

Mansurov Yu.N., Belov N.A., Aksenov A.A., Reva V.P.

**APPLIED RESEARCHES OF PROSPECTS
OF USE IN THE FAR EAST OF
INDUSTRIAL ALPAXES**

**Mansurov Yu.N., Russia, Far Eastern Federal
University, Vladivostok**

**Belov N.A., Russia, National Research University
"MIS&A", Moscow**

**Aksenov A.A., Russia, Far Eastern Federal University,
Vladivostok**

**Reva V.P., Russia, Far Eastern Federal University,
Vladivostok**

Abstract

Regularities of change of structure, structure and properties of alloys of non-ferrous metals are a fundamental basis of expansion of areas of their application. In literature there is a lot of information on charts of a condition of alloys, crystallized in equilibrium conditions. At the same time, on non-equilibrium crystallization of alloys, especially multicomponent, it isn't a lot of reliable information. Need of studying of non-equilibrium crystallization of alloys is explained by that under manufacturing/production conditions this process dominates. Besides the consumer, most often is interested in possibility of use of alloys with the low cost, but high operational properties which can be possible in case of use of alloys on the basis of elements of technical purity or waste. For the purpose of elimination of this gap in work the comparative analysis of non-equilibrium charts of a condition of alloys on the basis of aluminum with the raised content of impurity in comparison to their equilibrium analogs known on the published scientific literature is carried out.

Keywords: aluminum alloys, impurity, structure, phase transformations, charts of a state, isothermal and polythermal sections.

Введение.

7th International Scientific and Practical Conference «Science and Society» 2015

В связи с возрастающей ролью программы локализации производства в Приморском крае, необходимость разработки технологий по переработке отходов алюминиевых сплавов, обработке вторичных сплавов с целью создания новой товарной продукции, улучшения свойств существующих сплавов с повышенным содержанием примесей приобрела свою актуальность. В регионе не производят первичный алюминий, а объем потребления алюминиевых сплавов в виде готовых изделий постоянно растет. Для решения этого противоречия необходимо, в первую очередь, изучить фазовые превращения в реальных условиях кристаллизации сплавов с повышенным содержанием примесей, чтобы в дальнейшем можно было разработать способы их обработки для производства наукоемкой продукции. Для изучения были выбраны сплавы предприятий: «RosMet» (г. Уссурийск) и «Анкувер» (г. Артем). Предприятия занимаются переработкой лома и отходов, производством сплавов и их реализацией в виде чушек. Знания фазовых превращений позволили бы предприятиям, готовить из вторичных сплавов готовые изделия, например, для машиностроительного комплекса региона.

Методами химического анализа в лаборатории Дальневосточного федерального университета произведен анализ состава шихты и выпускаемой на ее основе продукции. Пробы для анализа шихты отбирали весом до 1 кг «случайным» методом, для анализа состава выпускаемой продукции отбирали из расплава. Анализ состава шихты показал следующие результаты, % по массе: железо – 1,2 - 2,5%; кремний – 1,0 - 5,8%; магний – 2,1 - 6,6%; медь – 0,8 – 2,6%; марганец – 0,5 – 1,2%; олово – 0,4 – 0,8%; цинк – 0,5 – 1,8%; свинец – 0,6 – 0,9%; медь – 0,6 – 1,2%; кобальт – до 0,4%; никель – 0,4 – 0,9%; титан, цирконий, бериллий, бор – до 0,1% каждого; остальное - алюминий.

Разброс по составу шихты легко объясним низкой культурой сбора и утилизации металлолома и представляет собой усредненный результат химического анализ состава шихты на разных предприятиях.

Из анализа состава шихты становится понятным состав и номенклатура выпускаемой продукции на Дальнем Востоке - в основном это сплавы типа силумин марок АК7, АК5М2, АК5М7.

