

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ВТОРИЧНЫХ СИЛУМИНОВ

И. П. Волчок, д. т. н., проф.

Запорожский национальный технический университет

Постановка проблемы

Благодаря малой плотности, высоким коррозионной стойкости и удельной прочности алюминиевые сплавы среди конструкционных материалов занимают второе место после сплавов на основе железа. В настоящее время применяются два процесса получения алюминия и его сплавов: 1) первичного из глинозема методом электролиза; 2) вторичного из лома и отходов производства методом переплава.

Главным достоинством первого метода является высокое качество металла, главным недостатком – высокий расход электроэнергии (25...35 % от себестоимости) и угольных анодов (около 15 % от себестоимости), а также значительное загрязнение окружающей среды. Несомненным преимуществом второго процесса – рециклинга являются в 25...35 раз меньшие энергетические затраты и нагрузка на окружающую среду, основным недостатком – более низкое качество металла вследствие загрязнения металлическими и неметаллическими примесями и газами.

Для стран, не имеющих собственного производства первичного алюминия, в том числе и для Украины, экономически более целесообразным является метод рециклинга. Следует отметить, что этот процесс применяется и в странах, имеющих мощности по производству первичного алюминия. По данным [1], в Евросоюзе в 2012 г выпуск первичного алюминия составил 5,1 млн. т. и 5,2 млн. т. – вторичного. При этом при производстве литых деталей в 90 % случаев используется вторичный алюминий.

Анализ литературных данных и опыта производства показал, что для достижения необходимого уровня технологических, механических и служебных свойств вторичных алюминиевых сплавов необходимо выполнение определенных технологических операций на всех этапах металлургического передела, начиная от сортировки лома и отходов и заканчивая термической обработкой готовых изделий.

Результаты исследований и их обсуждение

А.А. Митяевым [2] показано, что при сортировке и переплаве лома и отходов производства в соответствии с ГОСТ 3211-95 несоответствие алюминиевых сплавов химическому составу достигало 20 %. Разработка и применение более детального по сравнению со стандартом классификатора позволили ликвидировать брак по несоответствию химсоставу, уменьшить в сплавах содержание железа и повысить их качество. Говоря о стабильности химсостава нельзя не отметить, что допускаемые ГОСТом 1583-93 (ДСТУ 2839-94) слишком большие пределы по содержанию как легирующих, так и посторонних элементов и вредных примесей в литейных сплавах усложняют получение стабильного и высокого уровня механических и служебных свойств. Так, например, в сплаве АК9М2 содержание основных компонентов колеблется в

пределах: 7,5...10,0 % Si; 0,5...2,0 % Cu; 0,2...0,8 % Mg; 0,1...0,4 % Mn; 0,05...0,20 % Ti; при максимально допустимом содержании: 1,2 % Zn; 0,5 % Ni; 0,3 % (Pb+Sn); 1,0 % Fe.

Вторичные алюминиевые сплавы в сравнении с первичными характеризуются более высоким содержанием интерметаллидных фаз, растворенных газов и неметаллических включений, и вследствие гетерогенной структуры и пористости значительно уступают по качеству первичным сплавам. При этом в наибольшей мере снижению физико-механических свойств алюминиевых сплавов способствуют железосодержащие фазы Al_5SiFe , Al_4Si_2Fe , Al_8SiFe_2 и др., имеющие грубокристаллическое строение и неблагоприятную (пластинчатую) форму. По данным Б.М. Немененка [3], образующийся при содержании железа более 0,8 % интерметаллид Al_5SiFe имеет моноклинную кристаллическую решетку с параметрами $a=b=0,612$ нм и $c=4,15$ нм. Вследствие этого его рост при первичной кристаллизации происходит преимущественно вдоль границ, оформленных плоскостями с параметрами a и b , в результате интерметаллид приобретает форму тонких пластин.

