

МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 669.715:669.046.516

Б. М. НЕМЕНЕНОК, докт. техн. наук,
А. П. БЕЖОК, канд. техн. наук (БГПА)

АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ Al — Sr И РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ

Успешное использование стронция для модифицирования алюминия во многом зависит от качества стронциевых лигатур, а оптимальное содержание модифицирующего элемента в них определяется соответствующей диаграммой состояния и технологией получения лигатуры.

В технической литературе приводится несколько вариантов диаграмм состояния Al — Sr, отличающихся как видом, так и положением отдельных критических точек (рис. 1—4), что затрудняет

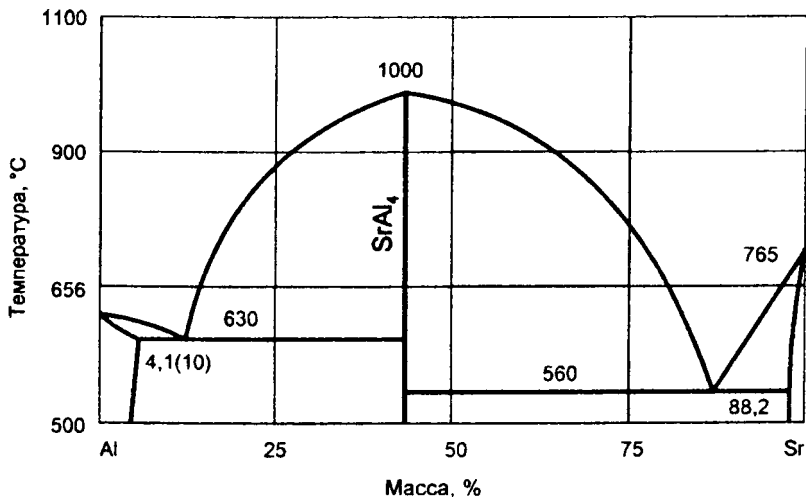


Рис. 1. Диаграмма состояния Al — Sr [1]

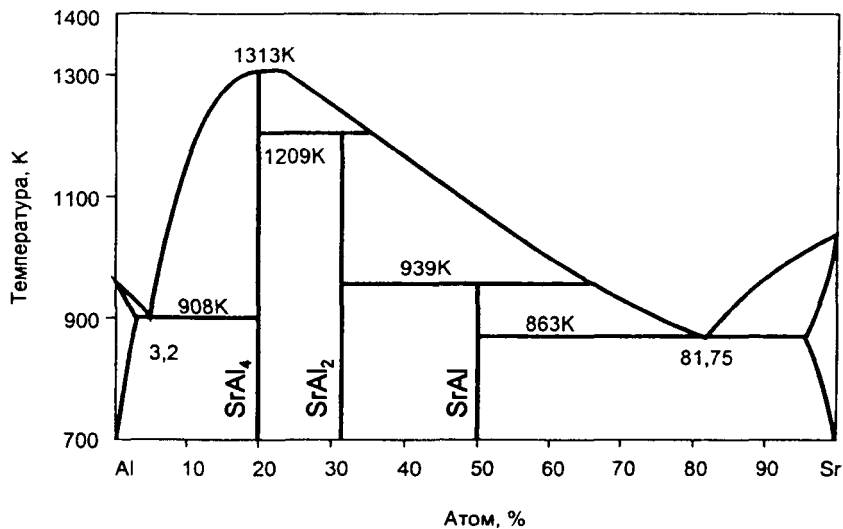


Рис. 2. Диаграмма состояния Al — Sr [2]