Анализ состава шихты показывает, что в перспективе, на предприятиях региона, возможно создать производство новых вторичных алюминиевых сплавов с повышенным содержанием железа, меди, магния в качестве основных

7th International Scientific and Practical Conference «Science and Society» 2015

легирующих элементов или с повышенным содержанием этих же элементов в виде примесей. Поскольку равновесные структура, фазовый состав, свойства, в том числе, большинства вторичных сплавов изучены достаточно хорошо, то целью и задачами исследования были определены изучение формирования в промышленных условиях (неравновесное состояние) фазового состава, структуры и свойств серии сплавов с повышенным содержанием примесей, введенными порознь и совместно. Решение поставленных задач позволило бы организовать производство деталей или полуфабрикатов на основе систем Al – Mg, Al – Cu и более сложных из вторичного сырья.

Использованные материалы и методики исследования.

В работе использовали модельные сплавы на основе алюминия с повышенным содержанием примесей, утилизированный лом и отходы региона, а также вторичные сплавы на основе алюминия, которые предприятия готовят из металлолома для, в основном, экспорта чушек. В качестве модельных использовали сплавы с повышенным содержанием примесей, в частности, железа и кремния, как наиболее вредных и существенно влияющих на снижение механических свойств сплавов [1-4].

При построение многокомпонентных диаграмм состояния использованы методы дифференциального термического анализа, структурного анализа, микрорентгеноспектрального фазового анализа. Для получения равновесного состояния сплавов использовали охлаждение жидкого расплава вместе с печью (скорость охлаждения градусы в минуту), для анализа неравновесного состояния сплавов кристаллизацию проводили в металлических формах (скорость охлаждения на начальной стадии кристаллизации - десятки градусов в секунду).

Экспериментальные результаты и их обсуждение по неравновесным фазовым диаграммам многокомпонентных систем.

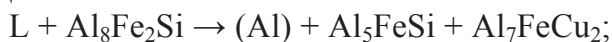
Был проведен анализ неравновесной кристаллизации алюминиевых сплавов, содержащих железо и кремний, поскольку они считаются наиболее вредными примесями в литейных алюминиевых сплавах. В основном рассмотрена кристаллизация сплавов в пределах области первичной кристаллизации (Al). В качестве основных легирующих элементов выбраны медь, магний (не считая кремний в качестве основного легирующего элемента), т.к. алюминиевые сплавы,

**7th International Scientific and Practical Conference
«Science and Society» 2015**

содержащие эти элементы – наиболее часто применяемые группы сплавов [5-8].

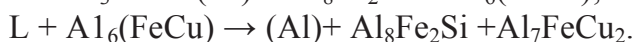
Система Al–Cu–Fe–Si. Следуя наиболее вероятному варианту равновесной диаграммы этой системы, можно увидеть, что в большинстве промышленных силуминов (5–12% Si, до 6% Cu, до 1% Fe) железо входит в состав фазы Al_5FeSi , которая не участвует в перитектических реакциях. Поэтому фазовый состав сплавов в твердом состоянии при наличии меди в литом состоянии соответствует равновесному $(Al) + (Si) + Al_2Cu + Al_5FeSi$.

При меньшем содержании кремния и высокой концентрации меди возможно протекание двух перитектических превращений:



неполное завершение которых, может привести к присутствию в литой структуре «лишних» фаз Al_8Fe_2Si и Al_7FeCu_2 .

С увеличением концентрации железа и уменьшением кремния увеличивается вероятность образования фаз $Al_6(FeCu)$ и Al_3Fe в результате подавления перитектических превращений:



При ускоренном затвердевании в металлических формах, так же как и в системе Al–Fe–Si, в четверных сплавах, содержащих 2–3% Fe и 2–3% Si, в результате неравновесной кристаллизации подавляется образование равновесной фазы Al_5FeSi , что приводит к неравновесному фазовому составу литых сплавов: $(Al) + (Si) + Al_2Cu + Al_8Fe_2Si$. Это положительным образом отражается на механических свойствах, так как морфология фазы Al_8Fe_2Si более благоприятна, чем морфология фазы Al_5FeSi .