А.А. Митяев [2] и А.Е. Островская [4], изучавшие сопротивление вторичных силуминов разрушению, показали, что микротрещины в них под действием статических и циклических нагрузок распространяются по телу интерметаллида Al_5SiFe , обладающего низкой прочностью и склонностью к расслоению. На рисунке 1 представлен характерный микродеформационный рельеф сплава АК8МЗ при испытаниях на малоцикловую выносливость. При малой присадке модификатора М интерметаллиды Al_5SiFe имели форму пластин, средний параметр формы (отношение длины к ширине), которых равнялся 62,3. Микротрещины (рис. 1 а, б) при этом распространялись по включениям фазы Al_5SiFe , что резко снижало сопротивление силумина усталостному разрушению. В результате увеличения присадки модификатора до 0,18 % от массы расплава образовались компактные включения интерметаллида $Al_{15}Si_2(FeMn)_3$, микротрещины стали извилистыми и ветвящимися (рис. 1 в, г), малоцикловая выносливость N возросла в 3,2 раза (рис. 2).

Приведенные выше результаты, а также данные В.С. Золотаревского и Н.А. Белова [5], показавшие, что фаза Al_5SiFe в силумине с 1 % Fe практически не изменила своей формы и размеров в процессе отжига при 550°C в течение 10 часов, позволяют сделать вывод о том, что задача нейтрализации отрицательного влияния железосодержащих фаз может быть решена путем рафинирующе-модифицирующей обработки вторичных силуминов в процессе их плавки и разливки.

При разработке рафинирующе-модифицирующих комплексов (флюсов и модификаторов) ставилась задача улучшения качества вторичных силуминов с повышенным содержанием железа в результате увеличения дисперсности и снижения параметра формы структурных составляющих, изменения состава и морфологии железосодержащих фаз, снижения содержания водорода и пористости сплавов. На основании литературных данных и опыта производства в состав флюсов и модификаторов были включены хлориды калия KCl и натрия $NaCl$, фторид алюминия AlF_3 , карбонаты натрия Na_2CO_3 и стронция $SrCO_3$, тетрафторборат калия KBF_4 , карбид кремния SiC , титан Ti , сера Si др.

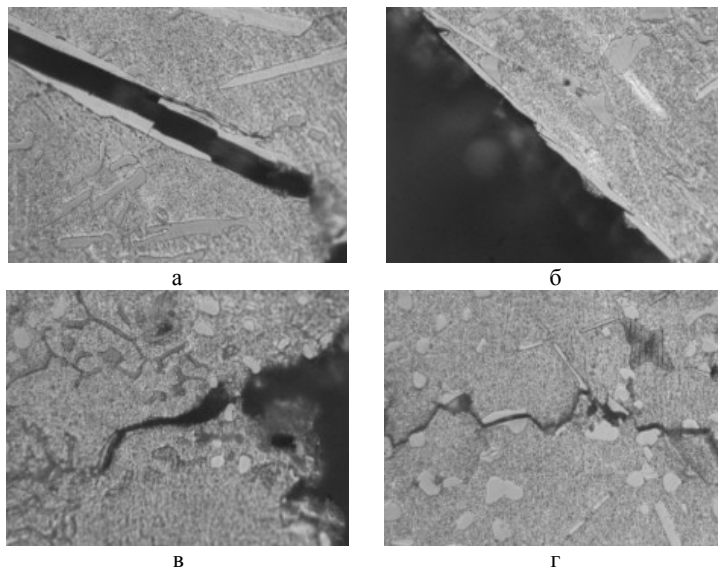


Рис. 1. Микродеформационный рельеф сплава АК8МЗ после усталостно-го разрушения ($\times 500$): а, б – 0,6 % М; в, г – 0,18 % М.

