

Влияние фракционного состава порошка TiAl на его эффективность в качестве модификатора для алюминиевого литья

На основе разработанной компьютерной модели проведен анализ характера изменения функции распределения по размерам взвеси дисперсных частиц TiAl в расплаве алюминия и убывания их количества с течением времени. На основании результатов моделирования сформулированы рекомендации по модифицированию отливок из алюминия и его сплавов порошковыми инокуляторами на базе алюминидов титана. Адекватность компьютерной модели и эффективность предложенного способа модифицирования подтверждены в ходе лабораторных экспериментов.

Ключевые слова: модифицирование, компьютерная модель, распределение частиц по размерам, инокуляторы, алюминид титана, алюминиевое литье

Алюминий и сплавы на его основе благодаря малой плотности и относительно высокой коррозионной стойкости находят широкое применение в различных сферах техники, что делает актуальной разработку методов улучшения структуры и повышения их механических свойств. Одним из эффективных способов одновременного повышения прочности и пластичности является измельчение зеренной структуры [1-3], причем достаточного эффекта легче добиться при изначально более мелкодисперсной структуре литой заготовки. Для отливок, часто изготавливаемых из трудно деформируемых сплавов, измельчения структуры можно достичь в основном только за счет воздействия на процесс кристаллизации.

Улучшить структурные характеристики отливки возможно за счет применения дисперсных модификаторов. Так, в работе [4] нами была представлена компьютерная модель, позволяющая предсказать характеристики структуры литого металла и влияние на нее вводимых в расплав модифицирующих частиц. Результаты расчетов были подтверждены в ходе экспериментов, показавших, кроме того, достаточную эффективность такой обработки. В [4] нами рассматривалось гетерогенное зарождение на достаточно крупных и практически не растворимых подложках. Однако наибольший эффект достигается при использовании наноразмерных порошков [2, 5], но высокая стоимость, сложности хранения и технологии ввода в расплав ограничивают их применение. В работе [6] учеными Института проблем материаловедения НАН Украины предложена концепция применения в качестве модификаторов более крупных частиц (единицы микрометров), которые, растворяясь до размеров эффективных наноподложек, образуют новые центры кристаллизации. В настоящей статье представления данной концепции использованы для определения оптимальных характеристик фракционного состава модификатора для расплавов на основе алюминия.

Применение математического моделирования с построением физически обоснованных моделей по-

зволяет быстро и с минимальными затратами проводить анализ поведения частиц модификатора в расплаве, что дает возможность определения оптимальных технологических параметров модифицирования при существенном сокращении объема дорогостоящих натуральных экспериментов.

Цель работы – определение оптимальных характеристик гранулометрического состава (распределения частиц по размерам) порошкового модификатора на основе TiAl для обработки алюминиевых расплавов с использованием компьютерного моделирования.

Модификаторы второго рода должны иметь температуру плавления выше температуры расплава во время их ввода, обладать структуроподобием и металлическим типом связи [5, 7], кроме того, согласно предлагаемой концепции – некоторой растворимостью. Для материалов на основе алюминия в качестве примера можно привести интерметаллическое соединение TiAl, анализу поведения частиц которого посвящена данная статья. Алюминид титана обладает тетрагональной решеткой с параметрами, нм: $a = 0,3988$, $b = 0,4076$ [8], что близко к параметру решетки алюминия 0,4050 нм. Соединение является достаточно тугоплавким по отношению к основному металлу (температура плавления 1447 °С). Скорость его растворения лимитируется диффузией атомов из твердых частиц в расплав и зависит от температуры и концентрации титана в жидком металле [1].

Для расчетов использовалась разработанная нами [6] компьютерная модель. Кратко ее сущность можно описать следующим образом. В начальный момент в жидком металле имеется взвесь дисперсных частиц, распределение которых по размерам задается в виде функции распределения. Рассматриваемая область размеров частиц разбивается на дискретные интервалы, внутри каждого из которых размер считается одинаковым и равным среднему по интервалу значению. Для каждого из типоразмеров частиц выполняется конечноразностное нестационарное решение уравнения диффузии, описывающее процесс

растворения. При этом прирост концентрации растворяемых компонентов в жидкости вычисляется исходя из количества каждого из типоразмеров частиц, соответственно заданной функции распределения. Так как скорость растворения не постоянна во времени, то выполняется поправка на возникающую неравномерность интервалов. Подробнее о сущности модели – в работе [6].

