

ЛИПИНСКИ ТОМАШ,
УНИВЕРСИТЕТ ВАРМИНСКО-МАЗУРСКИЙ,
ОЛЬШТЫН (ПОЛЬША)

The article describes changing of the range of the α -phase and $(\alpha+\beta)$ eutectic crystallization temperatures, as well as of the beginning of the α -phase crystallization and beginning of $(\alpha+\beta)$ eutectic crystallization of the AK7 alloy as a result of treatment of the alloy with mixtures producing exothermic effect.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ДИАПАЗОНЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА АК7

УДК 621.74

Введение. Сплавы Al—Si широко используются для изготовления сложных отливок. Такую популярность они имеют благодаря своим эксплуатационным качествам и физическим свойствам. Недостатком эвтектических силуминов является их склонность к образованию грубозернистой структуры твердого раствора кремния в алюминии (α) с выделениями твердого раствора алюминия в кремнии (β) угольчатой формы.

В настоящее время уже известны методы управления структурным строением сплавов [3, 4, 7, 8]. Формирование структуры сплава одновременно влияет на его эксплуатационные свойства. Одним из методов, влияющим на структурное строение силуминов, является обработка экзотермическими смесями. Комплексную обработку этих сплавов можно проводить подобранными компонентами, входящими в состав смеси.

При воздействии на сплав химических микродобавок, дающих экзотермический эффект, параметры его кристаллизации изменяются. Чем лучше условия для диффузии и проникновения микродобавок в сплав, тем больше будет это воздействие. Добавки растворяются при турбинном движении сплава по каналам системы. Высокое давление интенсифицирует этот процесс, так как ускоряет протекание металлов в каналах литейной формы [10]. Наиболее рациональной может быть обработка сплава в меньшем количестве, но одновременно необходимом и достаточном для выполнения определенного сплава. Одним из способов, позволяющим выполнить этот прием, является обработка сплава непосредственно в литейной форме методом Inmold.

Металлотермия — это процесс получения металлов в результате реакции, протекающей между металлом-редуктором и соединениями, главным образом с кислородными соединениями [1]:



Реакция (1) будет протекать, если содержание энтальпии будет:

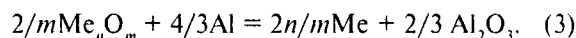
$$\Delta H^\circ_{298 \text{ Me}'\text{O}} > \Delta H^\circ_{298 \text{ Me}''\text{O}}. \quad (2)$$

Чем больше разность энтальпии, тем лучше будет протекать экзотермическая реакция. Энергети-

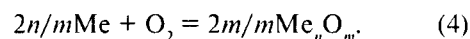
ческим условием самопроизвольного протекания реакции (1) является достижение прироста энтальпии минимум на 300 КДж/моль редуктора [5]. Поэтому следует подбирать составляющие экзотермической смеси для металлотермических процессов так, чтобы удовлетворить описанным выше условиям. Кроме того, тепловой эффект реакции должен компенсировать потери тепла, связанные с подогревом смеси и частичным плавлением некоторых ее компонентов.

Когда тепловой эффект, вызванный протеканием реакции, очень низкий, необходимо возместить недостаток тепла. Когда обработка выполняется не в печи, то недостаток энтальпии может быть возмещен теплом жидкого сплава. Однако это имеет свои недостатки: снижается температура сплава и уменьшается растворимость вводимой легирующей добавки.

Реакция оксидов металла с алюминием может быть представлена в следующем виде [5]:



Уравнение (3) можно рассматривать как алгебраическую сумму оксида металла и алюминия:



Отсюда

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{Al}} - \Delta H^\circ_{\text{Me}}. \quad (5)$$

Процесс металлотермии имеет много положительных качеств, например, отсутствие угара легирующих добавок, большой их выход, возможность применения непосредственно в печи, ковше или отлитой форме. Кроме того, тепловые эффекты, сопровождающие экзотермические реакции, влечут за собой подогрев сплава, а это улучшает заполнение сплавом формы [2].

Эффективность воздействия смесей зависит от скорости протекания обрабатываемого сплава (скорости заливки и размеров реакционной камеры) и скорости проникновения легирующих компонентов из смеси. Скорость в свою очередь зависит от гранулометрического состава смеси и температуры металлов [6].