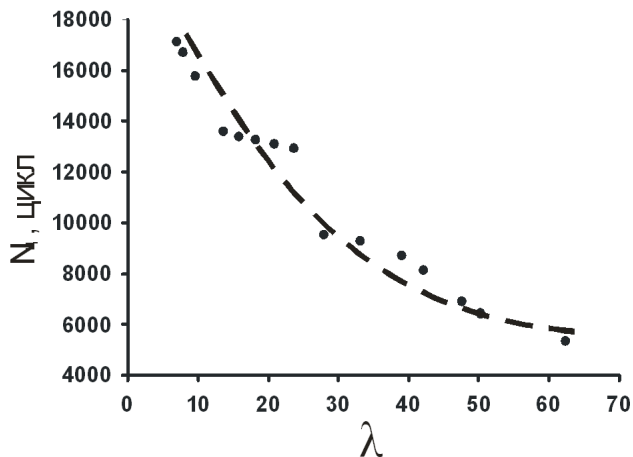


Рис. 2. Зависимость сопротивления усталости сплава АК8МЗ от параметра формы интерметаллидов λ .

Входящая в состав флюса [6] и модификаторов [7, 8] сера предназначалась, в первую очередь, для изменения формы железосодержащих фаз с пластинчатой и разветвленной на компактную. Б.М. Немененко [3] отмечает, что легирование железосодержащих фаз серой или теллуром приводит к потере направленности связей межатомного взаимодействия и к смене типа связи с ковалентной на металлическую ненаправленную и в результате – к большей компактности интерметаллидных включений (рис. 1 в, г). Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, под действием серы пластинчатые интерметаллиды Al_5SiFe превращались в компактные $Al_{15}Si_2(FeMn)_3$. При обработке силуминов газообразная сера (температура кипения $445^{\circ}C$) способствовала рафинированию расплава от твердых неметаллических включений по флотационному механизму и удалению из него водорода в виде H_2S . Согласно литературным данным [9, 10], сера в силуминах является модификатором кремниевой фазы.

Диссоциация карбонатов натрия и стронция с образованием углекислого газа уменьшала окисление серы и повышала степень рафинирования и модифицирования.

Известно, что наиболее эффективными модификаторами твердого раствора на основе алюминия являются титан, бор и цирконий, которые образуют с алюминием соединения Al_3Ti , Al_2BAl_3Zr , служащие центрами кристаллизации [9, 10]. Эту роль в разработанных комплексах выполняли титан, мелкодисперсный карбид кремния (6...20 мкм) и алюминид бора Al_2B , образующийся в результате реакции:



Продукция заводов, перерабатывающих лом и отходы алюминия и его сплавов, поставляется в виде чушек. А.А. Митяев [2] исследовал влияние технологии рафинирующе-модифицирующей обработки на качество чушкового силумина АК9М2. Из представленных на рисунке 3 данных следует, что выплавка указанного сплава в пламенной печи ЕНВ 5000 емкостью 5,5 т. из лома и отходов производства под стандартным покровным флюсом (33 % KCl , 67 % $NaCl$) с продувкой расплава универсальным флюсом (15 % KCl , 45 % $NaCl$, 40 % AlF_3) с помощью воздуха (вариант I) и азота (вариант II) не обеспечила требуемого уровня механических свойств. Выплавка под стандартным покровным флюсом с последующей продувкой жидкого металла более совершенным флюсом [6] с помощью воздуха (вариант III) и азота (вариант IV) привели к некоторому повышению механических свойств, но предел прочности как в литом состоянии, так и после термообработки не соответствовал норме ГОСТ 1583-89 (186 и 274 МПа соответственно). На основании полученных результатов А.А. Митяев [2] пришел к выводу о целесообразности двухстадийной рафинирующе-модифицирующей обработки: на стадии получения чушки флюсом [6] и на стадии получения отливки – модификатором [7].

О.В. Лютова [11] исследовала влияние рафинирующе-модифицирующей обработки флюсом [12] и модификатором [13] на литейные и механические свойства, а также на свариваемость вторичного сплава АК9М2, шихта которо-

го состояла из чушек и до 19 % из стружки этого же сплава. Содержание железа в сплаве изменялось от 0,66 до 2,34 %. Результаты исследований показали, что с увеличением в шихте стружки с 1 до 19 % жидкотекучесть снижалась на 30...35 %, линейная усадка и трещиностойкость – на 20...25 %, пористость возрастала с 0,5 до 2,5 баллов по шкале ВИАМ.

