

European Commission
TEMPUS

The main regularities of influence of the main alloying elements and impurities, contained in the components of alumomatrix silica containing compositions, on recovery of silicon and its oxides in the melt aluminum while producing synthetic silumin are presented.

А. В. АРАБЕЙ, БНТУ

Научный руководитель канд. техн. наук, доцент И. В. РАФАЛЬСКИЙ

УДК 621.74

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КВАРЦСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЯХ, НА ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СИЛУМИНОВ

Введение

Литейные сплавы системы Al-Si (силумины) широко используют при производстве отливок различного назначения. В литейном производстве Республики Беларусь при получении отливок из силуминов в качестве шихтовых материалов преимущественно используется импортное сырье, в том числе кристаллический кремний. В последние десятилетия значительный научный и практический интерес исследователей связан с разработками новых ресурсосберегающих способов получения сплавов системы Al-Si, в том числе с использованием алюмоматричных композиционных материалов. Повышенный интерес к этим исследованиям объясняется не только получением литейной продукции с высокими эксплуатационными характеристиками, но и возможностью привлечения в качестве исходного сырья доступных и недорогих материалов, таких, как кварцевый песок, порошковые отходы кристаллического кремния и др. Экономия шихтовых материалов при использовании, например, отходов и лома алюминиевых сплавов и формовочных кварцевых песков может составить 30% и более от себестоимости сырья. При этом показатели ресурсосбережения существенно повышаются при получении высококремнистых силуминов.

Цель работы – исследование закономерностей влияния основных легирующих элементов и примесей, содержащихся в компонентах алюмоматричных кварцсодержащих композиций (ЛАМК), на процесс восстановления кремния при синтезе силуминов.

Результаты и их обсуждение

ЛАМК получали путем введения кварцевого песка в расплавленный алюминий с последующим замешиванием в жидко-твердом состоянии в соответствии с методикой, представленной в работах [1, 2]. Композицию расплавления, выдерживали при различных температурах и времени плавки. Рафинирующую обработку расплава проводили с использованием флюса (NaCl – 30 мас.%, KCl – 40, Na₃AlF₆ – 23 мас.%). Технологическая схема процесса получения ЛАМК и синтезированного из нее сплава показана на рис. 1.

В соответствии с представленной технологической схемой получение силуминов, синтезированных из алюмоматричных композиций, включает следующие основные технологические этапы:

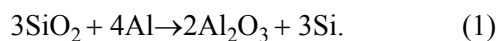
- предварительная подготовка исходных компонентов, включающая механическую и гидравлическую классификацию наполнителя;
- расплавление алюминия или сплавов на его основе;
- получение литейной алюмоматричной композиции путем ввода наполнителя в гетерофазном агрегатном состоянии металлической матрицы с последующим затвердеванием композиции;
- получение синтетического силумина из ЛАМК при ее переплаве;
- рафинирующая обработка синтетического сплава с целью очистки от продуктов реакции восстановления кремния алюминием.

Результаты взаимодействия частиц кварцевого песка с расплавом оценивали по содержанию (выходу) кремния в расплаве алюминия вследствие



Рис. 1. Технологическая схема получения сплава системы Al-Si, синтезированного на основе алюмоматричной композиции

протекания химической реакции между расплавленным алюминием и частицами кремнезема:



Для экспрессной оценки химического взаимодействия кварцсодержащих материалов с расплавленным алюминием вследствие протекания химической реакции восстановления кремния из его оксида алюминием использовали результаты компьютерного термического анализа пробы расплава. В основе методики оценки лежат зависимость температур фазовых превращений от состава сплава, выражаемая фазовой диаграммой системы Al-Si, и результаты обработки экспериментальных данных термического анализа (кривых охлаждения). В результате протекания химической реакции в системе Al-SiO₂ в зависимости от химической устойчивости оксида кремния в расплаве алюминия могут присутствовать кремний, оксиды кремния и алюминия. Образующийся в результате реакции оксид алюминия является твердой фазой и в интервале кристаллизации сплавов системы Al-Si фазового превращения не испытывает. При кристаллизации синтетического сплава на кривых охлаждения наблюдаются характерные точки перегиба, связанные с появлением кремния в расплаве и образованием новых фаз (α -Al раствора, эвтектики Al+Si, кристаллов первичного кремния). По данным термического анализа (температуры ликвидус), на основании уравнения регрессии для линии ликвидус в системе Al-Si, представленного в работе [3], определяли расчетное содержание кремния в синтетическом силумине.

