титана (0,09 масс. %) (Рисунок 10). Титан модифицирует α -твердый раствора и влияет на процесс кристаллизации силумина, повышая температуру ликвидуса сплава АК12 на 2,1°С и способствуя расширению интервала кристаллизации (Рисунок 11).

Согласно результатам исследований изменения температуры на границе расплав-флюс при обработке силумина флюсом, а также с помощью термодинамического анализа определено, что восстановление титана из диоксида титана в расплаве силумина происходит в присутствии фтористого калия через промежуточную стадию образования фтортитаната калия по реакции:



Это согласуется с результатами более ранних исследований. Фтортитанат калия взаимодействует с алюминием по экзотермической реакции:



В результате образуются дополнительные центры кристаллизации TiAl_3 , что приводит к измельчению α -твердого раствора.

Для определения возможности использования модифицирующего флюса для получения качественных отливок определяли влияние модификатора на литейные свойства и пористость сплавов АК12 и АК7ч. Из анализа полученных данных следует, что опытный флюс повышает жидкотекучесть сплава АК12 на 2,6% и сплава АК7ч на 9,4%. Склонность к горячеломкости сплавов АК12 и АК7ч при обработке различными флюсами одинаковая – трещин не образуется. При обработке сплавов опытным флюсом уменьшается степень развития газоусадочной пористости.

Производили производственное опробование модифицирующего флюса на основе диоксида титана в литейном цехе предприятия ОАО «ММЗ «Авангард», г. Москва. Исследовались механические свойства образцов из сплава АК7ч, полученные литьем в песчано-глинистую форму. Использование предлагаемой технологии модифицирования позволяет существенно повысить механические свойства сплава АК7ч. По сравнению с используемой на заводе технологией наблюдается повышение прочности на 14% и пластичности на 58%. Полученные результаты полностью совпадают с результатами проведенных лабораторных исследований.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На основе теоретического анализа и исследования литературных источников разработан принцип создания комплексного модифицирующего флюса на основе диоксида титана для силуминов. Установлено, что в состав флюса должны входить компоненты, способствующие алюминотермическому восстановлению титана для создания в расплаве дополнительных центров кристаллизации, а также компоненты, содержащие поверхностно-активные по отношению к кремнию элементы, для модифицирования эвтектики в силуминах.

2. На основе проведенных термодинамических расчетов и экспериментальных исследований обоснована эффективность применения диоксида титана в составе флюса для модифицирования алюминия и его сплавов. Подтверждено, что в состав флюса на основе диоксида титана должны входить фториды щелочных металлов, способствующие протеканию реакций алюминотермического восстановления диоксида титана до титана.

3. Разработан новый титансодержащий модифицирующий флюс, в состав которого входят: TiO_2 – компонент, содержащий модификатор α -твердого раствора; BaF_2 – компонент, содержащий модификатор эвтектического кремния; KF – компонент, способствующий переходу титана и бария в расплав. Методом математического планирования эксперимента определено оптимальное соотношение компонентов во флюсе: 25-29% TiO_2 + 34-37% BaF_2 + 36-39% KF .

4. Разработанный флюс, в сравнении с широко используемыми в промышленности флюсами, имеет следующие преимущества: существенное повышение механических свойств силуминов за счет комплексного воздействия на структуру сплавов, сохранение модифицирующего эффекта в течение длительного времени, повышение технологических свойств силуминов, возможность модифицирования широкого ряда Al-Si сплавов (АК12 (АЛ2), АК7ч (АЛ9), АК9ч (АЛ4), АК5М(АЛ5), АК18). Разработанный флюс состоит из недорогих и недефицитных компонентов.

5. Установлены рациональные технологические параметры обработки расплава разработанным флюсом: температура обработки расплава 770–800°C, количество вводимого флюса 1,75% – 2,35% от массы сплава, длительность модифицирующего эффекта до 5 часов.

6. Установлен механизм взаимодействия модифицирующего флюса с расплавом силумина. Показано, что в процессе взаимодействия фторидов с расплавом выделяются поверхностно-активные элементы – барий и калий, которые адсорбируются на растущих кристаллах эвтектического кремния, в результате наблюдается переохлаждение сплава и формирование мелкодисперсной эвтектики. Титан восстанавливается расплавом по экзотермическим реакциям, и образует дополнительные центры кристаллизации TiAl_3 , что приводит к измельчению α -твердого раствора.