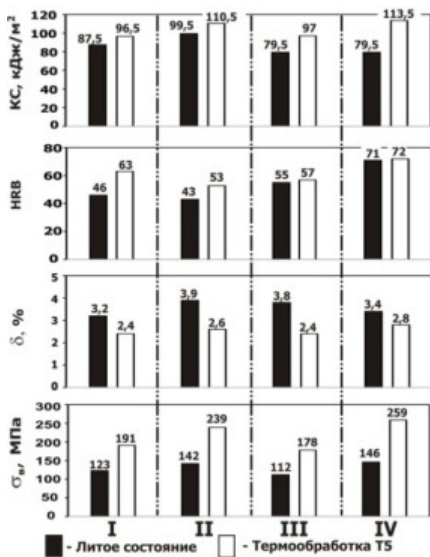


Рис. 3. Механические свойства сплава АК9М2.

О.В. Лютова[11] исследовала влияние рафинирующе-модифицирующей обработки флюсом [12] и модификатором [13] на литейные и механические свойства, а также на свариваемость вторичного сплава АК9М2, шихта которого состояла из чушек и до 19 % из стружки этого же сплава. Содержание железа в сплаве изменялось от 0,66 до 2,34 %. Результаты исследований показали, что с увеличением в шихте стружки с 1 до 19 % жидкотекучесть снижалась на 30...35 %, линейная усадка и трещиностойкость – на 20...25 %, пористость возрастала с 0,5 до 2,5 баллов по шкале ВИАМ.

Присадки модификатора в количестве около 0,15 % приводили к повышению жидкотекучести на 10...15 %, линейной усадки на 30...35 % и к снижению пористости в среднем до 0,5 балла. Рост концентрации железа в исследуемых пределах не оказал влияния на пористость, но снижал жидкотекучесть на 20...25 %, линейную усадку и трещиностойкость – на 18...20 %. Механические свойства (предел прочности, относительное удлинение и твердость) соответствовали нормам ГОСТ 1583-93 (ДСТУ 2839-94) при содержании стружки в шихте до 15 %, железа в сплаве до 1,5 % и при присадке модификатора [13] в количестве 0,12...0,15 % от массы жидкого металла.

Установлено [11], что при аргоно-дуговой сварке силуминов вследствие

быстрого охлаждения и измельчения структурных составляющих металл сварного шва имеет более высокие механические свойства, чем основной металл. Зависимости между механическими свойствами литого и сварного металла сплава АК9М2 описывались уравнениями с коэффициентами корреляции r :

$$\sigma_{\text{св.м.}} = 8,1 + 1,41\sigma_{\text{лит.м.}} \quad r = 0,97;$$

$$\delta_{\text{св.м.}} = 2,98 + 2,64\delta_{\text{лит.м.}} \quad r = 0,86;$$

$$\text{HRB}_{\text{св.м.}} = 13,32 + 0,89\text{HRB}_{\text{лит.м.}} \quad r = 0,63$$

Термическая обработка силуминов, как правило, включает в себя закалку и старение, варьирование температуры и времени выдержки которых позволяет изменять фазовый состав, морфологические параметры структуры и, соответственно, механические и технологические свойства в заданном направлении. Закалка проводится с целью растворения избыточных фаз и получения максимальной пересыщенности твердого раствора. Старение предназначено для последующего выделения компактных интерметаллидов при распаде твердого раствора и упрочнения силуминов по дисперсионному механизму.

Исходя из того, что содержание интерметаллидных фаз во вторичных силуминах значительно выше, чем в первичных, можно предположить, что стандартные режимы термической обработки не являются оптимальными, а их корректировка может служить резервом повышения качества сплавов.

В связи с этим изучали [14] влияние содержания железа, времени выдержки при закалке и старении на структуру и свойства сплава АК8МЗ, изготовленного из вторичного сырья. Стандартная термическая обработка по режиму Т6 предполагает закалку с $500 \pm 10^\circ\text{C}$, выдержку 5...7 ч, охлаждение в воде и старение при $180 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 5...10 ч. Поскольку температуры термической обработки нормами четко регламентированы, при проведении эксперимента они оставались постоянными.