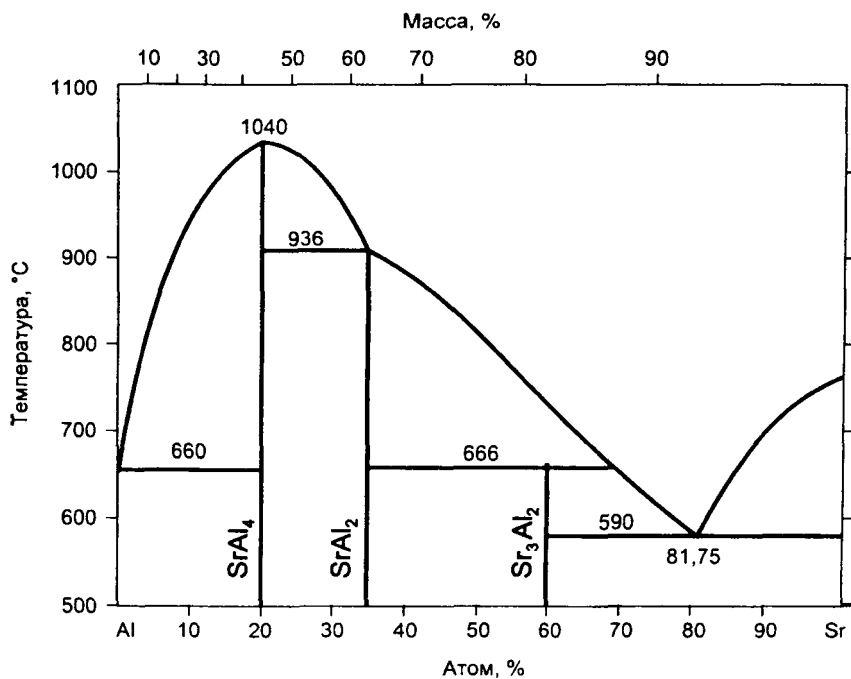


Рис. 3. Диаграмма состояния Al — Sr [3]

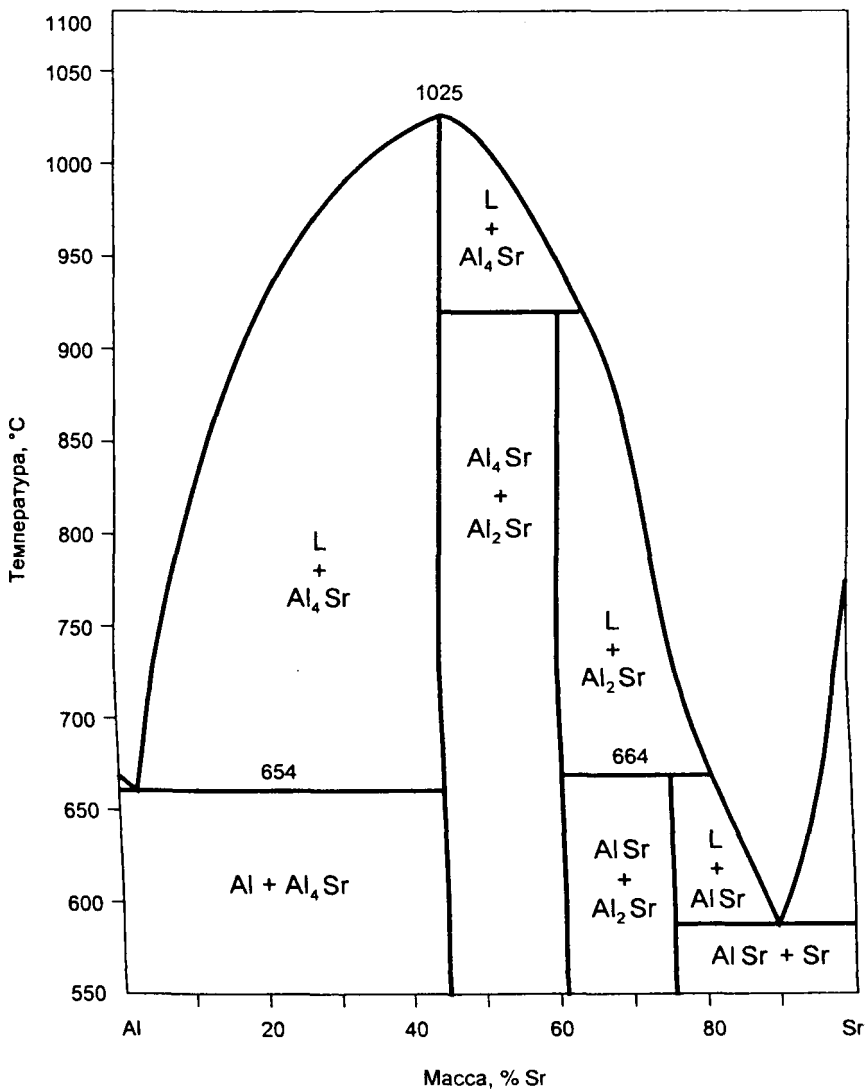


Рис. 4. Диаграмма состояния Al — Sr [4]

выбор оптимального содержания стронция в лигатуре. Анализ работ [1—6] свидетельствует о том, что рассматриваемая диаграмма является эвтектической с химическим соединением и имеет отрицательную энтальпию образования сплава [7].

Информация по содержанию стронция в характерных точках диаграммы состояния Al—Sr приведена в таблице 1.