Анализ химического состава и распределение элементов в характеристическом рентгеновском излучении контрольных образцов проводили с использованием рентгенофлуоресцентного спектро-

метра «Спектроскан МАКС-GV» и сканирующего электронного микроскопа VEGAИЛМУ с микроанализатором INCA Energu 350. Металлографический анализ микроструктуры сплавов производили в соответствии с ГОСТ 1778–70 на оптическом микроскопе при увеличении от 50 до 500. Приготовление шлифов осуществляли путем механической полировки с последующей обработкой образцов в 0,5 %-ном водном растворе HF.

Для приготовления образцов ЛАМК на основе системы «алюминий – кварцевый песок» (Al-SiO₂) использовали алюминий технической чистоты марки А7 и 10 % (от массы алюминия) фракционного кварцевого песка со средним размером частиц 0,2 мм, полученного после механической классификации формовочного кварцевого песка марки 2K₂O₂O₃. Приготовленные образцы ЛАМК состава Al-10%SiO₂ подвергали переплаву и выдержке при температуре 700 °С в течение 10 мин и 850 °С в течение 45 мин. Результаты рентгенофлуоресцентной спектроскопии исходных и полученных после переплава образцов ЛАМК приведены на рис. 2.

Анализ исследованных образцов показал, что в процессе замешивания кварцевого песка в расплав алюминия компоненты ЛАМК между собой практически не взаимодействуют. При повторном переплаве ЛАМК с выдержкой 10 мин при температуре 700 °С оксид кремния также практически не вступает в реакцию с алюминием. Такой же результат наблюдали после термической обработки ЛАМК с выдержкой при температуре 550 °С в течение 6 ч. После повторного переплава ЛАМК при температуре 850 °С и выдержке при этой температуре в течение 45 мин оксид кремния вступает в химическую реакцию с алюминием, образуя оксид алюминия и кремний.

