

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕЙ ПРУТКОВОЙ ЛИГАТУРЫ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© 2021 г. **Б.П. Куликов¹, А.И. Безруких¹, С.Б. Сидельников¹, Д.Н. Бондаренко², В.Н. Баранов¹,
Е.С. Лопатина¹, А.А. Старцев³, Н.А. Степаненко¹, А.С. Надолько¹**

¹ Сибирский федеральный университет (СФУ), г. Красноярск, Россия

² АО «Научно-промышленные консультанты», г. Москва, Россия

³ ООО «РУСАЛ Инженерно-технологический центр», г. Красноярск, Россия

Статья поступила в редакцию 21.07.20 г., доработана 15.02.21 г., подписана в печать 24.02.21 г.

Аннотация: Приведены результаты экспериментальных исследований по разработке метода получения титансодержащей прутковой лигатуры, изучению ее структуры и модифицирующей способности. Отличительные особенности новой технологии заключаются в использовании в качестве титанового сырья титановой губки и/или титановой стружки, первоочередном легировании алюминия титаном, а затем бором, введении титана в два этапа: первоначально в расплаве алюминия растворяют 2/3 металлического титанового сырья, а оставшееся количество вводят после восстановления тетрафторбората калия. Также предусмотрены предварительная пропитка титановой губки галогенидсодержащим флюсом и использование брикетированной смеси $\text{KBF}_4 + \text{Al}$ -порошок. Приводится описание экспериментальной технологии приготовления расплава лигатуры Al-Ti-B , рассчитано извлечение титана и бора в лигатуру, исследована ее микроструктура, определены химический и молекулярный составы образовавшихся шлаков. Деформационная обработка для получения прутковой лигатуры осуществлялась методом бесслитковой прокатки–прессования (БПП), что позволило нивелировать дефекты литой структуры. Установлено, что применение высокоскоростной кристаллизации–деформации при реализации совмещенного процесса БПП позволяет получать лигатурные прутки заданного диаметра при минимальных энергозатратах с требуемым комплексом механических и эксплуатационных свойств. Проведена количественная оценка модифицирующей способности опытной лигатуры в литом состоянии и лигатурного прутка, полученного методом БПП, в деформированном состоянии в сравнении с серийно выпускаемой прутковой лигатурой производства «KBM Affilips» (Нидерланды/Бельгия). На основе теоретических и экспериментальных исследований разработаны состав и технология получения модифицирующей лигатуры Al-Ti-B с использованием в качестве легирующих добавок титановой губки и/или стружки и тетрафторбората калия с содержанием $3,0 \pm 0,3$ % титана и $1,0 \pm 0,2$ % бора, что соответствует требованиям, предъявляемым к составу лигатур для алюминия.

Ключевые слова: лигатура, тетрафторборат калия, титановая губка, титановая стружка, алюминид титана, диборид титана, модифицирование алюминия, микроструктура лигатуры, макроструктура алюминия, модифицирующая способность, лигатурные прутки, бесслитковая прокатка–прессование (БПП), высокоскоростная кристаллизация–деформация.

Куликов Б.П. — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник Института цветных металлов и материаловедения (ИЦМиМ) Сибирского федерального университета (СФУ) (660025, г. Красноярск, пр-т им. газеты «Красноярский рабочий», 95). E-mail: kulikov-boris@yandex.ru.

Безруких А.И. — канд. техн. наук, доцент кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ. E-mail: abezrukikh@sfu-kras.ru.

Сидельников С.Б. — докт. техн. наук, профессор кафедры обработки металлов давлением ИЦМиМ СФУ. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Бондаренко Д.Н. — ген. директор АО «Научно-промышленные консультанты» (121351, г. Москва, ул. Молодогвардейская, 54-4). E-mail: dmitriy.bondarenko@npp-consult.com.

Баранов В.Н. — канд. техн. наук, доцент, директор ИЦМиМ СФУ. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Лопатина Е.С. — канд. техн. наук, доцент кафедры металловедения и термической обработки металлов ИЦМиМ СФУ. E-mail: eslopatina@mail.ru.

Старцев А.А. — директор литейного департамента ООО «РУСАЛ ИТЦ» (660067, г. Красноярск, ул. Пограничников, 37). E-mail: aleksey.startsev@rusal.com.

Степаненко Н.А. — аспирант кафедры литейного производства ИЦМиМ СФУ. E-mail: stepanenko.n.a@yandex.ru.

Надолько А.С. — ассистент кафедры металловедения и термической обработки металлов ИЦМиМ СФУ. E-mail: 9082109068@mail.ru.

Для цитирования: Куликов Б.П., Безруких А.И., Сидельников С.Б., Бондаренко Д.Н., Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Старцев А.А., Степаненко Н.А., Надолько А.С. Разработка технологии получения титансодержащей прутковой лигатуры для модифицирования алюминиевых сплавов. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2021. Т. 27. No. 2. С. 14–24. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-14-24.

Technology development for obtaining titanium-containing bar ligature for aluminum alloy modification

B.P. Kulikov¹, A.I. Bezrukikh¹, S.B. Sidelnikov¹, D.N. Bondarenko², V.N. Baranov¹, E.S. Lopatina¹, A.A. Startsev³, N.A. Stepanenko¹, A.S. Nadolko¹

¹ Siberian Federal University (SibFU), Krasnoyarsk, Russia

² JSC «NPK», Moscow, Russia

³ LLC «RUSAL ITC», Krasnoyarsk, Russia

Received 21.07.2020, revised 15.02.2021, accepted for publication 24.02.2021

Abstract: The paper provides the results of experimental studies on the development of a method for obtaining titanium-containing bar ligature, the study of its structure and modifying ability. The distinctive features of the new technology are the use of titanium sponge and/or titanium shavings as titanium raw materials, the primary alloying of aluminum with titanium, and then boron, titanium introduction in two stages: initially, 2/3 of titanium metal raw materials are dissolved in the aluminum melt, and the remaining amount is introduced after the potassium tetrafluoroborate reduction. Titanium sponge pre-impregnation with halide-containing flux and the use of a briquetted $\text{KBF}_4 + \text{Al}$ -powder mixture are also provided. The experimental technology for Al–Ti–B melt preparation is described, titanium and boron extraction into the ligature is calculated, ligature microstructure is investigated, and chemical and molecular compositions of resulting slags are determined. Deformation processing for bar ligature production was carried out by the method of direct extrolling that smoothed over cast structure defects. It was found that the use of high-speed crystallization-deformation in the combined direct extrolling process makes it possible to obtain alloying bars of a given diameter at minimal energy consumption with the required set of mechanical and operational properties. A quantitative modifying ability assessment of the experimental cast-iron ligature and the deformed cast-iron rod obtained by the direct extrolling method was carried out in comparison with the mass-produced cast-iron ligature produced by KBM Affilips (the Netherlands/Belgium). Based on theoretical and experimental studies, the composition and technology for producing Al–Ti–B modifying ligature using titanium sponge and/or shavings and potassium tetrafluoroborate containing 3.0 ± 0.3 % titanium and 1.0 ± 0.2 % boron as alloying additives have been developed that meet the aluminum ligature composition requirements.