Из приведенной таблицы видно, что информация о концентрации стронция в характерных точках существенно отличается и для некоторых точек в 10—40 раз. Очевидно, что это связано с разными условиями проведения исследований и чистотой применяемых материалов. Ориентируясь на данные последних работ [1, 2, 6, 11], следует признать, что точка первой эвтектики на диаграмме Al—Sr расположена при концентрации стронция менее чем 1,0 %, а предельная растворимость стронция в алюминии в

Таблица 1

Концентрация стронция в характерных точках диаграммы состояния алюминий — стронций

Характерные точки диаграммы состояния	Содержание стронция, %		Источник информации
	атомный	массовый	
Предельная растворимость Sr в твердом Al	1,4	4,41	[3]
	0,03	< 0,1	[1, 8]
	1,3	4,1	[3]
Эвтектика № 1	0,3	~ 1,0	[6—8]
	0,31	0,93	[9]
	3,31	10,0	[3, 8]
	1,01	3,2	[3]
	1,04	3,3	[8]
	3,2	9,69	[5, 10]
	1,3	4,1	[10]
Эвтектика № 2	81,75	93,59	[4]
	69,83	88,2	[3]
	73,61	90,0	[2]
SrAl ₄	20,01	44,81	[6]
	20,01	44,81	[2]
	20,0	44,79	[4]
SrAl ₂	31,62	60,0	[2]
	33,0	61,50	[4]
SrAl	49,43	76,0	[2]
	50,06	76,46	[9]
	50,0	61,50	[5]
Sr ₃ Al ₂	60,0	82,85	[4]

твердом состоянии составляет менее 0,1 % [1]. Точка второй эвтектики приходится на концентрацию стронция 90 %.

В системе алюминий—стронций образуется несколько алюминидов стронция: SrAl_4 , SrAl_2 , Sr_3Al_2 , SrAl , которые имеют разные температуры плавления и кристаллическое строение. Большинство исследователей констатируют присутствие трех алюминидов — SrAl_4 , SrAl_2 и SrAl , при этом наибольший интерес при производстве лигатур Al—Sr представляет соединение SrAl_4 с областью гомогенности в интервале 35—52 % Sr, имеющее максимальную температуру плавления, которая колеблется от 1000 до 1040 °С (таблица 2). Промышленные лигатуры содержат от 10 до 54 % стронция, который присутствует преимущественно в виде тугоплавких алюминидов стронция SrAl_4 [12, 13]. Как отмечалось выше, температура плавления SrAl_4 колеблется от 1000 до 1040 °С, что значительно выше температуры расплава силумина в момент его модифицирования. Линия ликвидус диаграммы состояния Al—Sr, несмотря на

Таблица 2

Температура характерных точек диаграммы состояния Al—Sr

Характерные точки диаграммы состояния	Температура, °С	Источник информации
Температура эвтектического превращения № 1	635	[5, 11]
	630	[3]
	654	[2]
	650	[10]
Температура эвтектического превращения № 2	590	[5]
	560	[3]
	590	[4]
Температура плавления алюминидов SrAl_4	1040	[5]
	1000	[3]
	1040	[4]
	1025	[2]
Температура плавления алюминидов SrAl_2	936	[5]
	936	[4]
Температура плавления алюминидов SrAl	666	[5]
	664	[2]
Температура плавления алюминидов Sr_3Al_2	666	[4]

имеющиеся различия в ее толковании, очень резко повышается с увеличением содержания стронция. Для 10-процентной лигатуры Al—Sr температура ликвидус составляет -800°C , а для 30-процентной приближается к 950°C . Следовательно, при прочих равных условиях лучшим усвоением будет обладать лигатура Al—10 % Sr, которая широко используется за рубежом [14—16].

Бедные стронцием лигатуры ($\leq 10\%$ Sr), в которых модификатор находится в виде интерметаллидов, растворяются обычным способом с переходом в расплав из лигатуры интерметаллических соединений и последующим их распадом в расплаве. Поэтому время усвоения таких лигатур при постоянной технологии модифицирования будет определяться в основном размерами алюминидов стронция, которые в свою очередь зависят от концентрации и скорости охлаждения лигатуры.

Для исследований в работе использовали лигатуру с содержанием 30 % Sr (ТУ 48-0516 8/0—83) производства Исфаринского гидрометаллургического комбината, отличающуюся повышенным газосодержанием и плохим усвоением. В структуре промышленной лигатуры присутствуют грубые первичные интерметаллиды SrAl_4 размером более 400 мкм, неравномерно распределенные по объему.