Тип распределения частиц порошка по размерам полагался логнормальным, что характерно для порошков, полученных механическим измельчением [9]. Плотность логнормального распределения задается функцией вида:

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

где $f(x)$ – плотность распределения; x – характерная величина, которая описывается функцией распределения, в данном случае – размер частиц порошка, $x > 0$; σ , μ – численные параметры, определяющие форму функции распределения, ее математическое ожидание, медиану, моду и дисперсию, $\sigma > 0$, $\mu \in \mathbb{R}$; $\pi = 3,14$.

Математическое ожидание ($M[X]$) случайной величины при логнормальном распределении рассчитывается по формуле (2):

$$M[X] = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} \quad (2)$$

Было исследовано влияние значений параметров логнормального распределения σ и μ на процесс растворения частиц TiAl в расплаве алюминия, а именно эволюцию функции распределения по размерам и динамику убывания их количества. Термодинамические данные по TiAl взяты из работы [10]. Интервалы варьирования размеров частиц порошка выбирались таким образом, чтобы включать ~99,5 % частиц соответственно функции распределения.

На рис. 1 показано изменение формы функции распределения по размерам взвеси частиц TiAl, растворяющихся в расплаве алюминия (а) и убывание количества частиц в ходе растворения (б). Начальный гранулометрический состав задан функцией логнормального распределения с параметрами $\sigma = 0,65$

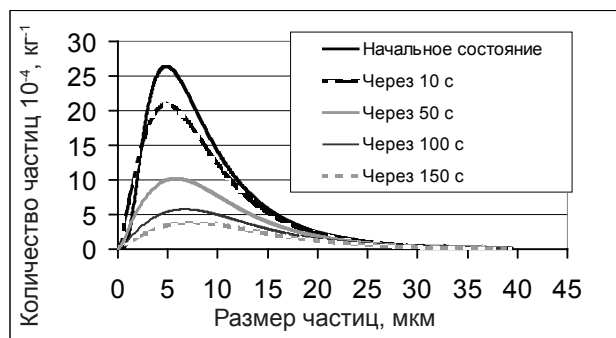
и $\mu = 2,0$. Значение математического ожидания (средний размер частиц) для такого порошка равно примерно 9,1 мкм. Интервал варьирования – от 0,4 до 39,4 мкм. Температура расплава – 700 °С. В 1 кг металла изначально находится взвесь из 0,25 г порошка. Шаг по времени при расчете равнялся 0,001 с, число интервалов разбиения по размерам ~800.

Из представленных результатов видно – форма функции распределения качественно сохраняется с течением времени, что принципиально отличает его от случаев исходного нормального и равномерного распределений [6]. Также сохраняются характерная асимметрия и наличие сдвига моды распределения в область более мелких частиц, «хвост» крупных фракций, следовательно и относительная доля их растет. Это нежелательный эффект, так как длительно сохраняющиеся в расплаве крупные частицы малоэффективны как подложки, но являются потенциальными инициаторами образования микротрещин.