Система Al–Fe–Mg–Si. Как следует из равновесной фазовой диаграммы данной системы [1-2] в алюминиевом угле присутствуют четыре Fe-содержащие фазы: Al_3Fe ; Al_8Fe_2Si ; Al_5FeSi и $Al_8FeMg_3Si_6$, которые могут кристаллизоваться первично или по различным эвтектическим и перитектическим реакциям. Первичные кристаллы первой фазы обычно обнаруживаются только при концентрациях кремния менее 3% и содержании железа более 2%, а последней – при концентрации Si > 7%, Mg > 1% и Fe < 0,5%.

Как и в тройной системе Al–Fe–Si, увеличение скорости охлаждения существенно сужает область первичной кристаллизации фазы Al_3Fe . В сплавах с повышенным

содержанием магния, как это следует из равновесной фазовой диаграммы Al–Fe–Mg–Si, в присутствии железа и независимо от концентрации кремния может образовываться только одна железосодержащая фаза – Al₃Fe. Однако в промышленных Al–Mg сплавах с примесями Fe и Si, содержащих менее 6% Mg и полученных литьем в металлические формы, часто образуется фаза Al₈Fe₂Si, что, так же как и в случае тройной системы Al–Fe–Si, можно объяснить влиянием скорости кристаллизации. Чем больше V_c, тем больше вероятность образования фазы Al₈Fe₂Si, что можно проиллюстрировать на примере проекции ликвидуса четверной фазовой диаграммы (рис. 1), на которой штриховой линией показан сдвиг границы двойной эвтектической реакции L → (Al) + Al₃Fe к стороне Al–Mg с ростом V_c (от линии D-N-O-P-I к линии D'-N'-I').

Поскольку известно, что никель эффективно нейтрализует наиболее вредную примесь железа, то представлял интерес характер кристаллизации системы на основе алюминия с железом, кремнием и никелем.

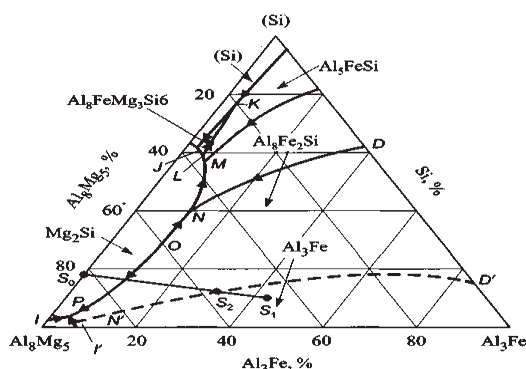


Рис. 1. Влияние скорости охлаждения на положение областей начала кристаллизации двойных эвтектик в системе Al–Fe–Mg–Si (сплошные линии – равновесный вариант, штриховая – для V_c = 10 К/с)

Система Al–Fe–Ni–Si. Анализ неравновесной кристаллизации в этой системе имеет практическое значение, поскольку, с одной стороны, никель входит в состав ряда промышленных сплавов, в частности поршневых силуминов, а с другой, наличие нескольких перитектических реакций оказывает сильное влияние на структуру.

Как правило, никель вводят в сплавы с целью образования тройного соединения Al₉FeNi, которое положительно влияет на характеристики жаропрочности. Для того, чтобы отрицательное влияние этой фазы на пластичность было минимальным, включения фазы Al₉FeNi должны иметь

благоприятную морфологию: глобулярную или скелетообразную. Такая морфология может быть достигнута в случае образования этой фазы по эвтектической реакции. С другой стороны, железо не должно образовывать другие фазы с иглообразной морфологией, в частности Al_3Fe и Al_5FeSi . Здесь следует отметить, что соотношение $Fe:Ni = 1:1$ оказывается достаточным только для сплавов, содержащих менее 5–6% Si, а при большем содержании кремния возникает опасность образования первичных или эвтектических игл фазы Al_5FeSi . Структуры трех сплавов, в состав которых входит по 1,7% Fe и 1,7% Ni, демонстрируют сильное влияние кремния на морфологию Fe-содержащих фаз (рис. 2, а–в).

Из трех нонвариантных перитектических превращений, идущих в данной системе, для силуминов наиболее важной является реакция $L + Al_5FeSi \rightarrow (Al) + (Si) + Al_9FeNi$, незавершение которой приводит к присутствию в структуре «лишней» фазы Al_5FeSi .

