

УДК: 669.719:546.56:546.621

А. С. Затуловский, В. А. Щерецкий, В. А. Лакеев

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ

Изучена возможность использования вторичных алюминиевых и медных материалов для рециклинга и получения функциональных композиционных материалов. Проведён анализ образцов композитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии, установлены закономерности перераспределения химических элементов между компонентами композиционного материала и влияние на твёрдость силуминовой матрицы.

Ключевые слова: рециклинг, силумины, бронзы, композиты, дифференциальная сканирующая калориметрия, вторичные материалы.

Вивчено можливість використання вторинних алюмінієвих і мідних матеріалів для рециклінгу та виготовлення функціональних композиційних матеріалів. Проведено аналіз зразків композитів методом диференційної скануючої калориметрії, встановлено закономірності перерозподілу хімічних елементів між компонентами композиційного матеріалу і вплив на твердість силумінової матриці.

Ключові слова: рециклінг, силуміни, бронзи, композити, диференційна скануюча калориметрія, вторинні матеріали.

The possibility of functional composite materials fabrication is studied for recycling of scrap aluminum and copper. With differential scanning calorimetry analysis of composite samples have been ascertained features of chemical elements redistribution between the composite components and the effect on the hardness of the aluminum matrix was established.

Keywords: recycling, silumins, bronze, composites, differential scanning calorimetry, metals scrap.

Применение алюминиевых сплавов – силуминов в автомобилестроении и в промышленности в целом обладает рядом существенных преимуществ. Силуминовые сплавы обладают высокими литейными свойствами, они стойкие к коррозии, лёгкие, технологичные и, главное, недорогие. Основной потенциал увеличения доли изделий из литейных алюминиевых сплавов заложен в замене более дорогих и «тяжёлых» сплавов (сталь, чугун, бронзы, латуни), а также простота процессов переработки алюминиевого вторсырья и рециклинга [1-2], что делает силумины ещё более привлекательными. Алюминий широко применяется в промышленности для производства пищевых и потребительских товаров, поэтому за последние десятилетия накопилось значительное количество алюминиевых отходов и доля вторич-

ного алюминия неуклонно растёт. Повторное применение алюминиевых сплавов позволяет в 5-10 раз снизить расход энергоресурсов на выплавку тонны металла. Кроме того, рециркуляция алюминия путём переплава генерирует на 95 % меньше газовых выбросов в атмосферу в сравнении с первичным алюминием, полученным металлургическим путём [3-5], не говоря уже об отсутствии твёрдых отходов. Следовательно, развитие переработки алюминиевых отходов также имеет важное экологическое значение.

В то же время, с развитием электротехники и электроники растут и объёмы медьсодержащих отходов. Вторичные медные материалы без химической и электролитической очистки в большинстве случаев не пригодны для применения в качестве материала для электроприборов, контактов, кабелей и т. п., что связано с высокой чувствительностью электропроводности меди к содержанию примесных элементов даже на уровне 0,01-0,10 %мас. в своём составе. Электролитическая очистка медьсодержащих отходов экономически оправдана только для тщательно сепарированных отходов. По данным European Copper Institute (Brussels) 41 % медных сплавов получают используя вторичные материалы. Химический состав большинства промышленных бронз и за редким исключением латуней содержит аналогичный набор легирующих элементов, поэтому представляется большой потенциал их рециклинга путём вторичного переплава и долегиования. На украинских предприятиях проблема вторичной переработки таких отходов заключается в отсутствии системы учёта, сортировки и отдельного хранения отходов производства, что в свою очередь исключает возможности их рециклинга путём простого переплава. Ряд медьсодержащих вторичных материалов, таких как: отходы механической обработки композиционных деталей, в том числе биметаллические медьсодержащие отходы производств, а также лом (узлы трения, комбинированные теплообменники и т. д.), могут быть повторно использованы только применением металлургического цикла производства первичной меди.