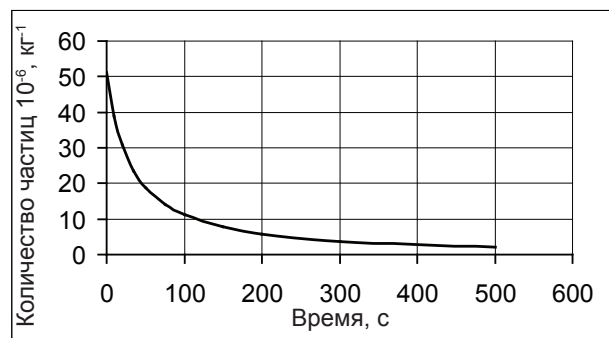
Таким образом, следует избегать фракционных «хвостов» путем их отсева либо оптимизации режима размола. Преимущество же логнормального распределения по сравнению с нормальным и широкофракционным равномерным состоит в том, что как в начальный момент, так и на более поздних этапах, максимум остается смещенным в сторону более мелких частиц, которые в первую очередь становятся подложками. В течение всего рассмотренного периода существования взвеси преобладают более мелкие частицы, хотя и наблюдается постепенное небольшое смещение максимума в сторону более крупных. Преимуществом перед логнормальным обладают лишь узкофракционное равномерное распределение или монофракционный порошок [6].

Кривая убывания количества частиц с течением времени в целом качественно аналогична полученным в работе [6]. При этом основная доля частиц (~80 %) растворяется за первые 100 с. Затем убывание существенно замедляется, что в первую очередь связано с более низкой скоростью растворения более крупных частиц.

Релевантность модели подтверждена в ходе эксперимента. В расплав алюминия с температурой 700 °С было введено 0,25±0,01 г/кг порошка TiAl, схожего с вышеприведенным примером фракционного состава. Через фиксированные промежутки времени



а



б

Рис. 1. Результаты расчёта кинетики растворения 0,25 г/кг порошка TiAl (исходное логнормальное распределение с параметрами $\sigma = 0,65$ и $\mu = 2,0$) в расплаве алюминия при 700 °С: эволюция функции распределения частиц взвеси по размерам с течением времени (а); убывание количества частиц с течением времени (б)

из расплава отбирались пробы металла. До введения порошка также была отобрана контрольная проба с целью регистрации фонового уровня включений. Контрольные образцы имели форму тонких металлических цилиндров диаметром 3...4 мм. На выполненных из них шлифах производилось измерение размеров характерных включений TiAl. На основании измерений строились гистограммы их распределения по размерам. Для сравнения функций распределения использовались относительные (процентные) значения. На рис. 2 приведены примеры сопоставления, рассчитанных по модели и экспериментально измеренных гистограмм частотного распределения частиц по размерам через 50 и 170 с от момента ввода.

Из представленных гистограмм видно, что данные эксперимента находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными при помощи компьютерной модели. Адекватность ее также была ранее подтверждена нами на модельной системе (соль в воде) [11].

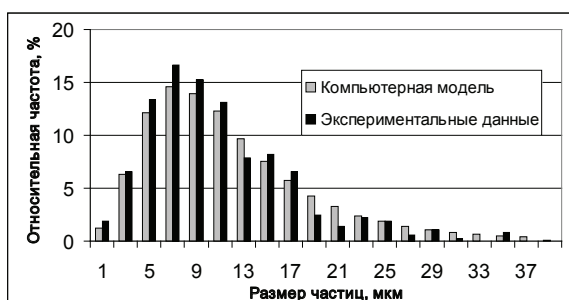
Вышеуказанный порошок рассмотрен нами как модельный пример, удобный для демонстрации результатов расчета и сопоставления их с экспериментом по причине достаточно крупных частиц и широкой фракции. Однако в качестве модификатора он далек от оптимального. Широкая фракция сильно растягивает период растворения частиц, так что лишь незначительная их часть образу-

ет наноподложки в требуемый момент (к началу кристаллизации). Высокий процент крупных частиц снижает их общее количество. Для определения оптимального фракционного состава нами выполнена серия расчетов по компьютерной модели для порошков с различными значениями параметров μ и σ . Результаты приведены в таблице и на рис. 3.