Keywords: ligature, potassium tetrafluoroborate, titanium sponge, titanium shavings, titanium aluminide, titanium diboride, aluminum modification, ligature microstructure, aluminum macrostructure, modifying ability, alloying bars, direct extrolling, high-speed crystallization-deformation.

Kulikov B.P. – Dr. Sci. (Chem.), Leading research scientist, Institute of non-ferrous metals and materials science, Siberian Federal University (SibFU) (660025, Russia, Krasnoyarsk, pr. Krasnoyarskij rabochij, 95). E-mail: kulikov-boris@yandex.ru.

Bezrukikh A.I. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of foundry production, SibFU. E-mail: abezrukikh@sfu-kras.ru.

Sidelnikov S.B. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Department of pressure metal processing, SibFU. E-mail: sbs270359@yandex.ru.

Bondarenko D.N. – General director, JSC «NPK» (121351, Russia, Moscow, Molodogvardejskaya str., 54-4). E-mail: dmitriy.bondarenko@npk-consult.com.

Baranov V.N. – Cand. Sci. (Eng.), Director of the Institute of non-ferrous metals and materials science, SibFU. E-mail: vnbar79@mail.ru.

Lopatina E.S. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of metallurgy and heat treatment of metals, SibFU. E-mail: eslopatina@mail.ru.

Startsev A.A. – Director of the Foundry department, LLC «RUSAL ITC» (660067, Russia, Krasnoyarsk, Pogranichnikov str., 37). E-mail: aleksey.startsev@rusal.com.

Stepanenko N.A. – Postgraduate student, Department of foundry production, SibFU. E-mail: stepanenko.n.a@yandex.ru.

Nadolko A.S. – Assistant prof., Department of metallurgy and heat treatment of metals, SibFU. E-mail: 9082109068@mail.ru.

For citation: Kulikov B.P., Bezrukikh A.I., Sidelnikov S.B., Bondarenko D.N., Baranov V.N., Lopatina E.S., Startsev A.A., Stepanenko N.A., Nadolko A.S. Technology development for obtaining titanium-containing bar ligature for aluminum alloy modification. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya (Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy)*. 2021. Vol. 27. No. 2. P. 14–24 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2021-2-14-24.

Введение

Изучению процесса модифицирования для измельчения размера зерна в отливках из алюминиевых сплавов посвящено большое количество публикаций начиная с 30-х годов прошлого века [1]. Первые попытки получения и серийного выпуска модифицирующей лигатуры Al–Ti–B были про-

ведены в компании «Kawecski-Billiton Master Alloys B.V.» (Нидерланды) еще в 1960-х годах. Однако, несмотря на это, и сегодня совершенствование технологии производства титансодержащих лигатур является насущным и актуальным вопросом в связи с их широким распространением и приме-

нением в производстве отливок из алюминиевых сплавов [2].

Анализ научно-технической литературы показал, что исследованиям в области разработки и применения лигатур Al—Ti с добавками бора, углерода и других элементов для модифицирования структуры литейных и деформируемых алюминиевых сплавов посвящено достаточно много научных работ [3—15]. При этом часть из них затрагивают вопросы экологии и снижения себестоимости производства за счет использования более доступного сырья [6, 11], а другие направлены на исследование модифицирующей способности лигатуры и эффективности измельчения зерна за счет коррекции состава лигатуры или ее расхода [4, 5, 7]. Ряд исследований посвящен изучению процессов синтеза частиц диборида титана и характера их распределения в лигатуре в зависимости от применения внешних воздействий на расплав в процессе приготовления [16, 17]. Однако до сих пор в России сохраняется практика импорта модификаторов, причем предпочтение отдается прутковой лигатуре состава Al—5%Ti—1%B фольгового качества компании «KBM Affilips» (Нидерланды / Бельгия), что обусловлено высоким качеством прутка и равномерным характером распределения частиц Al_3Ti и TiB_2 по его объему [14].

В результате проведенных ранее экспериментальных работ изучен механизм измельчения зерна при модифицировании алюминия лигатурой Al—Ti—B [7, 8]. Отработаны технологические приемы легирования алюминия титаном и бором, основанные на алюминотермическом восстановлении соответствующих комплексных фторидов [13], обеспечивающие максимальное извлечение легирующих элементов в лигатуру Al—Ti—B.

Для дальнейших исследований готовили лигатуру Al—3%Ti—1%B с использованием титановой губки или титановой стружки и брикетированной смеси (KBF_4 + Al-порошок). Лигатура Al—3%Ti—1%B так же, как и Al—5%Ti—1%B, выпускается по ГОСТ 53777-2010. Снижение в ней концентрации титана с 5 до 3 % продиктовано соображениями экономии титанового сырья. При этом расчет сделан на то, что разработанная технология обеспечит модифицирующую способность лигатуры Al—3%Ti—1%B на уровне аналога Al—5%Ti—1%B производства «KBM Affilips».

Разработанная технология позволяет эффективно применять титановые губку и стружку взамен дорогостоящего гексафтортитаната калия

K_2TiF_6 при извлечении титана в лигатуру не менее 95 %. Использование брикетов KBF_4 + Al-порошок обеспечивает высокое извлечение бора в лигатуру (на уровне 74 %), характеризуется минимальными выбросами соединений фтора и наименьшим количеством образующегося шлака.

В ходе лабораторных экспериментов готовили расплавы Al—3%Ti—1%B и после кристаллизации изучали литую структуру лигатур и их модифицирующую способность. Повторные исследования микроструктуры и модифицирующей способности прутковых лигатур проводили после деформационной обработки литой структуры методом бесслитковой прокатки—прессования (БПП).