Применение вторичных медноматричных композитов и вторичного алюминия для производства слоистых функциональных композиционных материалов триботехнического назначения решит задачу экономного рециклинга отходов гетерогенных, слоистых и прочих многокомпонентных металлических вторичных материалов. Частичное растворение во вторичном алюминии легирующих элементов, входящих в состав стандартных медных сплавов, благоприятно влияет на морфологию фаз и свойства силуминов. Основным недостатком вторичных материалов является повышенное содержание различных примесных элементов. Свойства алюминиевого сплава зависят от состава, параметров плавки, скорости охлаждения и последующей термической обработки. Основными легирующими элементами силуминов являются Si, Cu, Mg, Fe. Присутствие других примесных элементов обуславливает образование двойных и более сложных интерметаллидных фаз. Несмотря на возможности магнитной сепарации отходов, наиболее распространённой примесью во вторичных сплавах является железо, при этом оно считается одной из наименее желаемых примесей [6, 7, 3]. Железо в алюминии формирует сложную фазу с моноклинной сингонией Al_5FeSi и игольчатой морфологией, которая сильно снижает пластические свойства. Такое негативное влияние на свойства можно нейтрализовать дополнительным легированием силумина Mn, Mo, Co, Cr, Ni, что приводит к формированию сложных фаз с более благоприятной морфологией например «скелетообразной» $Al_{15}(FeMn)_3Si_2$. Положительно на жаропрочность алюминиевых силуминов также влияют вторичные фазы, образующиеся вследствие растворения матричных медных сплавов. К повышению жаропрочности алюминиевых сплавов наиболее приводят металлические соединения, в состав которых входят переходные металлы, образующие с алюминием соединения: Al_6Mn , Al_7Cr , Al_9FeNi , $Al_{12}Mn_2Cu$, Al_6Cu_3Ni и др. Эти соединения устойчивы при повышенных температурах, они мало взаимодействуют с твёрдыми растворами, их частицы не склонны к укрупнению и коагуляции, кроме того, они препятствуют передвижению дислокаций, упрочняя сплав. Дислокации внутри зёрен твёрдого раствора вынуждены обходить их с образованием петель

или переползанием. В обоих случаях дислокации перемещаются под воздействием значительно больших напряжений, чем при скольжении.

Методика эксперимента

После магнитной сепарации, промывки и термической сушки, стружки бронзы Бр05Ц5С5 методом пропитки вторичным сплавом, отвечающим по составу АК7, были изготовлены композиционные отливки. Заливки проводили в стальной кокиль. Из отливок были вырезаны образцы для термического анализа. На первом этапе исследований образцы нагревали в атмосфере аргона до температуры 500 °С ниже температуры плавления матрицы композиционного материала (КМ). Цикл исследования включал 5 нагревов и 5 охлаждений одного образца, после чего образец в камере печи ДСК анализатора был трижды нагрет до 700 °С плавлением и кристаллизацией матрицы КМ.

Таблица 1. Химический состав Бр05Ц5С5

Химический состав, %									
основные компоненты				примеси, не больше					
по ГОСТ 613-79									
Sn	Zn	Pb	Cu	Al	Fe	Si	P	Sb	вместе
4,0-6,0	4,0-6,0	4,0-6,0	основа	0,05	0,4	0,05	0,1	0,5	1,3
по спектральному анализу образца стружки									
5,0-5,5	6,0	5,0	основа	0,15	1,5	0,1	0,1	0,2	2,05

Результаты исследований

На кривой первого и всех последующих нагревов фиксируется два экзотермических пика низкой интенсивности (рис. 1). Первый (164,1 °С) – соответствует точке плавления свинца, второй – вероятно, соответствует плавлению сложной эвтектической фазы на базе Sn-Zn-Pb. Кривая первого нагрева существенно отличается от четырёх последующих, идентичных между собой. На рис. 2 комбинированы кривые разного нагрева, а также кривая-разница между данными кривой первого нагрева и третьего нагрева. Установлено, что при первом нагреве происходят экзотермические и эндотермические процессы: снятие механических напряжений, диффузия и перераспределение элементов, рекристаллизация и др. Эти процессы завершаются при температуре 432,2 °С, то есть система переходит к равновесному состоянию и