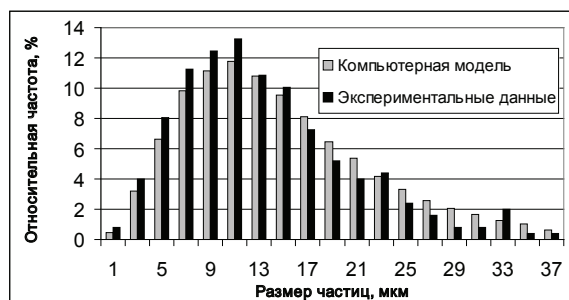
Расход модификатора принимался 0,3 г/кг. Введены следующие условные критерии: время жизни частиц (τ_p) – период растворения частиц из рассмотренного интервала варьирования; время растворения 90 % частиц ($\tau_{p,90\%}$). Из приведенных таблицы и графиков видно, что увеличение обоих из указанных

Результаты расчета растворения частиц TiAl в расплаве алюминия

μ	Средний размер частиц, мкм	Фракция, мкм	Начальное количество частиц $\times 10^{-9}$, кг ⁻¹	τ_p , с	$\tau_{p,90\%}$, с
$\sigma = 0,1$					
0	1,0	0,8-1,4	116,4	3,2	1,6
0,8	2,2	1,7-3,0	11,7	16,8	8,5
1,6	5,0	3,7-6,5	1,1	87,7	43,2
2,4	11,1	8,2-14,5	0,087	571,6	266,0
$\sigma = 0,4$					
0	1,1	0,2-2,8	64,1	14,1	2,6
0,8	2,4	0,4-6,2	5,9	67,6	13,1
1,6	5,4	1,0-13,9	0,53	369,1	63,9
2,4	11,9	2,0-30,9	0,048	1727,6	336,9
$\sigma = 0,7$					
0	1,3	0,0-6,1	16,3	67,0	4,4
0,8	2,8	0,1-13,7	1,7	321,2	24,5
1,6	6,3	0,2-30,7	0,16	1701,8	107,4
2,4	14,1	0,3-68,3	0,014	9854,7	544,5



а



б

Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных об эволюции функции распределения по размерам взвеси частиц TiAl в расплаве алюминия при 700 °C по истечении времени, с: 50 (а); 170 (б)

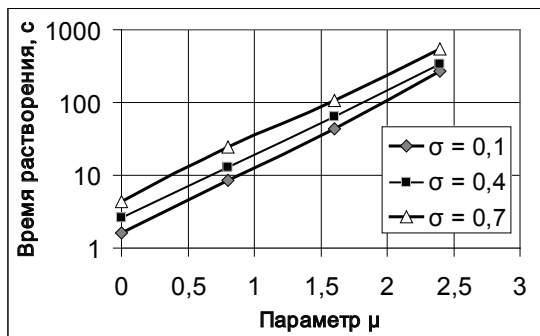
параметров увеличивает время растворения частиц. В логарифмических (по шкале времени) координатах точки с достаточной степенью точности лежат на прямой. Причем прямые, соответствующие различным значениям σ , практически параллельны и равноудалены (рис. 3). Следовательно, имеется экспоненциальная зависимость времени растворения порошка от данных характеристик.

Таким образом, зависимость времени растворения (τ) порошкового модификатора от параметров функции распределения может быть приближена эмпирической формулой вида:

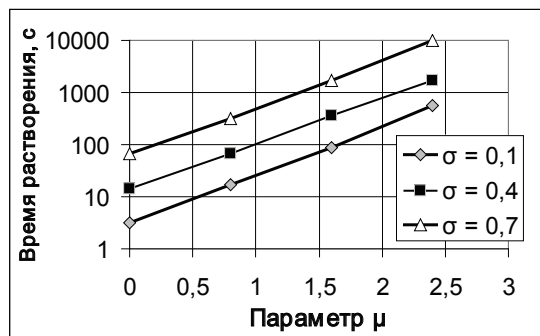
$$\tau = e^{a\mu + b\sigma} \quad (3)$$

где a и b – коэффициенты, зависящие от параметров конкретной системы. В рассмотренном выше случае: для τ_p $a \approx 2,16$; $b \approx 8,77$, для $\tau_{p,90\%}$ $a \approx 2,17$; $b \approx 2,90$.