Существенное значение при обработке сплава методом Inmold имеет степень усвоения вводимых

компонентов [9]. Отдельные легирующие добавки, введенные в сплав этим методом, могут растворяться в обрабатываемом сплаве (в случае, когда температура плавления добавок ниже или равна температуре заливаемого сплава и время растворения непродолжительно); входить в состав его фаз (в случае, когда их температура плавления выше температуры заливаемого сплава) или одновременно часть добавок растворяться в обрабатываемом сплаве, а часть входить в его состав в виде фаз (для сложных композиционных смесей, содержащих частички, температура которых может быть выше или ниже температуры плавления обрабатываемого сплава).

Цель и методика исследований. Цель исследований — определение изменений выбранных параметров кристаллизации сплава АК7 в результате его обработки экзотермическими смесями, содержащими оксид хрома (Cr_2O_3), оксид олова (Pb_3O_4), нитрат натрия (NaNO_3), висмут (Bi) и карбид циркония (ZrC). В качестве редуторов использовали алюминий (Al) и магний (Mg). Исследования проводили для сложных смесей последовательно с каждой из переменных (X1—X5) на высшем уровне и остальных четырех переменных на основном уровне (см. таблицу). Состав компонентов на основном и высшем уровнях приведен в таблице.

Химические компоненты, использованные для обработки сплава АК7

Обозначение	Компонент	Основной уровень	Высший уровень
X1	Cr_2O_3	0,9	1,8
X2	Pb_3O_4	0,6	1,2
X3	NaNO_3	0,9	1,5
X4	Bi	0,3	0,6
X5	ZrC	0,9	1,8

Формовку выполняли вручную с использованием классической массы. Поперечный разрез формы представлен на рис. 1.

Смеси приготовлены из порошков 99%-ной чистоты и соответственно подобранной пропорцией, гарантирующей протекание экзотермической реакции. Тщательно размешанные смеси, предназначенные для обработки сплава, формовали в специально приготовленной матрице, затем помещали в реакционную камеру литейной формы (метод Inmold). Главный наполнитель 2 помещали над реакционной камерой 3 и для увеличения металлостатического давления использовали прибыльную надставку 1. Такое расположение позволило получить тщательно размешанные вводимые компоненты с обрабатываемым сплавом.

В форму заливали 1000 г силумина при температуре заливки 850°C . Жидкий металл, подаваемый через главный наполнитель 2 в реакционную камеру, возбуждал процесс металловосстановления с

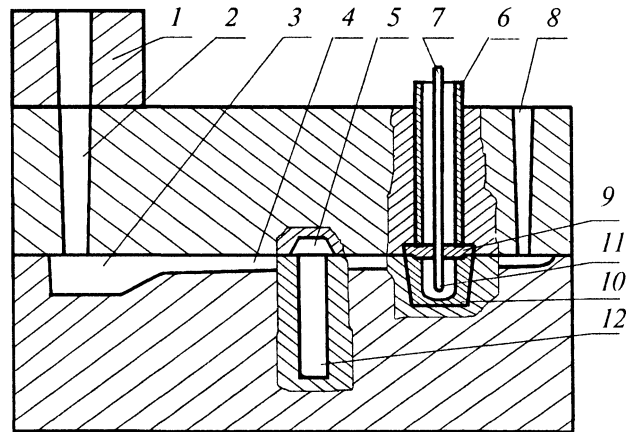


Рис. 1 Поперечный разрез литейной формы: 1 — прибыльная надставка; 2 — главный наполнитель; 3 — реакционная камера; 4 — подводный канал; 5 — литейная прибыль; 6 — картонный экран термопар; 7 — керамический экран термопар; 8 — выпор; 9 — крышка образца; 10 — образец для термического анализа; 11 — термопары NiCr—NiAl; 12 — образец для исследования прочности

брикетами, уже находящимися в форме, которые, преобразуясь в сплав, влияли на его параметры кристаллизации. Из реакционной камеры металл через подводный канал направлялся в полость камеры образца для исследования прочности 12 и 10, в нижней части которой находились термоэлементы 11 NiCr—NiAl. После полного заполнения выпора 8 заливка формы прекращалась.