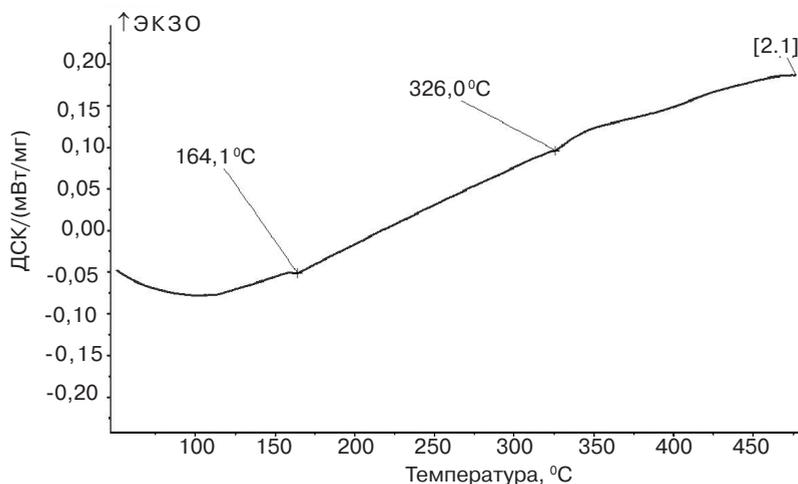


Рис. 1. Вид кривой ДСК первого нагрева образца КМ

Новые литые материалы

при последующих переплавах эти эффекты уже не наблюдаются. При последовательном нагреве до 700 °С и охлаждении были зафиксированы температуры начала плавления и кристаллизации матрицы (рис. 3).

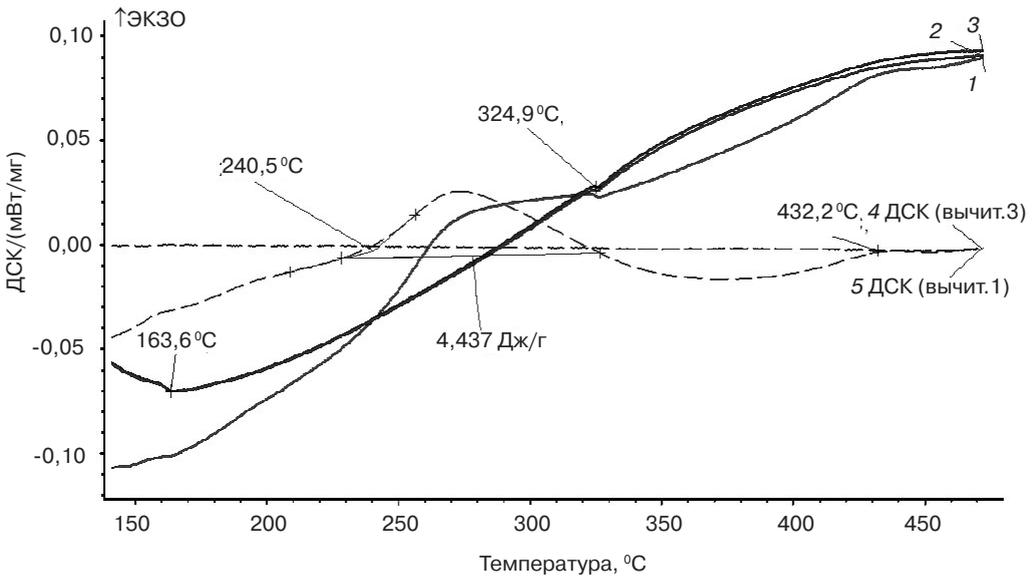


Рис. 2. Вид кривых ДСК: 1 – первый нагрев, 2 – второй нагрев, 3 – третий нагрев, 4 – разница кривых первого и второго нагревов, 5 – разница кривых второго и третьего нагревов