Исследования проводили согласно плана многофакторного эксперимента второго порядка 2^3 (табл. 1).

Таблица 1
Матрица планирования эксперимента второго порядка 2^3

Интервалы варьирования и уровни факторов		Изучаемые факторы		
		$X_1(\text{Fe, \%})$	$X_2(\tau_3, \text{ч})$	$X_3(\tau_{\text{ст}}, \text{ч})$
Нулевой уровень $X_0 = 0$		0,85	6,0	7,0
Интервал варьирования	1,0	0,2	3,0	4,2
	1,682	0,14	2,0	2,8
Нижний уровень	$X = -1,0$	0,65	3,0	2,8
Верхний уровень	$X = +1,0$	1,05	9,0	11,2
Звёздные точки	$X = -1,682$	0,51	1,0	0
	$X = +1,682$	1,19	11,0	14,0

В качестве независимых переменных принимали содержание железа в сплаве Fe, время закалики τ_3 и время старения $\tau_{\text{ст}}$. Функциями отклика являлись предел прочности на растяжение $\sigma_{\text{в}}$, относительное удлинение δ и твердость НВ. Обработку жидкого металла проводили флюсом [6] и модификатором [8]

в количестве 1 % и 0,1 % от массы расплава соответственно.

Методом регрессионного анализа получили систему уравнений второго порядка, с помощью которых были получены графические зависимости механических свойств от времени выдержки при температурах закалки и старения. Эти зависимости имели вид кривых с максимумами, которые смещались вправо с увеличением в сплавах содержания железа. На основании этих данных были получены графики, позволяющие определить оптимальное время выдержки при закалке и старении в зависимости от содержания в сплаве железа (рис. 4). Необходимость увеличения времени выдержки, на наш взгляд, объясняется ростом количества интерметаллидных фаз, тормозящих диффузионные процессы при закалке и старении.

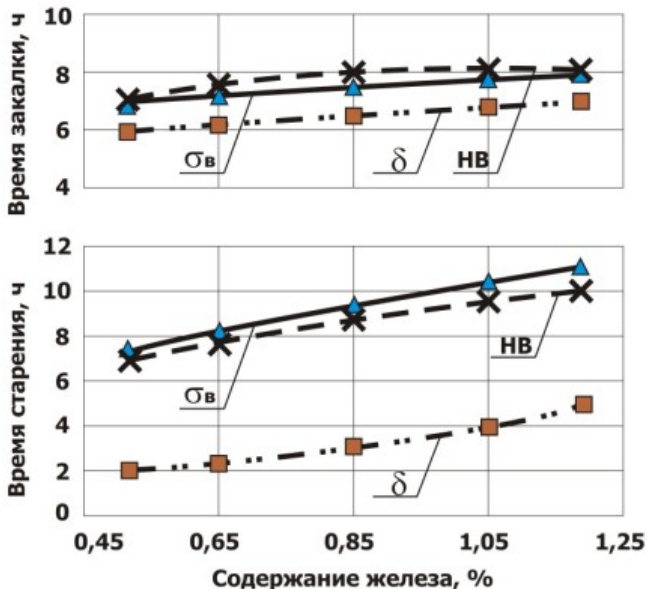


Рис. 4. Зависимость оптимального времени выдержки при закалке и старении от содержания железа в силумине.

Механические испытания показали, что увеличение времени выдержки при закалке сплава АК8МЗ, содержащего 1,19 % Fe, с 6 до 8 ч и времени выдержки при старении с 7 до 11 ч привело к повышению пределов текучести и прочности на 7...8 %, предела выносливости на 12 %, малоцикловой выносливости ($\epsilon = 0,3$ %) на 30 %, твердости HB на 9 % и относительного удлинения на 10 %.