Оптимальным с точки зрения модифицирования можно считать такой гранулометрический состав порошка, который обеспечивает как можно более долгое существование в расплаве 90 % частиц, но не слишком долгое сохранение в нем оставшихся 10 %. Это может быть достигнуто при относительно высоких значениях μ и низких значениях σ . С учетом того,



а



б

Рис. 3. Зависимость времени растворения частиц TiAl от параметров логнормального распределения частиц порошка по размерам: время растворения 90 % частиц (а); время полного растворения рассмотренной фракции (б)

что μ отвечает в первую очередь за средний размер частиц, а σ за вариативность их размеров, мы иным путем приходим к выводу, сделанному нами ранее в [5, 12]: сужение интервала варьирования размеров частиц повышает эффективность модифицирования. Максимальный применимый размер в свою очередь лимитируется удельным количеством вводимых частиц, которое должно быть достаточным для эффективного измельчения структуры.

Интерполяция полученных результатов позволяет заключить, что нерационально применение модификаторов, для которых σ превышает 0,5 по причине относительно долгого сохранения «хвостовых» фракций. Равно как и с $\mu < 0,8$, так как их растворение происходит слишком быстро. Для малогабаритных или тонкостенных отливок (охлаждение которых до температуры ликвидуса не превышает десятков секунд, а период до окончания затвердевания не более 1,0-1,5 мин) оптимальным видится использование порошков с $\mu = 0,8...1,0$ и σ в пределах 0,3...0,5. Это порошки со средним размером частиц 2,3...3,1 мкм

и интервалом варьирования размеров от 0,5...1,0 до 5,0...7,0 мкм, что обеспечивает необходимое для данного случая время существования частиц при относительно высоком их количестве для модифицирования структуры. Для отливок с меньшей скоростью охлаждения и более грубой структурой можно предложить порошки, характеризующиеся $\mu = 1,4...1,6$ при $\sigma = 0,1...0,2$. То есть со средним размером частиц 4,1...5,1 мкм, большая часть которых имеет размеры от 2,5...3,0 до 5,6...8,4 мкм. Количество вводимых частиц в этом случае меньше, но разница между τ_p и $\tau_{p,90\%}$ наименее существенна, а следовательно потенциальная степень загрязнения металла крупными включениями ниже. На основании теоретических и экспериментальных оценок [13, 14] можно заключить, что оптимальный расход модификатора составляет 0,3...0,4 г TiAl на 1 кг основного металла.

На рис. 4 приведены результаты лабораторных экспериментов по модифицированию кокильных отливок из технического алюминия (а, б) и силумина АК7 (в, г) модификатором на основе порошка TiAl, фракционный состав которого отвечает параметрам логнормального распределения $\mu = 0,90$ и $\sigma = 0,47$.

Полученные данные подтверждают высокую эффективность разработанных рекомендаций. В частности средняя площадь сечения литого зерна в отливках из технического алюминия уменьшилась от 3,31 до 0,47 мм², в отливках из силумина АК7 – от 6,05 до 1,17 мм². В случае отливок из технического алюминия также достигнуто устранение столбчатости структуры.

Выводы

Проведен анализ влияния параметров логнормального распределения μ и σ на кинетику растворения суспензии частиц TiAl в расплаве алюминия. Установлен экспоненциальный характер зависимости времени растворения порошка от значения указанных параметров и определены численные значения соответствующих эмпирических коэффициентов.

Показаны преимущества исходного логнормального характера распределения частиц модификатора по размерам, заключающиеся в относительно продолжительном сохранении характерного смещения максимума в область более мелких частиц, быстрее становящихся подложками. Показано, что логнормальный гранулометрический состав может являться более дешевой альтернативой дисперсным модификаторам на основе дорогостоящих узкофракционных равномерно распределенных порошков.