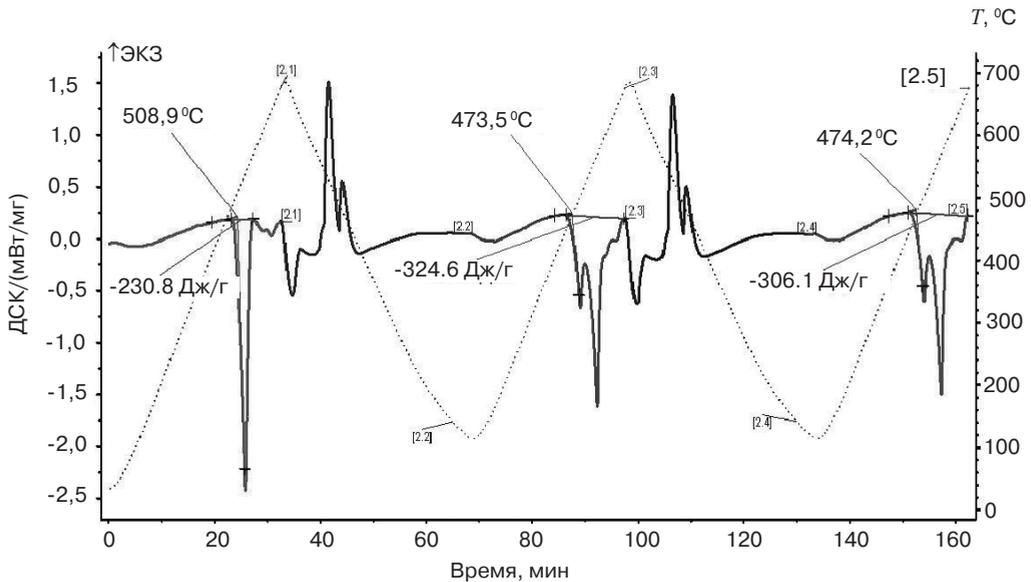
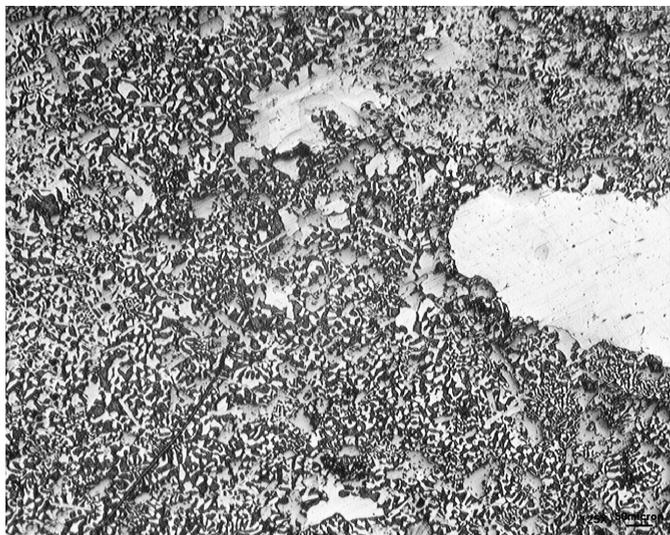


Рис. 3. Вид кривой ДСК трёх последовательных нагревов

Установили, что температура первого плавления составляет 509 °С, а последующих – 474 °С. Такие низкие температуры плавления объясняются формированием трёх и четырёх компонентных эвтектических систем. После термической обработки до 500 °С перераспределение химических элементов в матрице АК7 и растворённых в ней составляющих бронзы приводит к формированию эвтектического состава на базе тройной эвтектики Al₈₀.4Cu₁₃.6Si₆ (524 °С), что подтверждает одностадийный пик плавления. Нагрев расплава до 700 °С приводит к дополнительному растворению бронзовой стружки в сплаве матрицы, и кривая кристаллизации матричного сплава уже имеет многостадийный вид. Кривые нагрева-охлаждения и пики следующих

циклов плавления-кристаллизации исследования имеют одинаковый вид и характер с началом плавления ≈ 474 °С.