Основным недостатком алюминиевых сплавов являются малые твердость и коррозионная стойкость в кислых средах. В работах [15, 16] показано, что в результате поверхностной лазерной обработки происходит диспергизация

Строительство, материаловедение, машиностроение

структуры, увеличение количества дефектов кристаллического строения, формирование метастабильных фаз и, как следствие, повышение твердости алюминия и его сплавов. Н.В. Широкобоковой [17, 18] выполнен широкий комплекс исследований по влиянию поверхностной лазерной обработки (ЛО) на механические и служебные свойства силумина АК8МЗ с переменным от 0,40 до 1,45 % содержанием железа. Из представленных в табл. 2 данных видно, что лазерная обработка привела к повышению поверхностной микротвердости в среднем в 1,7 раза по сравнению с микротвердостью твердого раствора на основе алюминия. Этим можно объяснить повышение предела выносливости (после шлифования оплавленного слоя и старения при 170°C в течение 10 ч) в среднем на 19 %, снижение потерь металла при абразивном изнашивании (кварцевый песок) на 25 %, при трении металл по металлу без смазки – на 41 %, при кавитационном изнашивании – на 60 %. Коррозионные испытания в водном растворе 3 % NaCl + 0,1 % H₂O₂ в течение 720 ч при температуре 28°C показали, что число питтингов на единице поверхности заметно возросло с увеличением в сплаве содержания железа, при этом сопротивление сплава питтингообразованию в результате лазерной обработки повысилось в 5...8 раз.

Таблица 2

Влияние содержания железа и лазерной обработки на свойства силумина АК8МЗ

Показатель	Значение показателя при содержании железа, %		
	0,40	0,92	1,45
Микротвердость H _ц -Al, МПа	975	994	1000
H _ц упрочненного слоя на расстоянии 25...175 мкм от поверхности, Мпа	1600...1640	1625...1720	1620...1735
Предел выносливости σ ₋₁ на базе 10 ⁷ циклов, МПа	68/82*	100/108	71/80
Абразивный износ, мг	29,5/24,5	31,0/22,0	30,0/21,0
Износ металл по металлу, г	0,20/0,13	0,15/0,13	0,31/0,13
Кавитационный износ, г	0,14/0,11	0,12/0,06	0,21/0,10
Число питтингов / см ² (3 % NaCl + 0,1 % H ₂ O ₂)	35/5	-	103/22
Скорость коррозии в 10 %-м HCl, г / м ² ·ч	21,1/0,02	28,5/0,04	33,6/0,32

* **Примечание:** в числителе свойства после термообработки Т6, в знаменателе – после Т6 и ЛО.

Известно, что алюминий и его сплавы обладают низкой коррозионной стойкостью в кислотах. Представленные в таблице 2 результаты показывают, что лазерная обработка привела к повышению коррозионной стойкости сплава АК8МЗ в 10 %-м растворе HCl в среднем на 2 порядка, при этом балл коррозионной стойкости сплава по ГОСТ 13819-68 изменился с 10 (нестойкий) на 5...7 (стойкий и пониженностойкий).

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что соответствующая сортировка и подготовка шихтовых материалов, рафинирующе-модифицирующая обработка жидкого металла и термическая обработка с учетом содержания железа позволяют обеспечить высокий уровень технологических, механических и эксплуатационных свойств вторичных силуминов.

Лазерная обработка, обеспечивая существенное повышение твердости, износостойкости и коррозионной стойкости поверхностного слоя, способствует существенному расширению областей применения алюминиевых сплавов.