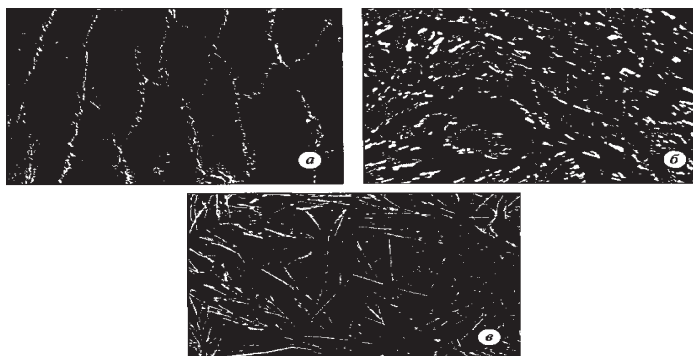


Рис. 2. Влияние содержания кремния на морфологию железосодержащих фаз в сплаве Al–1,7% Fe–1,7% Ni:
а – 0% Si, фаза Al_9FeNi ; б – 5% Si, фаза Al_9FeNi ; в – 12% Si, фазы Al_5FeSi и Al_9FeNi

Таким образом, диаграммы, представленных выше, позволяют оптимизировать составы силуминов, которые выпускает регион. Рассмотрение большего количества других диаграмм ограничено объемами одной публикации. Поэтому необходимо рассмотреть возможность использования результатов исследований по построению неравновесных диаграмм состояния для прогнозирования возможности выпуска новой продукции и улучшения качества существующей.

Промышленные силумины, легированные медью («медистые»)

В регионе производят только силумины, содержащие медь (до 8%). В основном это сплавы АК7, АК5М2, АК12М2,

**7th International Scientific and Practical Conference
«Science and Society» 2015**

АК5М4. По концентрации кремния (4–13%) большинство сплавов относится к доэвтектическим. Структуру, близкую к эвтектической, имеет только силумин АК12М2, который также, как и АК7, АК5М2 в виде чушек экспортируют в страны АТР.

Сплав АК5М2 характеризуется не только мягким ограничением по примесям (в частности, железа до 1,3%, цинка до 1,5%), но и большим диапазоном по легирующим элементам, особенно по меди (1,5-3,5%) и магнию (0,2-0,8%). Это делает очень удобным его приготовление из смешанных видов лома и отходов. Силумин АК5М2 – один из наиболее дешевых и распространенных, отливки из него используют также в литом состоянии для нужд предприятий региона.

В перспективе в регионе можно было бы производить продукцию из сплава АК5М и его модификаций, основными структурными составляющими которых являются дендриты первичного (А1) и алюминиевокремниевая эвтектика (А1), вернее несколько эвтектик, в состав которых кроме (Si) входят различные фазы, содержащие Fe, Mn, Cu, Mg и другие элементы из металлолома. При нагреве под закалку в сплаве АК5М, формируются более или менее глобулярные частицы кремниевой фазы, однако не все количество магния и меди может раствориться в (А1), как это следует из сечения диаграммы состояния Al–Si–Cu–Mg при 10% Si и 500°С (рис. 3). В микроструктуре термообработанных отливок часто можно обнаружить Mg-содержащие фазы кристаллизационного происхождения ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$, Mg_2Si и $Al_8FeMg_3Si_6$), поскольку концентрация магния обычно ближе к верхнему пределу.

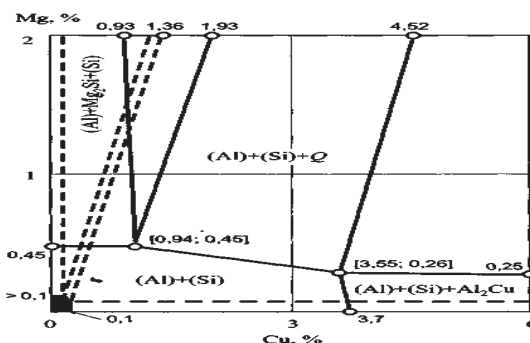


Рис. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния Al–Si–Cu–Mg при 8% Si:

а – сплошные линии – 500°С; б – штриховые – 200°С

Сплав АК5М2 имеет удовлетворительные литейные свойства и коррозионную стойкость. В сплаве АК5М4 содержание меди примерно такое же, как и кремния, поэтому объемная доля фазы Al₂Cu больше, чем других фаз (кроме

**7th International Scientific and Practical Conference
«Science and Society» 2015**

кремниевой). Значительная часть меди (до 1,5%) при литье входит в состав (Al), что делает этот силумин более твердым по сравнению с рассмотренными ранее. Он имеет широкий диапазон по легирующим компонентам, мягкий допуск по примесям и преимущественно готовится из вторичного сырья. В зависимости от соотношения Fe и Mn железо может входить в состав одной из двух фаз: β или $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$, имеющих игольчатую и скелетную морфологию соответственно. Магний в основном присутствует в виде соединения $Al_6Cu_2Mg_8Si_5$, образование силицида магния в литой структуре маловероятно.

Рекомендованный для кокильных отливок режим термической обработки, включающий нагрев под закалку, вызывает дробление и сфероидизацию пластин эвтектического кремния. Частично растворяются в твердом алюминиевом растворе кристаллы Al_2Cu , в основном исчезает фаза $Al_6Cu_2Mg_8Si_5$. Сильное повышение твердости при старении обусловлено образованием вторичных выделений метастабильных модификаций фаз Al_2Cu , Mg_2Si , Q ($Al_6Cu_2Mg_8Si_5$) и $S(Al_2CuMg)$. При этом относительное удлинение снижается почти до нуля, поэтому и гарантированный уровень прочности (σ_B) даже в состоянии T6 довольно скромный (200 МПа).

Сплав АК5М4 разработан как жаропрочный сплав для изготовления, например, поршней насосов, тормозной аппаратуры. Учитывая большее содержание меди в исходной шихте в регионе можно было бы выпускать продукцию из силумина АК5М7. Данный сплав содержит меди больше, чем кремния, поэтому по формальным соображениям его можно было бы отнести к Al–Cu сплавам, как это сделано в стандарте Алюминиевой Ассоциации США. Однако по фазовому составу и свойствам он очень похож на силумин АК5М4, отличаясь от него большей объемной долей фазы Al_2Cu , что обусловлено его составом. Поскольку в сплаве АК5М7 значительная часть включений фазы Al_2Cu не растворяется при нагреве под закалку, он более хрупок по сравнению с АК5М4. Сплав АК5М7 применяется для изготовления поршней тракторных и автомобильных двигателей.

Поскольку в исходной шихте содержится большое количество железа и магния в регионе можно производить сплавы АК8М3, АК9М2 - характеризуется широким диапазоном легирующих элементов и большим допуском по примесям. Его микроструктура близка микроструктуре последнего, отличаясь в деталях: меньшее количество фазы Al_2Cu и возможное наличие силицида магния, а также четверного соединения $Al_8FeMg_3Si_6$.

**7th International Scientific and Practical Conference
«Science and Society» 2015**

Однако в целом в структуре доминируют частицы эвтектического кремния и иглообразные включения β -фазы. После нагрева под закалку по режиму T6 происходит полная или частичная фрагментация и сфероидизация Si-фазы и почти полное растворение Cu- и Mg-содержащих фаз. Сплав АК9М2 имеет хорошие литейные свойства и средний уровень (для литого состояния) механических свойств.

Типичные микроструктуры промышленных силуминов представлены на рис.4.

Сырье, собираемое в регионе, позволяет выпускать продукцию из сплава АК12М2. В отличие от других силуминов железо здесь является не примесью, а легирующим элементом в количестве 0,6–1,0%. Согласно фазовой диаграмме Al–Si–Fe, при такой концентрации большая часть β -фазы входит в состав тройной эвтектики (Al)–(Si)– β , которая является основной структурной составляющей сплава.