Данные ДСК анализа косвенно подтверждаются также исследованием микротвёрдости структурных составляющих алюминиевой матрицы и бронзового упрочнителя. Твёрдость α -твёрдого раствора алюминия повысилась (с 58,3 до 69 $\text{H}\mu_{\text{cp}}$, кг/мм^2) вследствие насыщения дополнительными легирующими элементами (рис. 4), а эвтектика стала многокомпонентной, содержащей, кроме кремния, более мягкие интерметаллидные фазы (с 79 до 28,9 $\text{H}\mu_{\text{cp}}$, кг/мм^2).



а



б

Рис. 4. Микроструктуры образца композита до ДСК анализа (а, $\times 125$) и после (б, $\times 250$)

Показана возможность получения функциональных композиционных материалов со структурой, удовлетворяющей правилу Шарпи, полностью из вторичных алюминиевых и медных материалов. Зная общий пропорциональный состав медьсодержащих отходов, возможно подобрать необходимую комбинацию «легирующих» компонентов алюминиевой матрицы, а режимом пропитки и последующей термической обработкой регулировать степень их растворения, и соответственно структуру и свойства силуминовой матрицы.



Список литературы

1. Wang E. R., X. D. Hui, S. S. Wang, Y. F. Zhao, G. L. Chen Improved mechanical properties in cast Al-Si alloys by combined alloying of Fe and Cu // *Materials Science and Engineering* – 2010. – № A 527. – P. 7878-7884
2. Затуловский С. С. Концепция развития литых композиционных материалов // *Процессы литья*. – 1997. – № 4. – С. 9 – 10.
3. Sencakova L., Vircikova E. Life cycle assessment of primary aluminium production // *Acta Metallurgica Slovaca*. – 2007. – Vol. 3, № 13 – P. 412-419
4. Das S. K. Designing Aluminum Alloys for a Recycling Friendly World. *Materials Science Forum*. – 2006. – Vol. 519-521. – P. 1239-1244.
5. Das K. S., J. A. S. Gren Aluminum Industry and Climate Change-Assessment and Responses // *JOM*. – 2010. – Vol 62, № 2 – P. 27-31.
6. Samuel A. M., F. H. Samuel, H. W. Doty Observation on the formation β -Al₅FeSi phase in 319 type Al-Si alloys // *Journal of Materials Science*. – 1996/ – № 31. – P. 5529 – 5539.
7. Miller W. S., Zhuang L., Bottema J., Wittebrood A. J., Smet P. De, Haszler A., Vieregge A. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry // *Materials Science and Engineering*. – 2000. – № A280. – P. 37 – 49.



References

1. Wang E. R., Hui X. D., Wang S. S., Zhao Y. F., Chen G. L. (2010). Improved mechanical properties in cast Al-Si alloys by combined alloying of Fe and Cu. *Materials Science and Engineering*, № A 527, pp. 7878 -7884.
2. Zatulovskii S. S. (1997). Konceptiia razvitiia litykh kompozicionnykh materialov [*The concept of development of cast composite materials Protsessy lit'ia*], № 4, pp. 9-10 [in Russian].
3. Sencakova L., Vircikova E. (2007). Life cycle assessment of primary aluminum production. *Acta Metallurgica Slovaca*, vol. 3, № 13, pp. 412-419.
4. Das S. K. (2006). Designing Aluminum Alloys for a Recycling Friendly World. *Materials Science Forum*, vol. 519-521, pp. 1239-1244.
5. Das K. S., Gren J. A. S. (2010). Aluminum Industry and Climate Change-Assessment and Responses. *JOM*, vol. 62, № 2, pp. 27-31.
6. Samuel A. M., Samuel F. H., Doty H. W. (1996). Observation on the formation β -Al₅FeSi phase in 319 types Al-Si alloys. *Journal of Materials Science*, № 31, pp. 5529-5539.
7. Miller W. S., Zhuang L., Bottema J., Wittebrood A. J., P. De Smet, Haszler A., Vieregge A. (2000). Recent development in aluminum alloys for the automotive industry // *Materials Science and Engineering*, № A280, pp. 37-49.

Поступила 23.03.2016