



The article shows the controllability of initial solidification temperature of AK7 (AlSi7Mg) alloy by the chemical compounds inserted into liquid alloy in mixture form giving exothermic effect. There are presented the results in graphical form of influence of mixture compounds on the studied temperature on w/w.

ТОМАШ ЛИПИНЬСКИ, Университет Варминьско-Мазурский, Ольштын (Польша)

## УПРАВЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРОЙ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВА АК7 ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

УДК 621.74

**Введение.** В условиях равновесия, зная диаграмму фазового состояния и температуры сплава, можно определить процентное содержание составляющих сплава, на основании чего рассчитать температуры начала кристаллизации. При введении в сплав специальных добавок (модификаторов), которые, например, значительно влияют на степень охлаждения, изменяют протекание процесса кристаллизации. Определение отношения составляющих сплава довольно сложно [1].

Регулируя процесс кристаллизации, возможно в определенных границах изменять строение структуры и связанные с ней свойства сплавов [2]. Однако при многократном использовании одного и того же модификатора получают различные эффекты в зависимости от места и способа его введения [1].

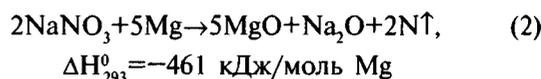
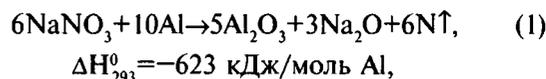
Исследования кинетики процессов кристаллизации можно проводить термическим и дериватографическим методами [3].

Зависимость температуры от времени, до зарегистрированной в процессе затвердевания, отражает преобразование агрегатного состояния, а также возникающие изменения, связанные с выделением или поглощением тепла. Изменение агрегатного состояния (с жидкого на твердое) связано с преодолением энергетического порога, необходимого для образования зародышей, т. е. с поставлением соответствующей энергии активации, необходимой для охлаждения сплава. Процессом кристаллизации можно также управлять при помощи введения в сплав инородных зародышей.

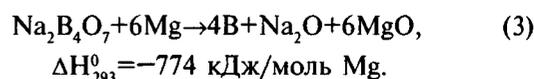
Элементы и химические соединения как вводимые, так и образовавшиеся в результате экзотермических реакций переходят в сплав и влияют на его кристаллизацию [4]. Подбирая состав смеси, можно в полной мере влиять на ускорение или замедление начала кристаллизации сплава или его отдельных фаз. Управляя началом кристаллизации, замедлением или ускорением протекания равновесного процесса, можно влиять на структуру сплава. Кроме того, появляется возможность управлять и эксплуатационными свойствами сплава.

Энергетическим условием протекания реакции является возрастание энтальпии (минимум 300 кДж/моль восстановителя). Если тепловой эффект будет значительно выше (более 300 кДж/моль восстановителя), то следует принимать во внимание быстрый процесс протекания реакции, который может привести к разбрызгиванию жидкого металла. Восстановители подбирать нужно так, чтобы они не приводили к снижению свойств обрабатываемого сплава. Для силуминов рекомендуется использовать в качестве восстановителей Al и Mg. Каждый из этих элементов положительно влияет на свойства сплава.

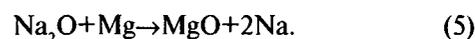
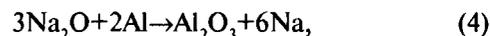
Положительное влияние на свойства силумина после его обработки оказало использование  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{AlNi}$ :



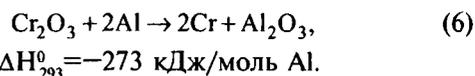
или тетрабората натрия в реакции с Mg:



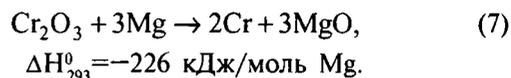
Из реакций (1)–(3) вытекает:



Реакция оксида хрома с алюминием дает:



При использовании магния в качестве восстановителя имеем:



Однако для сплава Al реакция  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  протекает очень медленно, так как температура жидкого металла, который является инициатором реакции,

мала. Такое соединение будет зародышем кристаллизации, кроме того, оно так же как и Cr, приведет к укреплению  $\alpha$ -раствора.