Применение технологии БПП позволяет производить длинномерные деформированные изделия в непрерывном режиме из расплава путем его кристаллизации во вращающихся валках и выдавливания в виде прутка круглого поперечного сечения заданных размеров через матрицу, перекрывающую закрытый калибр валков [18—22].

Таким образом, целью данной работы являлось создание технологии получения прутковой лигатуры состава Al—3%Ti—1%B с использованием титановых губки и стружки, исследование ее структуры и модифицирующей способности, а также сравнение эффективности ее применения с серийно выпускаемой за рубежом прутковой лигатурой.

Методика исследования

Состав исходных реагентов для получения лигатуры Al—3%Ti—1%B приведен в табл. 1.

Предварительная пропитка Ti-губки карналитовым флюсом включала плавление и перегрев флюса на ~50 °C выше температуры ликвидуса, загрузку в расплав расчетного количества сухой Ti-губки, выдержку в течение 10—15 мин, извлечение из флюса, охлаждение на воздухе и взвешивание.

Брикеты KBF_4 + Al в массовом соотношении 3 : 1 готовили на гидравлическом прессе при удельном давлении 250 кг/см².

Плавление алюминия и приготовление расплава лигатуры проводили в графитошамотном тигле в высокочастотной индукционной печи ИАТ-0,16.

Металлическое титановое сырье в расплав алюминия вводили в 2 этапа: 2/3 легирующей добавки с максимальным растворением титана и

Таблица 1. Количество (г) исходных реагентов для получения лигатуры Al–3%Ti–1%B

Table 1. Quantity (g) of initial reagents for obtaining Al–3%Ti–1%B ligature

Расчетное кол-во лигатуры	Al марки А85	Ti-губка ТГ-100	Al-порошок	KBF ₄	Флюс карналлитовый
3500,0	3448,0	110,5	183,0	550,0	По факту
Примечание. Количество ТГ-100 взято из расчета на извлечение 95 % при содержании Ti в титановой губке 99,72 %. KBF ₄ – расчет на извлечение 75 % при содержании основного вещества 99 %. Карналлитовый флюс предназначен для пропитки титановой губки.					

оставшуюся 1/3 — после алюминотермического восстановления KBF₄.

Температуру расплава лигатуры Al–3%Ti–1%B перед разливкой поднимали до 1000–1050 °С, выдерживали с перемешиванием и разливали в чугунную изложницу. Металл и шлак разделяли вручную и взвешивали. От лигатуры отбирали пробы на химический и металлографический анализы. Представительную пробу шлака измельчали и исследовали на содержание основных элементов. По результатам рентгенофазового и химического анализов рассчитывали молекулярный состав шлака.

Бесслитковую прокатку—прессование опытной лигатуры проводили на лабораторной установке совмещенной обработки СПП-200 [18], схема которой показана на рис. 1.

Расплав лигатуры из печи-миксера 1 через приемное устройство 2, регулирующее подачу металла, заливали в закрытый калибр, образованный валком диаметром D_1 с выступом 3 и валком диаметром D_2 с канавкой 4. Металл, контактируя с валками, резко охлаждался и кристаллизовался в виде слитка прямоугольного сечения по форме калибра. При дальнейшем вращении валков слиток поступал в зону прокатки, где осаживался по высоте и распрессовывался перед матрицей. По достижении необходимого давления в очаге деформации металл выдавливался через круглое калибрующее отверстие матрицы 5, прижатой к валкам гидравлическим цилиндром 6. Получаемый пруток круглого поперечного сечения направлялся устройством 7 на моталку 8.

Рентгенофазовый анализ лигатур, шлаков, легирующих добавок и флюсов выполняли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре XRD-7000 («Shimadzu», Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Массовые концентрации элементов определяли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой X Series II («Thermo Scientific, США).

Для анализа химического состава алюминия, модифицированного опытными лигатурами, использовали оптико-эмиссионный спектрометр «Hitachi Foundry-Master Lab.» (Япония).

Микроструктуру лигатур Al–Ti–B исследовали на световом микроскопе Axio Observer Alm («Carl Zeiss», Германия) при увеличениях 200 $\times$, 500 $\times$ и 1000 $\times$ с использованием программного пакета AxioVision, а также на сканирующем электронном микроскопе EVO 50 в режиме отраженных и вторичных электронов. Анализ поэлементного состава фаз осуществляли на микроскопе EVO 50 с использованием энергодисперсионного спектрометра Inca Energy («Carl Zeiss», Германия).

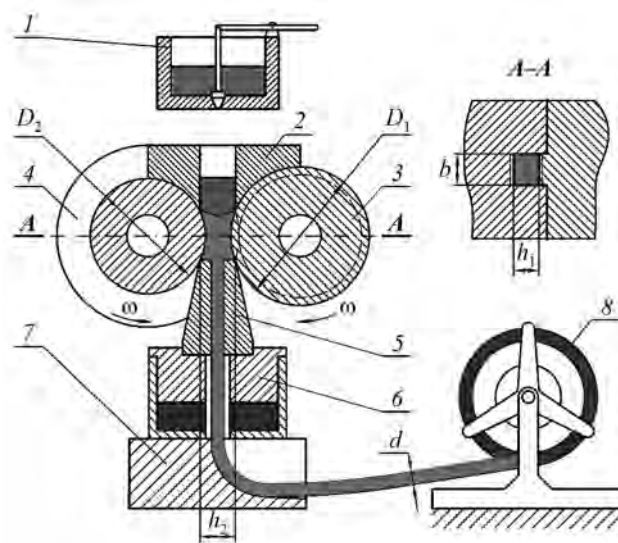


Рис. 1. Установка совмещенной обработки СПП-200

1 — печь-миксер; 2 — дозирующее устройство; 3 — валок с выступом; 4 — валок с канавкой; 5 — матрица; 6 — кольцевой гидравлический цилиндр; 7 — направляющее устройство; 8 — моталка

Fig. 1. SPP–200 combined processing unit

1 — mixer furnace; 2 — dosing device; 3 — roll with a projection; 4 — roll with a groove; 5 — die; 6 — ring hydraulic cylinder; 7 — guiding device; 8 — coiler

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов по получению лигатуры Al—3%Ti—1%B приведены в табл. 2, а состав шлака, образовавшегося при этом, — в табл. 3. Видно, что в шлаке присутствуют фторалюминаты калия — продукты восстановления KBF_4 , компоненты флюса и оксиды, образовавшиеся в результате окисления алюминия и бора.