Приведенные в литературе рекомендации по повышению качества стронциевых лигатур сводятся к их разбавлению до 5—10%-ной концентрации по стронцию и последующему вакуумированию [17]. Для изыскания более простых способов повышения качества стронциевых лигатур исследовались лигатуры, содержащие 30 и 10 % стронция. При этом проводили предварительную подготовку лигатур с целью повышения их качества. Для этого при температуре 850°C в алюминии под слоем криолита (Na_3AlF_6) растворяли 30%-ную лигатуру Al—Sr до получения 10%-ной концентрации по стронцию с последующим рафинированием расплава присадкой серы в количестве 0,05 % от массы расплава.

После 15-минутной выдержки из рафинированного расплава отливали слитки в металлическую изложницу и пластины толщиной 5, 10 и 15 мм в кокиль и сухую песчаную форму. Такой набор форм позволял реализовать скорость охлаждения лигатуры в интервале эффективного формирования ее структуры в диапазоне от 6 до $80^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Кроме того, лигатуру, содержащую 10 % Sr, после рафинирования разливали через медные вращающиеся валки и прокаткой из жидкого состояния получали быстроохлажденную лигатурную ленту толщиной 3—4 мм со скоростью охлаждения $\sim 10^3^{\circ}\text{C}/\text{с}$, в которой стронций находился преимущественно в виде

пересыщенного твердого раствора стронция в алюминии и тонкодисперсных включений SrAl_4 и SrAl , имеющих размер 5 мкм.

Наибольший практический интерес представляют лигатурные пластины, отлитые в кокиль и полученные прокаткой из жидкого состояния. Увеличение скорости охлаждения лигатуры приводит к повышению ее плотности и снижению пористости. При этом размер алюминидов стронция с увеличением скорости охлаждения лигатуры стабилизируется и для пластины толщиной 5 мм, отлитой в металлическую форму, колеблется от 10 до 20 мкм при равномерном их распределении по объему отливки, в то время как для скорости охлаждения $6^\circ\text{C}/\text{с}$ он составляет 90—220 мкм. В лигатурной ленте, полученной прокаткой из жидкого состояния, размеры алюминидов стронция не превышали 5 мкм.

Анализ полученной зависимости показывает, что увеличение скорости охлаждения лигатуры с 80 до $1000^\circ\text{C}/\text{с}$ уменьшает длину включений SrAl_4 всего в 2—3 раза, но приводит к усложнению процесса литья и повышению количества оксидных пленок, которые могут загрязнять расплав и ухудшать коррозионную стойкость, герметичность и формозаполняемость силуминов после их модифицирования указанной лигатурой.

Процесс растворения и усвоения вводимых лигатур лимитируется физико-химическими процессами на границе раздела лигатура—металлический расплав [18]. Растворение твердых частиц в жидкости можно представить состоящим из двух процессов: перехода атомов из твердой фазы в жидкость через поверхность раздела фаз и перераспределения частиц в жидкости. В зависимости от того, какое из этих двух явлений определяет скорость процесса в целом, различают кинетический и диффузионный режимы растворения. Зная размеры и удельный объем частиц в лигатуре, можно определить продолжительность растворения частиц.

В литературе нет данных по кинетическим коэффициентам растворения и коэффициентам диффузии стронция, что исключает возможность проведения подобных расчетов. Тем не менее для сравнения воспользуемся полученными зависимостями для титана применительно к стронцию, допуская близость их механизмов растворения. Исходя из полученных зависимостей [18], время растворения алюминидов стронция размером ~180 мкм будет исчисляться при изотермической выдержке 4 ч для кристаллов SrAl_4 с размерами до 20 мкм — 10 мин, а для лигатурной ленты — 3 мин. Если учесть, что в промышленной лигатуре Al—30 % Sr алюминиды стронция имеют размер порядка 480 мкм, то для их полного растворения даже в условиях интенсивного перемешивания рас-

плава понадобится длительное время, что на практике неизбежно приведет к появлению немодифицированной структуры из-за плохого усвоения лигатуры расплавом.