7. Разработанный модифицирующий флюс на основе диоксида титана прошел промышленную апробацию в производственных условиях ОАО «ММЗ «Авангард» (г. Москва).

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П., Моисеев В.С. Исследование алюмотермического восстановления диоксида титана в алюминиевом расплаве // Литейщик России. 2019. № 11. С. 8-12.
2. Петров И.А., Шляпцева А.Д., Ряховский А.П. Исследование процесса модифицирования стандартных силуминов рубидием и цезием // Научно-технический журнал Технология Легких Сплавов. 2019. № 4. С. 52-60.
3. A.D. Shlyaptseva & I.A. Petrov & A.P. Ryakhovskii. Prospects of Using Titanium Dioxide as a Component of Modifying Composition for Aluminum Casting Alloys // Materials Science Forum. Volume 946, 2019, pages 636-643.
4. Петров И.А., Шляпцева А.Д., Ряховский А.П. Исследование длительности сохранения модифицирующей способности некоторых щелочных металлов в расплаве силумина // Научно-технический журнал Технология Легких Сплавов. 2018. № 3. С. 55-61.
5. Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П., Моисеев В.С. Комплексное влияние модифицирующих добавок на структуру и механические свойства сплава АК12 // Вестник Московского авиационного института. 2016. Т. 23. № 3. С. 175-181.
6. Петров И.А., Ряховский А.П., Моисеев В.С., Бобрышев Б.Л., Шляпцева А.Д. Перспективы использования углеродосодержащего материала для обработки силуминов // Литейщик России. 2016. № 1. С. 28-32.
7. Ряховский А.П., Петров И.А., Шляпцева А.Д., Моисеев В.С. Исследование модифицирующего влияния углекислых солей на сплав АК12// Литейщик России. 2013. № 2. С. 28-32.

Статьи и материалы конференций:

8. Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П., Моисеев В.С. Исследование эффективности применения диоксида титана в качестве модифицирующей добавки для алюминиевых сплавов. Всероссийская научно-техническая конференция «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов». М.: ВИАМ, 2019. С. 249-260.
9. Шляпцева А.Д., Никитин Е.А. Термодинамический анализ процесса взаимодействия модифицирующего состава на основе диоксида титана с расплавом силумина. Гагаринские чтения – 2019: Сборник тезисов докладов XIV

Международной молодёжной научной конференции: М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2019. С. 824.

10. Шляпцева А.Д., Никитин Е.А. Исследование влияния опытных модифицирующих составов на свойства сплава АК12 с целью разработки модификатора комплексного действия. Гагаринские чтения – 2017: Сборник тезисов докладов XLIII Международной молодёжной научной конференции. М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2017. С. 479.

11. Петров И.А., Шляпцева А.Д., Ряховский А.П. Исследование влияния комплексного модифицирующего флюса на процесс кристаллизации литейных алюминиевых сплавов. Будущее машиностроения России: сборник трудов Девятой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. С. 145-148.

12. Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П. Влияние газофлюсовой обработки расплава на структуру и механические свойства силумина. Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и термической обработки легких сплавов: сборник докладов научно-технической конференции. – М.: ВИАМ, 2016. С. 23.

13. Петров И.А., Федорцов Р.С., Ряховский А.П., Шляпцева А.Д. Изучение технологических параметров обработки сплава АК12 комплексным модифицирующим флюсом. Уральская школа молодых металлургов: сборник материалов XVII Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов – молодых ученых. В 2 ч. Ч. 1. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. с. 311-314.

14. Моисеев В.С., Ряховский А.П., Петров И.А., Шляпцева А.Д. Флюс комплексного действия для модифицирования силуминов и технология его применения. Труды VIII международной научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии». М.: 2015, «НИТУ «МИСИС». С. 85-87.

15. Шляпцева А.Д., Петров И.А., Ряховский А.П. Исследование влияния комплексного модифицирующего флюса на микроструктуру силуминов. Будущее машиностроения России: Сборник докладов Восьмой Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. С. 163-166.