Результаты исследований и их анализ. Результаты исследований представлены в виде разности температур (DT), рассчитанных при использовании выражения для:

интервала температур выделения твердого раствора α (DTL);

интервала температур выделения эвтектики ($\alpha+\beta$) (DTE);

интервала температур начала кристаллизации фазы α и начала кристаллизации эвтектики ($\alpha+\beta$) ($DTLE$) сплава АК7:

$$DT = T_i - T_0, \quad (6)$$

где T_0 — температура сплава без обработки; T_i — температура сплава после обработки смесью, в которой i -й компонент был на высшем уровне изменений (см. таблицу). Например, во время анализа содержание добавки Cr_2O_3 было на высшем уровне, т. е. 1,8 г. Количество остальных добавок составляло: Pb_3O_4 — 0,6 г, NaNO_3 — 0,9, Bi — 0,3 и ZrC — 0,9 г.

Значения разности интервала температур кристаллизации твердого раствора α для каждого из компонентов смеси на высшем уровне изменений представлены на рис. 2.

Для Bi (X4) установлено расширение интервала кристаллизации фазы α . Для остальных смесей отмечено сужение анализируемого интервала. Наиболее широкий интервал температур кристаллизации фазы α отмечен для Bi (X4) на высшем уровне, наиболее узкий — для ZrC (X5) также на высшем уровне. Изменения DTL для Pb_3O_4 (X2), NaNO_3 (X3)

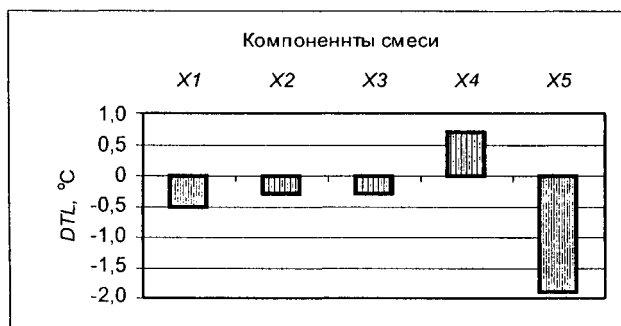


Рис. 2. Влияние соответствующих компонентов экзотермической смеси (см. таблицу) на разность интервала температур кристаллизации фазы α (DTL) сплава АК7: X1 — -0,5; X2 — -0,3; X3 — -0,3; X4 — -0,7; X5 — -1,9

и Cr_2O_3 (X1) были сближены между собой поочередно на высших уровнях.

Значения разности интервала температур кристаллизации эвтектики ($\alpha+\beta$) для каждого из компонентов смеси на высшем уровне изменений представлены на рис. 3.

Так же как и для DTL , поочередно для каждого из компонентов на высшем уровне получено сужение интервала кристаллизации эвтектики. Наименьшая разность интервала DTE получена для $NaNO_3$ (X3), наибольшая — для Bi (X4) на высших уровнях. Изменения, вызванные воздействием Cr_2O_3 (X1) и Pb_3O_4 (X2) на высшем уровне, сближенные.

Влияние соответствующих компонентов смеси на интервал температур начала кристаллизации фазы

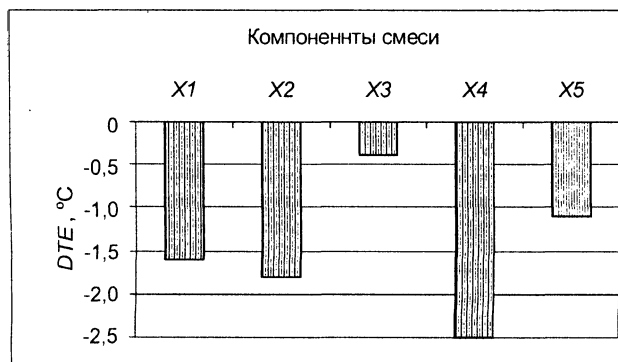


Рис. 3. Влияние соответствующих компонентов экзотермической смеси (см. таблицу) на разность интервала температур кристаллизации эвтектики (DTE) сплава АК7