Рекомендуемая технология позволяет эффективно применять титановые губку и стружку взамен дорогостоящего гексафтортитаната калия K_2TiF_6 при извлечении титана в лигатуру не менее 95 % и сокращении количества образующегося шлака. Предварительная пропитка титанового сырья галогенидсодержащим флюсом снижает потери титана в результате окисления.

Использование брикетов KBF_4 + Al-порошок обеспечивает хороший контакт реагирующих фаз, следствием которого являются повышенное извлечение бора в лигатуру (на уровне 74 %), а также минимальные выбросы соединений фтора. Потери бора связаны с выделением газообразного BF_3 и образованием в шлаке соединения $\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ (см. табл. 3).

Технология приготовления лигатуры предусматривает первоначальное легирование алюминия титаном, а затем бором по двум причинам. Во-первых, если вначале вводить бор, то в готовой лигатуре Al—Ti—B могут оставаться дибориды алюминия

AlB_2 (рис. 2, в), которые снижают модифицирующую способность лигатуры. Во-вторых, предполагается, что восстановление KBF_4 алюминием с растворенным в нем титаном увеличит извлечение бора в лигатуру. Предположение основано на том, что восстановленный бор взаимодействует с растворенным в алюминии титаном с формированием TiB_2 , энтальпия образования которого ($\Delta H_{298}^0 = 324,5$ кДж/моль) существенно превышает таковую AlB_2 (67,0 кДж/моль) [23].

При приготовлении лигатуры первоначально в расплаве алюминия растворяют 2/3 металлического титанового сырья, а оставшуюся его треть вводят после восстановления KBF_4 . При такой последовательности в расплаве первоначально синтезируются преимущественно мелкодисперсные частицы TiB_2 , а затем Al_3Ti .

Фазовый состав литой лигатуры Al—3%Ti—1%B представлен алюминидом Al_3Ti и диборидом титана TiB_2 (рис. 2). В микроструктуре выявлено неоднородное распределение интерметаллидов и агломератов TiB_2 по сечению слитка, которое выражается в наличии областей замкнутого контура размером до 200 мкм, состоящих из скоплений частиц TiB_2 , и присутствием участков с меньшей плотностью выделений TiB_2 .

Размер отдельных частиц интерметаллидов Al_3Ti достигает 200 мкм по длине в одном направлении, но также наблюдаются и мелкие частицы величиной от 2 до 5 мкм. Часть включений частиц

Таблица 2. Усредненные результаты экспериментов по получению лигатуры Al—3%Ti—1%B

Table 2. Averaged results of Al—3%Ti—1%B ligature experiments

Масса лигатуры, г	Масса шлака, г	Концентрация в лигатуре, мас. %		Извлечение в лигатуру, мас. %	
		Ti	B	Ti	B
3635,6±12,5	408,3±4,0	3,01±0,12	0,95±0,08	99,0	73,9

Таблица 3. Химический и фазовый составы шлака

Table 3. Chemical and phase slag composition

Химический состав, мас. %								
Al	Na	F	K	Mg	Cl	B	O	
17,5	0,59	26,7	12,3	17,4	7,67	0,22	17,3	
Фазовый состав, мас. %								
KAlF_4	MgO	$\text{Al}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$	K_3AlF_6	MgAl_2O_4	Al_2O_3	NaCl	KCl	MgF_2
10,3	6,93	1,40	4,56	5,81	23,7	1,67	14,0	26,3

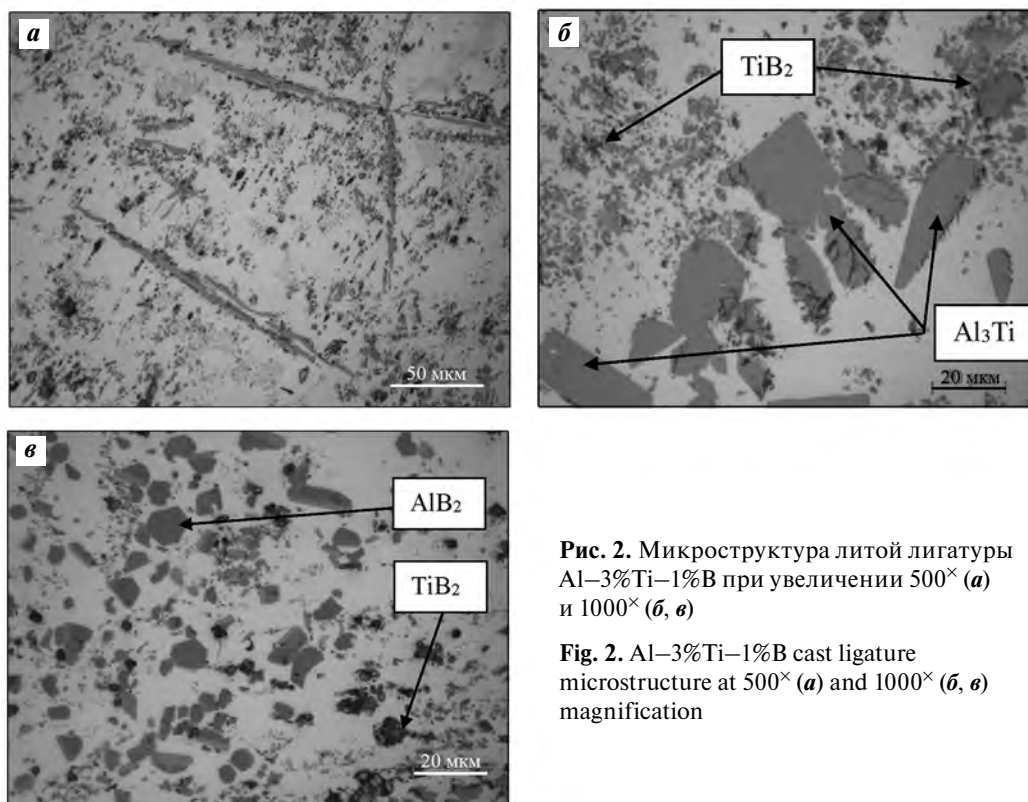


Рис. 2. Микроструктура литой лигатуры Al–3%Ti–1%B при увеличении 500 $\times$ (а) и 1000 $\times$ (б, в)

Fig. 2. Al–3%Ti–1%B cast ligature microstructure at 500 $\times$ (a) and 1000 $\times$ (б, в) magnification

TiB₂ образуют агломераты, протяженность которых варьируется в интервале 10–50 мкм. Самые крупные из них (более 50 мкм) присутствуют в единичном количестве. Изолированные мелкие частицы TiB₂ имеют размер 1–6 мкм и распределены равномерно по всему сечению образца (шлифа).