Таким образом, способ получения стронцийсодержащей лигатуры в виде кокильных пластин толщиной 5 мм из предварительно рафинированной и разбавленной до 10%-ной концентрации по стронцию промышленной 30%-ной лигатуры является наиболее рациональным с точки зрения использования лигатур низкого качества для получения отливок ответственного назначения литьем в песчано-глинистые формы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модифицирование силуминов стронцием / И. Н. Ганиев, П. А. Пархутик, А. В. Вахобов, И. Ю. Куприянова. — Мн.: Наука и техника, 1985. — 143 с.
2. *Pekguleryuz M. O., Gruzleski J. E.* Conditions for strontium master alloy addition to A. 356 melts // Trans. Amer. Foundrymen's Soc. Vol. 96. Proc. 92 nd Annu. Meet. — Des Plaines (Ill), 1988. — P. 55—64.
3. Диаграммы состояния систем алюминий—стронций и свинец—стронций / А. В. Вахобов, Т. Д. Джуряев, В. А. Бардин, Г. А. Задемидко // Изв. АН СССР. Металлы. — 1975. — № 1. — С. 194—197.
4. *Bruzzone G., Merlo F.* The Strontium—Aluminium and Barium—Aluminium systems // Journal of the Less-Common Metals. — 1975. — № 39. — P. 1—6.
5. *Дриц М. Е., Зусман Л. Л.* Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов: Справ. изд. — М.: Металлургия, 1986. — 248 с.
6. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: Справ. / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Э. С. Каданер и др. — М.: Наука, 1977. — 228 с.
7. Металлические примеси в алюминиевых сплавах / А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков, Г. Г. Шадрин. — М.: Металлургия, 1988. — 143 с.
8. Флюсовая обработка и фильтрование алюминиевых расплавов / А. В. Курдюмов, С. В. Инкин, В. С. Чулков, Н. И. Графас. — М.: Металлургия, 1980. — 196 с.
9. *Вол А. Е.* Строение и свойства двойных металлических систем. — М.: Физматгиз, 1960. — Т. 1. — 756 с.
10. *Kartesz L., Hajdu J., Hegedüs Z.* Data on the modifying effect of the strontium in AlSi12,5 alloy // Trans. Amer. Foundrymen's Soc. — 1975. — V. 83. — № 3. — P. 1—7.
11. *Лысенко А. П., Чударев Л. Л., Напалков В. И.* Исследование качества лигатуры алюминий—стронций, полученной электролитическим способом // Цветные металлы. — 1995. — № 1. — С. 46—47.
12. *Немененок Б. М., Бежок А. П., Беседин В. М.* Применение быстроохлажденных стронциевых лигатур для модифицирования силуминов // Не-

металлические включения и газы в литейных сплавах. — Запорожье, 1991. — С. 79—80.

13. Новый способ модифицирования силуминов стронцием / Б. М. Немененко, А. П. Бежок, А. С. Калиниченко, Н. П. Жвавый // Теория и технология производства отливок из сплавов цветных металлов. — Владикавказ, 1991. — С. 94—95.

14. *Davami P., Chafelehhashi M.* Strontium as a modifying agent for Al—Si eutectic alloy // *Brit. Foundryman.* — 1979. — № 1. — P. 4—7.

15. *Closset B. M., Kitaoka S.* Bewertung von strontiumhaltigen Veredelungslegierungen für Al—Si—Gußwerkstoffe // *Giesserei Praxis.* — 1988. — № 11. — S. 144—151.

16. *Katgerman L., Sluiter M. H. F.* Development of Al—Sr alloys suitable for in-line modification // *Solidif. Proc. '87: Proc. Int. 3rd Conf., Sheffield.* — London, 1988. — P. 482—484.

17. *Куцова В. З., Скрипченко О. А., Гергард В. А.* Повышение качества отливок из силуминов путем дегазации алюминиево-стронциевой лигатуры // Неметаллические включения и газы в литейных сплавах: Тез. докл. — Запорожье, 1988. — С. 322—323.

18. Роль кинетики растворения интерметаллидов при легировании алюминиевых сплавов титаном / И. В. Поленц, И. Г. Бродова, Д. В. Башлыков и др. // *Расплавы.* — 1995. — № 6. — С. 23—31.

УДК 621.746

О. С. КОМАРОВ, докт. техн. наук,
В. М. КОРОЛЕВ, канд. техн. наук,
Д. О. КОМАРОВ, Г. Ф. ЛИВШИЦ,
В. В. МЕЛЬНИЧЕНКО, канд. физ.-мат. наук (БГПА)

ВЫСОКОХРОМИСТЫЙ ЧУГУН КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ СЕДЕЛ КЛАПАНОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Седла клапанов относятся к числу тяжело нагруженных деталей двигателей внутреннего сгорания, и это определяет требования к материалам для их изготовления:

- 1) повышенная твердость и способность сохранить ее при рабочих температурах;
- 2) хорошая коррозионная стойкость к горячим агрессивным газам;
- 3) высокая усталостная прочность;
- 4) достаточная теплопроводность, обеспечивающая быстрый отвод теплоты от рабочей фаски;