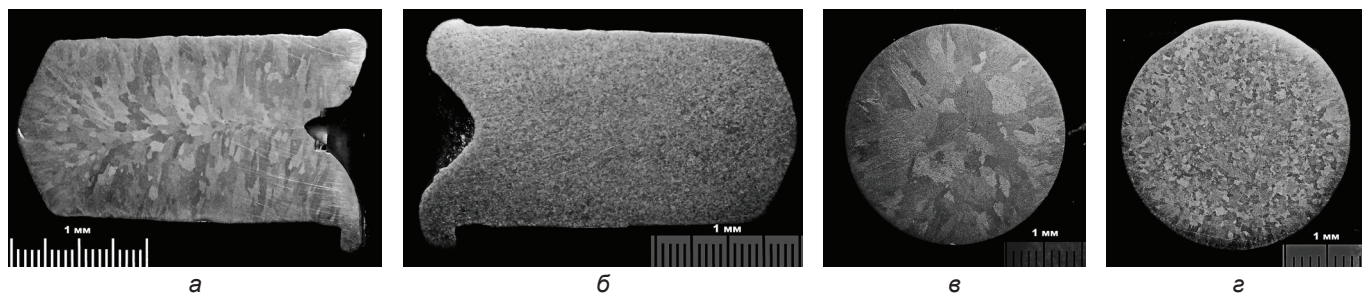
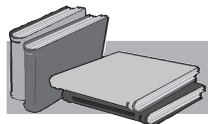


Рис. 4. Влияние модифицирования на макроструктуру отливок из технического алюминия (а, б) и силумина АК7 (в, г): без модифицирования (а, в); модифицирование порошком TiAl ($\mu = 0,90$ и $\sigma = 0,47$) в количестве 0,3...0,4 г/кг (б, г)

На основе анализа результатов моделирования установлено, что для модифицирования малогабаритных и тонкостенных, быстро охлаждаемых, отливок оптимальным представляется использование порошков TiAl с $\mu = 0,8 \dots 1,0$ и $\sigma = 0,3 \dots 0,5$. Для отливок с меньшей скоростью охлаждения и более грубой литой структурой с $\mu = 1,4 \dots 1,6$ при $\sigma = 0,1 \dots 0,2$.

Адекватность и достоверность разработанной модели проверены в ходе лабораторного эксперимента. Измельчение структуры опытных отливок, обработанных порошками с рассчитанными в работе технологическими параметрами, подтверждают эффективность предложенных рекомендаций по модифицированию сплавов на основе алюминия.



ЛИТЕРАТУРА

1. Монфольдо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Л. Ф. Монфольдо. – М.: Metallurgia. – 1979. – 640 с.
2. Калинина Н. Е. Повышение технологических свойств литейных алюминиевых сплавов при модифицировании нанодисперсными частицами / Н. Е. Калинина, О. А. Кавац, В. Т. Калинин // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2010. – № 4. – С. 17-20.
3. Пат. 28570 Україна, МПК6 С 22 С 1/00. Склад для модифікування алюмінієвих сплавів / О. А. Кавац, Н. Є. Калініна, Д. А. Кавац, О. К. Федорчук. – Опубл. 10.12.07, Бюл. № 20 (I кн.)
4. Троцан А. И. Прогнозирование структуры литого металла при гомогенной и гетерогенной кристаллизации / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий, В. Д. Александров // *Металлургическая и горнорудная промышленность* – 2013. – № 3. – С. 67-71.
5. Исследование модифицирования металла нанопорошковыми инокуляторами в кристаллизаторе сортовой машины непрерывного литья заготовок. Теоретическое обоснование / В. П. Комшук, А. Н. Черепанов, Е. В. Протопопов [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. – 2008. – № 8. – С. 10-12.
6. Троцан А. И. Модифицирование железоуглеродистых расплавов дисперсными порошками / А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, В. В. Каверинский. – Саарбрюккен: Международный издательский дом «LAP Lambert Academic Publishing. GmbH & Co. KG», 2012. – 182 с.
7. Гаврилин В. И. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов / В. И. Гаврилин. – Владимир: Изд.-во Владимирского государственного университета, 2000. – 260 с.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т 1. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 1996. – 992 с.
9. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / П. А. Коузов. – Ленинград: «Химия». – 1987. – 264 с.
10. Kattner, U. R. Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System / U. R. Kattner, J. C. Lin, Y. A. Chang // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – Vol. 23, № 8. – 1992. – P. 2081-2090.
11. Каверинский В. В. Физическое моделирование процесса растворения частиц модификатора в расплаве / В. В. Каверинский // *Материалы XI Российской ежегодной конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов»* – С. 130-132.
12. Троцан А. И. Анализ распределения вводимых в жидкий металл дисперсных частиц модификатора по типу их действия в расплаве / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // *Материалы 8-й Межд. научно-техн. конф. «Тепло и массообменные процессы в металлургических системах»*. – Мариуполь. – ПГТУ, 2010. – С. 211-215.
13. Троцан А. И. Оценка числа дополнительных центров кристаллизации для получения заданной степени дисперсности структуры / А. И. Троцан, В. В. Каверинский, И. Л. Бродецкий // *Строительство, материаловедение, машиностроение. Сб. научн. трудов*. – Днепрпетровск. – ПГАСА, 2011. – Вып. 62. – С. 690-693.
14. Каверинский В. В. Модифицирование алюминиевого сплава АК9 дисперсным порошком меди / В. В. Каверинский, В. А. Воронич, Г. А. Иванов // *Вісник ДонНАБА – Збір. наук. праць*. – вип. 2013-4(102). *Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства*. – Макіївка. – ДонНАБА. – С. 125-130.