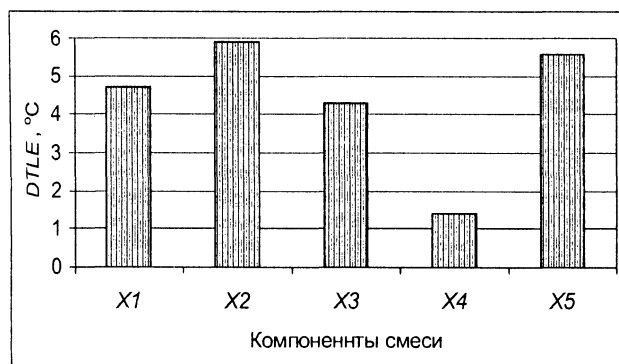


Рис. 4. Влияние соответствующих компонентов экзотермической смеси (см. таблицу) на разность интервала температур начала кристаллизации фазы α и начала кристаллизации эвтектики ($\alpha+\beta$) ($DTLE$) сплава АК7

α и начала кристаллизации эвтектики ($\alpha+\beta$) представлено на рис. 4.

Для всех анализируемых компонентов смеси, выступающих на высшем уровне изменений, определено расширение интервала $DTLE$. Наибольшее расширение отмечено для Pb_3O_4 (X2), меньшее — для ZrC (X5), Cr_2O_3 (X1), $NaNO_3$ (X3) и самое малое — для Bi (X4).

Расширение интервала $DTLE$ при одновременном сужении интервалов DTL и DTE подтверждает увеличение так называемого "мертвого" интервала температур между окончанием кристаллизации фазы α и началом кристаллизации эвтектики ($\alpha+\beta$). Отведение тепла независимо от типа использованной смеси приводит к сужению интервалов температуры кристаллизации фазы α и эвтектики ($\alpha+\beta$), что, по всей вероятности, вызвано увеличением числа зародышей кристаллизации. Это изменение является положительным эффектом, который приводит к измельчению зерна сплава.

Выводы и замечания

1. Все использованные соединения влияют на интервалы кристаллизации фазы α и эвтектики ($\alpha+\beta$) сплава АК7.

2. На сужение интервала кристаллизации фазы α наиболее высокое влияние оказала смесь, в которой выступал ZrC (X5) на высшем уровне при участии остальных компонентов на основном уровне.

3. На сужение интервала кристаллизации эвтектики ($\alpha+\beta$) наиболее высокое влияние оказала смесь, в которой выступал Bi (X4) на высшем уровне при участии остальных компонентов на основном уровне.

4. Наибольшая разность интервала температур начала кристаллизации фазы α и начала кристаллизации эвтектики, а вместе с тем наибольшее влияние на интервал температур кристаллизации между температурой конца кристаллизации фазы α и началом кристаллизации эвтектики отмечено для Pb_3O_4 (X2) на высшем уровне.

5. По мнению автора, наиболее положительное влияние на анализируемый интервал кристаллизации сплава АК7 оказали Pb_3O_4 , Cr_2O_3 и ZrC поочередно на высших уровнях.

Литература

1. Боголюбов Б. А. и др. Физико-механические основы металлургических процессов. М.: Металлургия, 1964.
2. Borkowski S. Sterowanie jakością tworzyw odlewniczych na przykładzie żeliwa. WNT Warszawa, 1999.
3. Braszczyński J. Krystalizacja odlewów. WNT. Warszawa, 1991.
4. Górný Z. Odlewnicze stopy metali nieżelaznych. WNT Warszawa, 1992.
5. Лякисев Н. Р. и др. Аллюминотермия. М.: Металлургия, 1978.
6. Piaskowski J. Nowa metoda produkcji żeliwa sferoidalnego. Przegląd Odlewnictwa 10/1969.
7. Poniewierski Z., Korc B. Trwała modyfikacja siluminów w. Krzepnięcie metali i stopów. Zeszyt 3, Gliwice, 1980.
8. Romanekiewicz F. Badania nad modyfikacją stopu $AlSi_7Mg$ dodatkami $AlTi_3Bi$ i $AlSr_{10}$. II Konferencja - Zjawiska powierzchniowe w procesach odlewniczych. Poznań—Kołobrzeg 1994.
9. Каченко Г. В. и др. Выбор модификатора для получения отливок с модифицированием в форме // Литейное производство. 1982. № 2.
10. Тресслер Р. Поверхности раздела в упроченных окислами металлах. Композиционные материалы. Т. 1. М.: Мир, 1978.