Список использованных источников

1. Ищенко, А.А. Об использовании отходов алюминиевой тары [Текст] / А.А. Ищенко, С.И. Андреев, Д.С. Андреев // *Металлургия машиностроения*. – 2012. – № 5. – С. 18-20.
2. Мітяєв, О.А. Науково-технологічні основи формування структури, фізико-механічних і службових властивостей вторинних силумінів [Текст]: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра техн. наук: спец. 05.02.01 "Матеріалознавство" / О.А. Мітяєв. – Запоріжжя. – 2008. – 32 с.
3. Немененок, Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов [Текст] / Б.М. Немененок. – Минск: Технопринт, 1999. – 270 с.
4. Островская, А.Е. Влияние интерметаллидных фаз на сопротивление разрушению алюминиевых сплавов [Текст] / А.Е. Островская, И.П. Волчок // *Вісник ДНУЗТ ім. В. Лазаряна*. – Вип. 34. – Дн-ск: ДНУЗТ, 2010. – С. 211-214.
5. Золотаревский, В.С. *Металловедение литейных алюминиевых сплавов* [Текст] / В.С. Золотаревский, Н.А. Белов. – М.: МИСиС, 2005. – 376 с.
6. Пат. 58793А Україна, МКВ7С22В21/06, С22В9/10. Флюс для обробки алюмінієвих сплавів [Текст] / Волчок І.П., Мітяєв О.А., Рязанов С.Г.; заявник і патентоутримувач Запорізький нац. техн. ун-т. – № 2002108362; заявл. 22.10.2002; опубл. 15.08.2003, Бюл. № 8.
7. Пат. 57584А Україна, МКВ С22С 1/06. Модифікатор для алюмінієвих сплавів [Текст] / Волчок І.П., Мітяєв О.А.; заявник і патентоутримувач Запорізький нац. техн. ун-т. – № 2002108343; заявл. 22.10.2002; опубл. 16.06.2003, Бюл. № 6.
8. Пат. 42653 Україна, МПК(2009) С22С 1/100. Модифікатор алюмінієвих

- сплавів [Текст] / Волчок І.П., Мітяєв О.А., Островська А.Є., Скуйбіда О.Л.; заявник і патентоутримувач Запорізький нац. техн. ун-т. – № u200902454; заявл. 19.03.2009; опубл. 10.07.2009, Бюл. № 13.
9. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов [Текст] / М.В. Мальцев. – М.: Металлургия, 1964. – 213 с.
10. Бондарев, Б.И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов [Текст] / Б.И. Бондарев, В.И. Напалков, Р.И. Тараторкин. – М.: Металлургия, 1979. – 217 с.
11. Лютова, О.В. Підвищення технологічних та механічних властивостей доєвтектичних вторинних силумінів [Текст]: автореферат дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.02.01 "Матеріалознавство" / О.В. Лютова. – Запоріжжя. – 2012. – 17 с.
12. Пат. 31862 Україна, МПК(2006) C22B21/00 C22B9/00. Флюс для оброблення алюмінієвих сплавів [Текст] / Волчок І.П., Мітяєв О.А.; Лютова О.В. [та ін.]; заявник і патентоутримувач Запорізький нац. техн. ун-т. – № 200713840; заявл. 10.12.2007; опубл. 25.04.2008, Бюл. № 8.
13. Пат. 32929 Україна, МПК(2006) C22C1/00. Модифікатор для алюмінієвих сплавів [Текст] / Волчок І.П., Мітяєв О.А.; Лютова О.В. [та ін.]; заявник і патентоутримувач Запорізький нац. техн. ун-т. – № 200800105; заявл. 02.01.2008; опубл. 10.06.2008, Бюл. № 11.
14. Волчок, И.П. Термическая обработка железосодержащих силуминов / И.П. Волчок, Е.Л. Скуйбеда [Текст] // Литье и металлургия. – Минск. – 2012. – № 3. – С. 94-97.
15. Астапчик, С.А. Лазерныетехнологии в машиностроении [Текст] / С.А. Астапчик, В.С. Голубев, А.Г. Маклаков. – Минск: Беларуская наука, 2008. – 252 с.
16. Гиржон, В.В. Формирование структуры поверхностных слоев алюминиевых сплавов после импульсной лазерной обработки [Текст] / В.В. Гиржон, И.В. Танцюра // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – т. 27. – № 11. – С. 1519-1528.
17. Волчок, І.П. Вплив лазерної обробки на структуру та мікротвердість вторинних алюмінієвих сплавів [Текст] / І.П. Волчок, Н.В. Широкобокова // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2010. – Вып. 55 – С. 15-20.
18. Волчок, И.П. Влияние лазерной обработки на циклическую усталость вторичных алюминиевых сплавов [Текст] / И.П. Волчок, Н.В. Широкобокова, С.Е. Бельский // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2011. – Вып. 58 – С. 143-146.