В литой структуре лигатуры Al–Ti–B присутствуют шлаковые включения, что связано с малым объемом плавки и отсутствием возможности дополнительного рафинирования расплава в условиях лабораторного эксперимента. Размеры отдельных шлаковых включений достигают 70 мкм. Для очистки от шлака полученную лигатуру переплавили повторно: ее расплав выдержали при температуре 1000–1050 °С с перемешиванием, а затем кристаллизовали заливкой в стальную изложницу.

После переплавки количество шлаковых включений в лигатуре существенно уменьшилось, но полностью исключить их присутствие в структуре металла за одну переплавку не удалось. Это нерационально и неэффективно с точки зрения как чистоты расплава лигатуры, так и энергетических затрат для ее получения. Поэтому при реализации промышленного варианта производ-

ства модифицирующих прутков в дальнейшем планируется получать расплав, в котором отсутствуют подобные включения, и сразу заливать его в валки установки бесслитковой прокатки—пресования (БПП).

Следующий этап работы включал получение прутковой лигатуры Al–3%Ti–1%B, изучение ее структуры и модифицирующей способности.

Для получения прутка из опытной лигатуры Al–Ti–B применили высокоэффективный метод БПП, суть которого состоит в одновременной кристаллизации—деформации расплава в валках и всестороннем неравномерном выдавливании закристаллизовавшейся заготовки с большими степенями деформации через калибрующее отверстие матрицы заданного диаметра.

Геометрические параметры при БПП были следующими:

- диаметр валка по выступу $D_1 = 214$ мм;
- диаметр валка по дну ручья калибра $D_2 = 167$ мм;
- ширина калибра $b = 15$ мм;
- минимальная высота калибра на общей оси валков $h_1 = 7$ мм;
- высота зеркала матрицы $h_2 = 20$ мм;
- диаметр прессуемых прутков $d = 9$ мм.

Технологические параметры процесса были следующими:

- температура заливки расплава в калибр валков — 780 °С;
- температура валков — 100 °С;
- частота вращения валков $\omega = 4$ об/мин;
- степень деформации при прокатке — 50 %;
- скорость деформации — $0,78 \text{ с}^{-1}$;
- коэффициент вытяжки при прессовании — 6,8.

Замеры силовых параметров показали, что сила, действующая на матрицу, составляла 254 кН, а на валки — 372 кН. Такие нагрузки на порядок ниже по сравнению используемыми в традиционных технологиях промышленной прокатки и прессования (минимальное усилие гидравлического пресса для прессования прутков такого размера из алюминиевых сплавов составляет 8500 кН). Так как в дальнейшем лигатурные прутки будут подвергаться смотке в бухту для подачи в летку кристаллизатора, важно знать механические свойства

металла. Их определяли методом растяжения на универсальной испытательной машине LFM400: временное сопротивление разрыву $\sigma_b = 120 \pm 3$ МПа, предел текучести $\sigma_{0,2} = 74 \pm 3$ МПа, относительное удлинение $\delta = 30 \pm 1$ %.

Сравнение этих параметров прутков, полученных с помощью БПП, со свойствами промышленной прутковой лигатуры фирмы КВМ схожего химического состава показало, что они сопоставимы. Так, у промышленных сплавов $\sigma_b = 117 \pm 3$ МПа, $\sigma_{0,2} = 89 \pm 3$ МПа и $\delta = 24,21$ %.

Таким образом, уровень прочностных и пластических характеристик полученного прутка диаметром 9 мм обеспечивает его смотку в бухту, необходимую для автоматической подачи модификатора на промышленных литейных комплексах.

На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры лигатуры Al–3%Ti–1%B в литом состоянии и в виде горячепрессованного прутка,

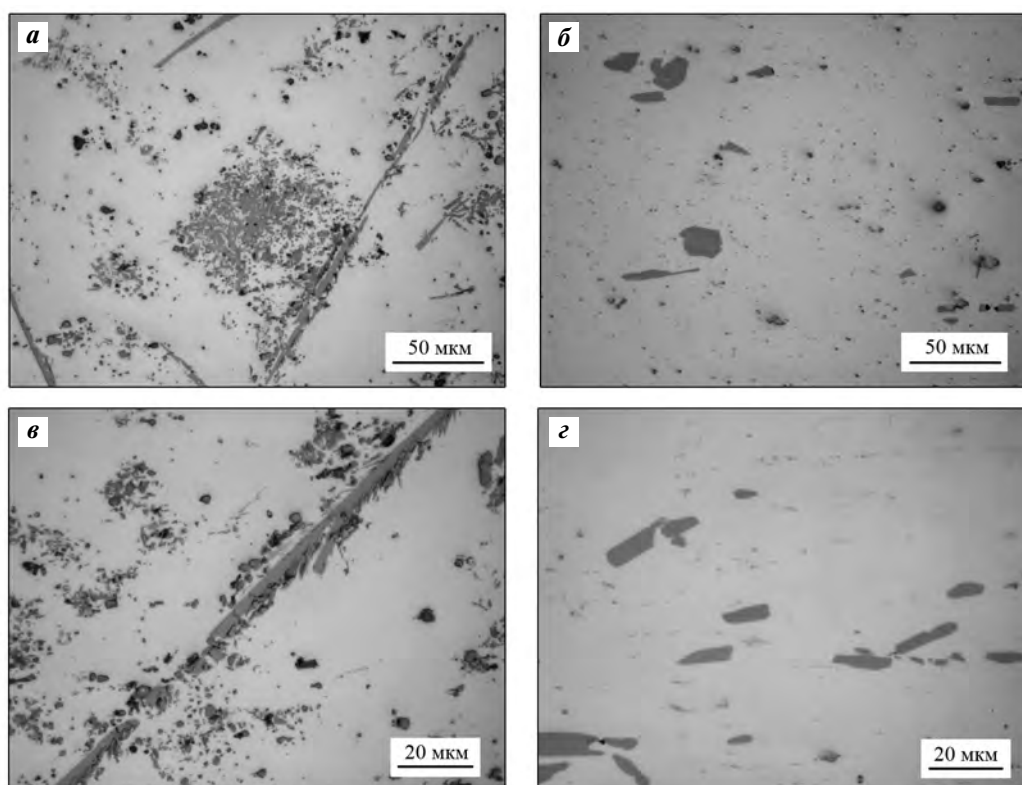


Рис. 3. Микроструктура прутка опытной лигатуры Al–3%Ti–1%B, полученного методом БПП в литом (а, б) и горячепрессованном (в, г) состояниях
Увеличение — 500 $\times$ (а, б) и 1000 $\times$ (в, г)