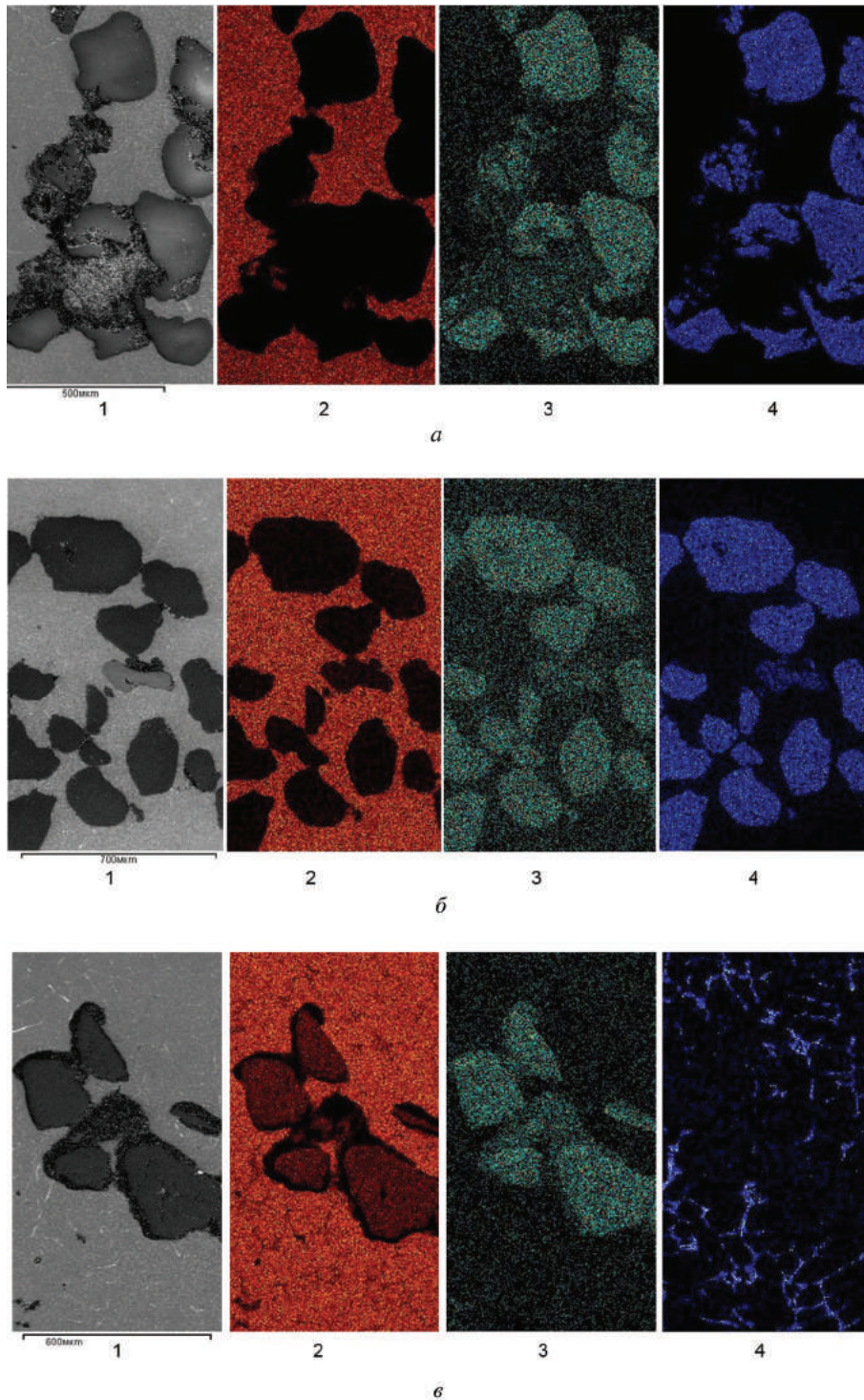


Рис. 2. Электронное изображение (1) и распределение элементов (2 – Al; 3 – O; 4 – Si) в характеристическом рентгеновском излучении ЛАМК на основе системы Al-10%SiO₂ (а); ЛАМК на основе системы Al-10%SiO₂, полученной после повторного переплава с выдержкой 10 мин при температуре 700 °С (б) и с выдержкой 45 мин при температуре 850 °С (в)

На следующем этапе работы исследовали влияние основных легирующих элементов и примесей (Mg, Cu, Ti, Mn, Fe), содержащихся в литейных алюминиевых сплавах, на процесс восстановления кремния из алюмоматричных кварцсодержащих композиций систем [Al-X: Mg, Cu, Ti, Mn, Fe]-SiO₂. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что основные леги-

рующие элементы и примеси литейных сплавов на основе алюминия (Mg, Cu, Ti, Mn, Fe) отрицательного влияния на степень восстановления кремния и металлургический выход не оказывают. Результаты микроструктурного анализа и фазовый состав ЛАМК состава Al-1%Mg-10%SiO₂, Al-3%Cu-10%SiO₂, Al-1%Mn-10%SiO₂ представлены на рис. 3.

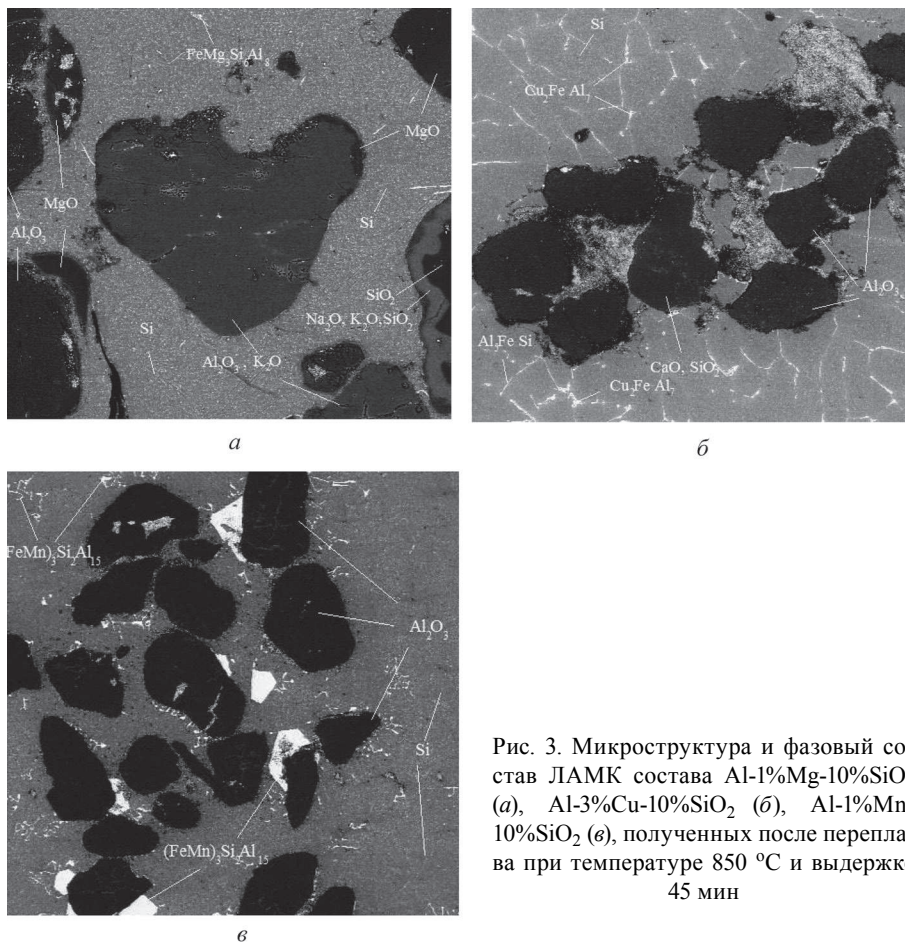


Рис. 3. Микроструктура и фазовый состав ЛАМК состава Al-1%Mg-10%SiO₂ (а), Al-3%Cu-10%SiO₂ (б), Al-1%Mn-10%SiO₂ (в), полученных после переплава при температуре 850 °С и выдержке 45 мин