Анотація

Троцан А. І., Каверинський В. В., Бродецький І. Л., Сухенко З. П.

Вплив фракційного складу порошку TiAl на його ефективність у якості модифікатору для алюмінієвого лиття

На основі розробленої комп'ютерної моделі проведено аналіз характеру зміни функції розподілу за розмірами суспензії дисперсних частинок TiAl в розплаві алюмінію і з часом зменшення їх кількості. На підставі результатів моделювання сформульовані рекомендації по модифікації виливків з алюмінію і його сплавів порошковими инокуляторами на базі алюмініда титану. Адекватність комп'ютерної моделі та ефективність запропонованого способу модифікування підтверджені в ході лабораторних експериментів.

Ключові слова

модифікування, комп'ютерна модель, розподіл часток за розмірами, инокулятори, алюмінід титану, алюмінієве литво

Based on the developed computer model analyzes of the evolution of the size distribution function of dispersed TiAl particles suspension in aluminium melt and decreasing the number over time was carried out. Based on the modelling results the recommendations on modification of cast products from aluminum and its alloys by powder inoculators based on titanium aluminide were formulated. Relevance of the computer model and the effectiveness of the proposed method of modifying were confirmed in laboratory experiments.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ И ПОДПИСЧИКОВ!**Порядок приёма статей в редакцию журнала****«Металл и литьё Украины»**

В журнале «Металл и литьё Украины» публикуются результаты исследований, которые ранее не издавались и законченные экспериментальные работы, оформленные в виде статей.

Статьи публикуются на русском языке.

Комплект документов, необходимых для регистрации статьи:

- *один экземпляр рукописи (включая: УДК; организацию; ФИО авторов, резюме и ключевые слова (не меньше 6-ти) на 3-х языках – русском, украинском и английском; таблицы; рисунки и подписи к ним, а также список литературы), пронумерованной с первой до последней страницы и подписанной на последней странице текста всеми авторами, а также электронный вариант статьи;*
- *соглашение о передаче авторских прав, подписанное всеми авторами и рецензия на статью*
- *сведения об авторах (ФИО – полностью)*

В электронном виде по e-mail: mlu@optima.kiev.ua предоставляются:

- *рукопись, идентичная бумажной версии (просьба называть файл по фамилии первого автора статьи, например, *sidorov.doc* или *Сидоров.doc*);*
- *все иллюстрации в черно-белом варианте в одном из стандартных графических форматов «tif» или «jpeg»;*
- *информация об авторах: фамилии, имена и отчества всех авторов, выделив одного из них, с кем следует вести переписку, факс и номер телефона (с кодом), а также названия учреждений, в которых выполнена работа.*