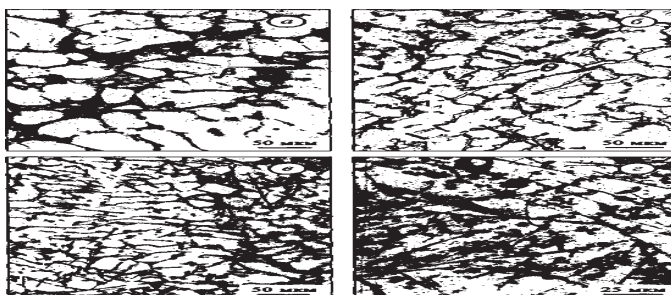


Рис. 4. Типичные структуры медистых силуминов (литье в кокиль), СМ:
а – АК5М (Л); б – АК5М7 (Л); в – АК8М3 (Т6); г – АК9М2 (Т6)

Сплав рекомендуется для получения фасонных отливок сложной формы литьем под давлением, что обеспечивает благоприятную (дисперсную) морфологию эвтектических фаз, а также достаточно высокое содержание меди в (Al). Такая структура позволяет получить сравнительно высокие механические свойства в состоянии T1 ($\sigma_b > 260$ МПа, $\delta > 1$ %). При содержании кремния ближе к верхнему пределу в структуре могут встречаться первичные кристаллы (Si). Сплав АК12М2 обычно не подвергают нагреву под закалку, хотя такая обработка может существенно повысить пластичность. Применяется на предприятиях автомобильной промышленности, в том числе и для изготовления поршней.

Кроме силуминов, в регионе можно было бы производить новую продукцию из местного сырья в виде вторичных сплавов на основе других систем алюминия,

**7th International Scientific and Practical Conference
«Science and Society» 2015**

например, с медью или магнием. Но это задача следующей публикации.

Выводы. На основе изучения фазовых превращений сплавов на основе алюминия из лома и отходов, закристаллизованных в неравновесных условиях, построены диаграммы состояния, позволяющие оптимизировать производство силуминов. Предложены варианты использования новых для региона силуминов, оптимизации состава изготавливаемых сплавов на производственных мощностях предприятий Дальнего Востока.

Работа выполнена в соответствии с планом совместной деятельности между НОЦ «НАНО» каф. МВ и ТМ ИШ ДВФУ и Инжиниринговым центром каф. ТЛП НИТУ «МИСиС» в рамках государственного задания с регистрационным номером 3.8646.2013, Владивосток, кампус ДВФУ, Москва, Ленинский проспект, 6.

References

- [1]. Aljuminij. Svojstva i fizicheskoe metallovedenie. Sprav.izd./Pod red. Dzh.E. Hjetcha: Per s angl. – М.:Metallurgija, 1989. – 324 s.
- [2]. Mondol'fo L.F. Struktura i svojstva splavov: Per s angl. – М.: Metallurgija, 1979. – 640 s.
- [3]. Otarvanna S., Gourlay C.M., Laukli H. I., Dahle A.K. Microstructure Formation in AlSi4MgMn and AlMg5Si2Mn High-Pressure Die Castings // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2009, Vol. 40A, №6. – pp. 1645 – 1659.
- [4]. V.M. Beleckij, G.A. Krivov Aljuminievye splavy (sostav, svojstva, tehnologija, primenenie). Kiev: "KOMINTEH", 2005. – 243 s.
- [5]. Luc A.R., Galochkina I.A. Aljuminievye kompozicionnye splavy – splavy budushhego. Samara: – Samara: Samar. gos. tehn. un-t, 2013. – 82 s.: il.
- [6]. Mansurov Ju.N. Treh- i chetyrehkomponentnye diagrammy sostojanija na osnove aljuminija. Tashkent: «SPECTRUM – SCOPE», 2011. – 104 s.
- [7]. Kolachev B.A., Elagin V.I., Livanov V.A. Metallovedenie i termicheskaja obrabotka cvetnyh metallov i splavov. – 4-e izd., М.: MISiS, 2005, 432 s.
- [8]. Belov N.A. Diagrammy sostojanija trojnyh i chetvernyh sistem (uchebnoe posobie dlja vuzov) – М.: MISiS, 2007. 360 s.