Fig. 3. Microstructure of Al–3%Ti–1%B experimental ligature bar obtained by direct extrolling in as-cast (а, б) and hot-pressed (в, г) states
Magnification — 500 $\times$ (а, б) and 1000 $\times$ (в, г)

изготовленного способом высокоскоростной кристаллизации—деформации с применением метода БПП.

Микроструктура лигатурного прутка представляет собой ориентированное расположение частиц TiB_2 и Al_3Ti в направлении деформации. Их распределение в прутке неоднородно, что выражается присутствием областей с малой плотностью TiB_2 и Al_3Ti . Частицы Al_3Ti достигают 50 мкм, а также в большом количестве присутствуют мелкие частицы TiB_2 размером 1,5–0,5 мкм. Качественная оценка микроструктуры показала, что в прутке лигатуры содержание крупных интерметаллидов Al_3Ti существенно меньше, чем в лигатурном слитке.

Таким образом, в результате обработки лигатуры методом бесслитковой прокатки—прессования в ее микроструктуре произошли кардиналь-

ные изменения: полностью исчезли агломераты и скопления кристаллов TiB_2 . Это можно объяснить совершенно другим механизмом формирования структуры металла при получении прутков с применением высокоскоростной кристаллизации—деформации [18]. В результате ее реализации с заданными температурно-скоростными и деформационными параметрами они преобразовались в нитевидные линии из отдельных частиц размерами до 5 мкм. Крупные кристаллы Al_3Ti , размеры которых в литой структуре достигали 200 мкм и более, после БПП раздробились на мелкие частицы величиной 10–50 мкм.

Это подтверждают ранее полученные результаты применения методов совмещенного литья и прокатки—прессования для изготовления прутков модифицирующего назначения из алюминиевых сплавов. Оценку модифицирующей способ-

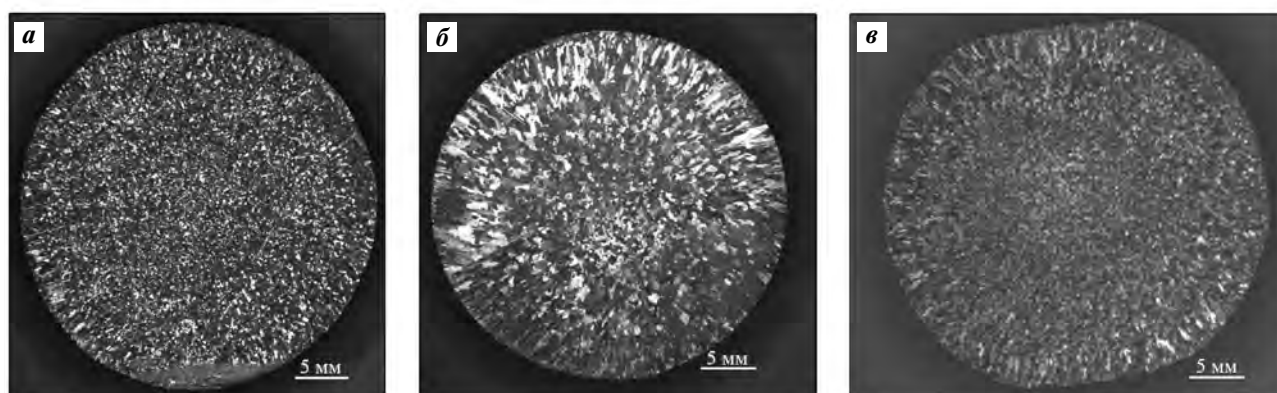


Рис. 4. Размер зерна и макроструктура алюминия, модифицированного прутковой лигатурой производства «КВМ Affilips» (а), и опытной лигатурой (б, в)

Параметр	а	б	в
Состав модифицирующей лигатуры, %	Al–5Ti–1B (пруток)	Al–3Ti–1B (литая, слиток)	Al–3Ti–1B (пруток после БПП)
Концентрация, %	B – 0,0017±0,0002 Ti – 0,0078±0,0006	B – 0,0015±0,0004 Ti – 0,0071±0,0007	B – 0,0018±0,0003 Ti – 0,0080±0,0005
Средний размер Al-зерна в центральной зоне слитка, мкм	225±40	373±34	204±27
Размер столбчатых кристаллов, мм	2,8	3,0	2,8

Fig. 4. Grain size and microstructure of aluminum modified by KBM Affilips bar ligature (a) and experimental ligature (b, v)

Parameter	а	б	в
Composition, %	Al–5Ti–1B (rod)	Al–3Ti–1B (cast, ingot)	Al–3Ti–1B (rod after direct extrolling)
Concentration, %	B – 0,0017±0,0002 Ti – 0,0078±0,0006	B – 0,0015±0,0004 Ti – 0,0071±0,0007	B – 0,0018±0,0003 Ti – 0,0080±0,0005
Average Al grain size in ingot centre, μm	225±40	373±34	204±27
Columnar crystal size, mm	2.8	3.0	2.8

ности опытных лигатур Al—Ti—В выполняли по стандартной процедуре исследования модификаторов для алюминиевых сплавов TP-1, утвержденной Американской алюминиевой ассоциацией [24]. Она используется для определения способности модификаторов измельчать размер зерен в процессе кристаллизации алюминиевых сплавов определенного гранулометрического состава в стандартных условиях, а также для проверки структуры модификатора в части ее однородности и отсутствия дефектов.