Показано, что после повторного переплава ЛАМК на основе системы [Al-Mg]-SiO₂ при температуре 850 °С и выдержке 45 мин с содержанием оксида кремния в количестве 10 % от массы алюминия в структуре исследованных образцов наряду с включениями кремния и оксида алюминия содержится значительное количество частиц оксида магния. Присутствующие в кварцевом песке примеси (силикаты натрия, калия и др.) блокируют поверхность контакта оксидов кремния с металлической матрицей, препятствуя протеканию реакции восстановления кремния алюминием из ЛАМК. Установлено, что получение синтетических силуминов из ЛАМК на основе системы Al-SiO₂ может быть реализовано с использованием в качестве матрицы не только алюминия, но и сплавов на его основе, дополнительно легированных магнием, медью и марганцем. В процессе жидко-твердофазного совмещения компоненты ЛАМК магний и титан оказывают положительное влияние на процесс замешивания кварцевого песка, что связано с повышением смачиваемости неметаллических частиц расплавом алюминия.

Результаты исследований влияния количества вводимого кварцевого песка (со средним размером частиц 0,2–0,3 мм) в ЛАМК с различным содержанием магния в алюминиевой матрице на содержа-

ние кремния в синтетическом силумине представлены на рис. 4.

Было установлено, что максимальное содержание кварцевого песка со средним размером частиц 0,2–0,3 мм, при котором компоненты ЛАМК находятся в связанно-структурированном состоянии, составляет 35–40 мас.% для нелегированной алюминиевой матрицы, 45–50 – для алюминиевой матрицы, дополнительно легированной 1% магния, и 55–60 мас.% – для алюминиевой матрицы, дополнительно легированной 3% магния.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод о том, что с увеличением содержания магния в алюминиевой матрице максимальное количество вводимого кварцевого песка в ЛАМК может быть увеличено на 15–20%, однако при этом степень восстановления кремния из ЛАМК снижается.

На основе разработанной технологической схемы синтеза силуминов из ЛАМК были получены синтетические сплавы, соответствующие по химическому составу сплавам АК9 и АК9М2 (ГОСТ 1583-93).

Приготовление сплавов проводили в плавильно-нагревательной печи сопротивления малой емкости типа САТ-0,03. В качестве шихтовых материа-