Для сравнительной оценки качества опытной лигатуры провели модифицирование структуры алюминия А85 прутковой лигатурой Al—5%Ti—1%B производства компании «KBM Affilips». Выдержка после ее введения в алюминий составила 10 мин. Эффективность лигатур оценивали при концентрациях титана и бора в модифицированном алюминии 5 : 1. Для получения сравнимых результатов в опытах с лигатурой Al—3%Ti—1%B предварительно вводили в расплав губчатый титан для обеспечения необходимого химического состава сплава по содержанию титана и бора. В программе AxioVision методом секущих определяли размер зерна в центре слитка и ширину зоны столбчатых кристаллов. Усредненные по 5 экспериментам результаты оценки приведены на рис. 4.

Полученные данные показали, что в литом состоянии модифицирующая способность опытной лигатуры уступает прутковой лигатуре Al—5%Ti—1%B фольгового качества («KBM Affilips») при близких концентрациях титана и бора в алюминии. Средний размер зерна алюминия в центральной зоне слитка при модифицировании опытной лигатурой в литом состоянии составляет 373 ± 34 мкм, а при использовании лигатуры Al—5%Ti—1%B фольгового качества он равен 225 ± 40 мкм. Таким образом, модифицирующая способность опытной лигатуры в виде прутка не уступает серийно выпускаемой лигатуре Al—5%Ti—1%B фольгового качества производства «KBM Affilips»: средний размер зерна алюминия составил 204 ± 27 мкм.

Заключение

По результатам исследований предложен комплекс технологических решений и приемов получения модифицирующей лигатуры Al—Ti—В. Рекомендовано заменить традиционно использу-

емый гексафтортитанат калия K_2TiF_6 на металлическое титановое сырье — губку или стружку, которые предварительно пропитывают расплавом галогенидсодержащего флюса при температурах ниже температуры плавления алюминия. Такая замена повышает извлечение титана в лигатуру до 95,0—99,0 %, сокращает выбросы газообразных фторидов в результате термической диссоциации и пирогидролиза K_2TiF_6 , а также уменьшает количество фторсодержащих шлаков 2-го класса опасности.

Для повышения извлечения бора из KBF_4 предложено использовать брикетированную смесь KBF_4 с Al-порошком, так как в брикетах происходит более полное алюминотермическое восстановление KBF_4 .

Введение металлического титанового сырья в 2 этапа (2/3 титана — до легирования тетрафторборатом калия и 1/3 — после восстановления бора) исключает присутствие в готовой лигатуре AlB_2 . Также восстановление KBF_4 алюминием с растворенным в нем титаном способствует повышению извлечения бора в лигатуру.

Бесслитковая прокатка—прессование опытной лигатуры Al—3%Ti—1%B кардинально изменила микроструктуру литой лигатуры за счет измельчения крупных кристаллов Al_3Ti , дробления агломератов и скоплений частиц TiB_2 . В результате ее модифицирующая способность оказалась на уровне импортной прутковой лигатуры Al—5%Ti—1%B производства «KBM Affilips».

Уменьшение концентрации титана в лигатуре Al—Ti—В с 5 до 3 % при неизменном содержании бора ~1 % не снизило ее модифицирующую способность. Это подтверждает результаты некоторых исследований [3, 7, 10] о приоритетной роли TiB_2 в измельчении структуры алюминия и его сплавов.

Разработанные технологические приемы легирования алюминия снижают себестоимость лигатуры Al—Ti—В за счет замены гексафтортитаната калия на металлическое титановое сырье, а также благодаря более эффективному восстановлению тетрафторбората калия в смеси с алюминиевым порошком.

Применение высокоскоростной кристаллизации—деформации расплава опытной лигатуры методом бесслитковой прокатки—прессования обеспечило получение прутковой лигатуры с минимальными трудо- и энергозатратами, а ее модифицирующий эффект не уступает импортным серийно выпускаемым аналогам.

Результаты проведенных исследований позволяют перейти к опытно-промышленным испытаниям разработанной технологии получения отечественной прутковой модифицирующей лигатуры Al—Ti—B и ее внедрению в производство слитков из алюминиевых сплавов на профильных металлургических предприятиях России.

В работе принимали участие начальник отдела литейных проектов Литейного центра ООО «РУСАЛ ИТЦ» А.Б. Кречетов и аспирант Сибирского федерального университета М.Ю. Медведев.

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (проект № FSRZ-2020-0013).

Acknowledgments: A.B. Kretchetov, M.Yu. Medvedev participated in the research.

The research was carried out as part of the government science task to the Federal State Autonomous Educational Institution for Higher Education «Siberian Federal University» (Project № FSRZ-2020-0013).

Литература/References

- Rosenhain W., Grogan J., Schofield T. Gas removal and grain refinement of aluminum alloys. *Foundry Trade J.* 1930. Vol. 43. P. 177—180.
- Sigworth G.K. The grain refining of aluminum and phase relationships in the Al—Ti—B system. *Metal. Trans. A.* 1984. Vol. 15(2). P. 277—282.
- Sigworth G.K., Kuhn T.A. Grain refinement of aluminum casting alloys. *Int. J. Metalcasting.* 2007. Vol. 1(1). P. 31—40.
- Напалков В.И., Бондарев Б.И., Тарарышкин В.Ч., Чухров М.В. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов. М.: Металлургия, 1983. Napalkov V. I., Bondarev B. I., Tararyshkin V. Ch., Chukhrov M. V. Ligatures for the production of aluminum and magnesium alloys. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
- Amulya B., Satyabrat D., Bharat B., Nedumbilly P. Effect of Al—5Ti—1B grain refiner on the microstructure, mechanical properties and acoustic emission characteristics of Al5052 aluminium alloy. *J. Mater. Res. Technol.* 2015. Vol. 4. P. 171—179.
- Birol Y. An improved practice to manufacture Al—Ti—B master alloys by reacting halide salts with molten aluminium. *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 420. P. 71—76.
- Quested T.E., Greer A.L., Cooper P.S. The variable potency of TiB₂ nucleates particles in the grain refinement of aluminum by Al—Ti—B additions. *Mater. Sci. Forum.* 2002. Vol. 396-402. P. 53—58.
- Venkateswarlu K., Murty B.S., Chakraborty M. Effect of hot rolling and heat treatment of Al—5Ti—1B master alloy on the grain refining efficiency of aluminum. *Mater. Sci. Eng. A.* 2001. Vol. 301. P.180—186.
- Quested T.E. Understanding the mechanisms of grain refinement by inoculation. *Mater. Sci. Technol.* 2004. Vol. 20. P. 1357—1369.
- Wang X., Han Q. Grain refinement mechanism of aluminum by Al—Ti—B. Master. *Alloys. Light Metals.* 2016. No. 1. P. 187—193.
- Birol Y. Production of Al—Ti—B grain refining master alloys from Na₂B₄O₇ and K₂TiF₆. *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 458(1-2). P. 271—276.
- Shu D., Sun B.D., Mi J.W., Grant P.S. Refinement of TiB₂ in Al—Ti—B grain refiner alloys by ultrasound and the effect on Al grain size. *Mater. Sci. Forum.* 2010. Vol. 654-656. P. 958—961.
- Чеглаков В.В., Шпаков В.И., Мамина Л.И. Влияние условий приготовления лигатуры Al—Ti—B на степень перехода бора из его солей. *Литейное производство.* 2001. No. 1. С. 20—22. Cheglakov V.V., Shpakov V.I., Mamina L.I. Influence of Al—Ti—B ligature preparation conditions on the degree of boron transition from its salts. *Litejnoe proizvodstvo.* 2001. No. 1. P. 20—22 (In Russ.).
- Костин И.В., Безруких А.И., Беляев С.В., Фролов В.Ф., Губанов И.Ю., Лесив Е.М., Степаненко Н.А. Исследование технологии модифицирования при литье плоских слитков 5XXX серии. *Журн. СВУ. Химия.* 2017. No. 1. С. 90—98. Kostin I.V., Bezrukikh A.I., Belyaev S.V., Frolov V.F., Gubanov I.Y., Lesiv E.M., Stepanenko N.A. Research of modification technology in the casting of flat ingots of the 5XX series. *Zhurnal SibFU. Khimiya.* 2017. No. 1. P. 90—98 (In Russ.).
- Nikitin V.I., Wanqi J.I.E., Kandalova E.G., Makarenko A.G., Yonk L. Preparation of Al—Ti—B grain refiner by SHS technology. *Scripta. Mater.* 2000. Vol. 42. P. 561—566.
- Dai W., Wang X., Zhao W., Han Q. A comparison of the effects of Al—Ti—B type grain refiners from different makers on pure aluminum. *Light Metals.* 2014. No.1. P. 945—949.
- Casari Daniele, Merlin Mattia, Garagnani G. A comparative study on the effects of three commercial Ti—B-based grain refiners on the impact properties of A356 cast aluminium alloy. *J. Mater. Sci.* 2013. Vol. 48. P. 4365—4377.
- Сидельников С.Б., Лопатина Е.С., Довженко Н.Н., Дроздова Т.Н., Беляев С.В., Баранов В.Н., Константинов И.Л., Сидельников А.С., Беспалов В.М. Особенности структурообразования и свойства металла при высоко-

- скоростной кристаллизации—деформации и модифицировании алюминиевых сплавов. Красноярск: СФУ, 2015.
- Sidelnikov S.B., Lopatina E.S., Dovzhenko N.N., Drozdova T.N., Belyaev S.V., Baranov V.N., Konstantinov I.L., Sidelnikov A.S., Berspalov V.M.* Features of structure formation and properties of metal during high-speed crystallization-deformation and modification of aluminum alloys. Krasnoyarsk: SibFU, 2015 (In Russ.).
19. *Сидельников С.Б., Ворошилов Д.С., Старцев А.А., Ковалева А.А., Лопатина Е.С., Галиев Р.И., Зудин Н.А.* Исследование параметров совмещенной обработки для получения литейных прутков из сплавов системы Al—Ti—B. *Журн. СФУ. Техника и технологии*. 2015. No. 5 С. 646—654.
 - Sidelnikov S. B., Voroshilov D. S., Startsev A. A., Kovaleva A.A., Lopatina E.S., Galiev R.I., Zudin N.A.* Investigation of parameters of combined processing for obtaining ligature rods from alloys of the Al—Ti—B system. *J. SibFU. Technika i tehnologii*. 2015. No. 5. P. 646—654 (In Russ.).
 20. *Dovzhenko I.N., Dovzhenko N.N., Sidelnikov S.B., Galiev R.I.* 3D modelling of combined rolling-extrusion of alloying rods of Al—Ti—B. *Non-Ferr. Metals*. 2017. Vol. 43. No. 2. P. 50—55.
 21. *Баранов В.Н., Zenkin E.Yu., Сидельников С.Б., Крохин А.Ю., Довженко И.Н., Ворошилов Д.С., Самчук А.П., Якивчук О.В., Белоконова И.Н., Фролов В.А.* Установка для непрерывного литья, прокатки, прессования и волочения сварочной проволоки и лигатурных прутков из цветных металлов и сплавов: Пат. 2689460 (РФ). 2019.
 - Baranov V.N., Zenkin E.Yu., Sidelnikov S.B., Krohin A.Y., Dovzhenko I.N., Voroshilov D.S., Samchuk A.P., Yaki-vyuk O.V., Belokonova I.N., Frolov V.A.* Installation for continuous casting, rolling, pressing and drawing of welding wire and ligature rods from non-ferrous metals and alloys: Pat. 2689460 (RF). 2019 (In Russ.).
 22. *Климко А.П., Загиров Н.Н., Биронт В.С., Сидельников С.Б., Лопатина Е.С.* Способ получения модифицирующих материалов для алюминия и его сплавов: Пат. 2257419 (РФ). 2005.
 - Klimko A.P., Zagirov N.N., Biront V.S., Sidelnikov S.B., Lopatina E.S.* Method for obtaining modifying materials for aluminum and its alloys: Pat. 2257419 (RF). 2005 (In Russ.).
 23. *Кириллин В.А., Шейндлин А.Е., Чеховской В.Я., Тюкаев В.И.* Энтальпия и теплоемкость диборида титана в интервале температур 273,15—2600 К. *Термодинамика высоких температур*. 1964. No. 5. С. 710—715.
 - Kirillin V.A., Sheindlin A.E., Chekhov V.Ya., Tyukaev V.I.* Enthalpy and heat capacity of titanium diboride in the temperature range 273.15—2600 K. *Teplofizika vysokikh temperatur*. 1964. No. 5. P. 710—715 (In Russ.).
 24. Application. Grain refiner for aluminium alloys [Эл. ресурс]: The official website of the company KBM with basic alloys based on aluminum /KBM Affilips B.V. Netherlands. Режим доступа: <https://www.kbmaffilips.com/aluminium-based>.