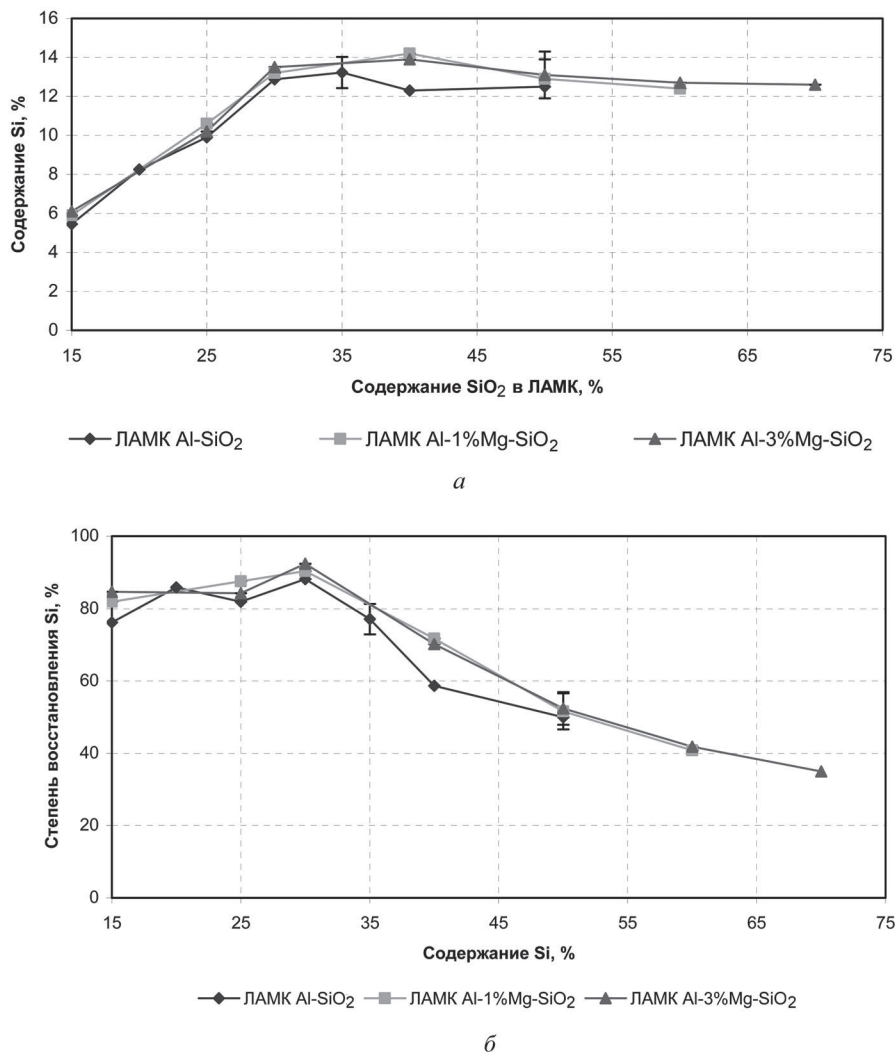


Рис. 4. Влияние количества вводимого кварцевого песка (со средним размером частиц 0,2–0,3 мм) в ЛАМК с различным содержанием магния в алюминиевой матрице на содержание (а) и степень восстановления (б) кремния в синтетическом силумине

лов при приготовлении синтетического сплава, соответствующего по химическому составу марке АК9, применяли крупнокусковые отходы алюминиевого деформируемого сплава АД31 и формовочный кварцевый песок марки 2K₂O₂O3, при приготовлении сплава АК9М2 – крупнокусковые отходы алюминиевых деформируемых сплавов АД31, Д18 и формовочный кварцевый песок марки 2K₂O₂O3.

Синтетический сплав марки АК9 использовали для получения отливок типа «Корпус» при литье в кокиль с последующей механической обработкой.

Анализ полученных результатов металлографического, компьютерного, термического, спектрального анализов, исследований механических и технологических свойств синтетических силуминов проводили методом сравнительной оценки с характеристиками структуры и свойствами сплава, полученного традиционным способом сплавления алюминия марки А7 с кристаллическим кремнием

марки Кр1 и легирующими добавками, а также сплава марки АК9М2, полученного на ОАО «Белцветмет». Было установлено, что синтетические литейные сплавы не только не уступают по технологическим свойствам сплавам, полученным по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием, но и превосходят их по механическим характеристикам: предел прочности и относительное удлинение синтетических сплавов, полученных из ЛАМК, выше в 1,1–1,2 и 1,5–1,7 раза соответственно.

Выводы

Основные легирующие элементы и примеси, содержащиеся в литейных сплавах на основе алюминия (Mg, Cu, Ti, Mn, Fe), отрицательного влияния на восстановление кремния из его оксида и металлургический выход синтетического сплава не оказывают. В процессе жидко-твердофазного совмещения компонентов ЛАМК магний и титан оказывают положитель-

ное влияние на процесс равномерного замешивания кварцевого песка в матричный расплав на основе алюминия. В результате рентгенофлуоресцентного анализа образцов ЛАМК установлено, что присутствующие в кварцевом песке примеси оксидных соединений натрия и калия блокируют поверхность контакта оксидов кремния с металлической матрицей, препятствуя полному протеканию реакции восстановления кремния алюминием. Наличие магния в рас-

плаве алюминия интенсифицирует процессы химического восстановления кремния алюминием в ЛАМК по границам силикатных фаз.

Установлено, что синтетические сплавы не только не уступают по технологическим свойствам сплавам, полученным по традиционной технологии сплавления алюминия с кристаллическим кремнием, но и превосходят их по механическим характеристикам.

Литература

1. Рафальский И. В. Получение литейных композиционных материалов из алюминиевых сплавов в гетерофазном состоянии с дисперсными наполнителями // *Литье и металлургия*. 2011. № 3. С. 26–31.
2. Синтез алюминиево-кремниевых сплавов методом прямого восстановления кремния с использованием алюмоматричных композиционных лигатур / А. В. Арабей, И. В. Рафальский // *Литье и металлургия*. 2011. № 3. С. 19–25.
3. Кристаллизация из расплавов: Справ. изд. / И. Бартел, Э. Буриг, К. Хайн, Л. Кухарж. М.: Металлургия, 1987.