Увлажненное соединение  $Cr_2O_3$  жидким силицином введено в композицию с AlNi в виде  $Cr_2O_3 + AlNi$ . Дополнительное введение Ni замедляет выделение фазы  $Mg_2Si$  при более высоких температурах, что приводит к стабилизации структуры при эксплуатации.

**Цель исследований** — определение возможности управления температурой начала кристаллизации сплава АК7 при помощи химических соединений, вводимых в виде смесей, дающих экзотермический эффект.

**Методика исследований.** Исследования проводили на сплаве АК7 на основе симметричного ротативного плана для трех независимых переменных. Для обработки сплава использовали смеси  $Na_2B_4O_7$ ,  $NaNO_3$  и  $Cr_2O_3 + AlNi$ . Необходимое количество редутора (Mg) рассчитывали по протекающим химическим реакциям. Массовое соотношение соответствующих компонентов приведено ниже.

Компонент	Основной уровень, %	Диапазон изменений, %
$Na_2B_4O_7$	0,05	0,02
$NaNO_3$	0,1	0,025
$Cr_2O_3 + AlNi$	0,2	0,1

Образцы приготавливали в песчано-бентонитовой форме (рис. 1), отличительной особенностью которой являлось наличие блокирующего стержня 6, предотвращающего обратное выплывание металла. Температуру кристаллизации измеряли в пробоотборнике 10, размещенном между реакционной камерой и выемкой формы. Для исследований использовали форму с полостями для изготовления клинового образца 7 и образца для исследования прочности 13. Форму заливали сплавом АК7 в количестве около 1100 г при температуре 850°C.

Общий вид уравнения математической модели представим следующим образом:

$$\bar{Y} = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i < j}^k b_{ij} x_{ij} + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2, \quad (8)$$

где  $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}$  — коэффициенты уравнения;  $k$  — число факторов.

Дисперсию в исследованиях рассчитывали по уравнению:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{u=1}^{N_0} (y_{ou} - \bar{y}_u)^2}{N_0 - 1}, \quad (9)$$

где  $\bar{y}_u$  — среднее арифметическое значение изменений;  $y_{ou}$  — значения параметров в исследованиях на основном уровне;  $N_0$  — количество исследований на основном уровне.

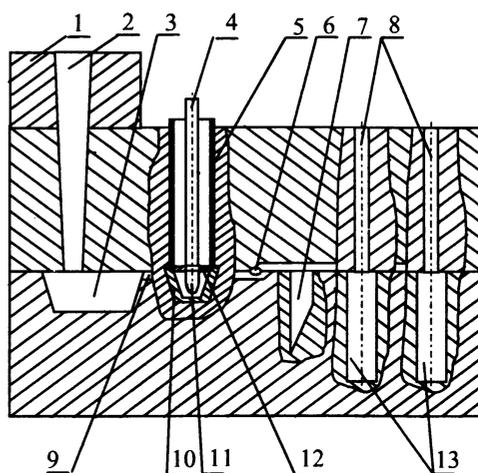


Рис. 1. Поперечный разрез литейной формы: 1 — прибыльная надставка; 2 — стояк; 3 — реакционная камера; 4 — керамический экран термопар; 5 — картонный экран термопар; 6 — блокирующий стержень; 7 — стержень клиновой пробы; 8 — выпор; 9 — питатель; 10 — пробоотборник термический; 11 — термопары NiCr—NiAl; 12 — крышка образца; 13 — образец для исследования прочности

Существенность коэффициентов регрессии проверена на основании критического значения  $t$ -распределения Стьюдента для  $\alpha=0,05$  со степенью свободы  $f_1 = N_0 - 1$ .

Адекватность полученной математической модели оценивали по  $F$ -распределению Фишера:

$$F_{obl} = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2}, \quad (10)$$

где  $S_{ad}^2, S_y^2$  — соответственно вариации адекватности и исследования.

Вариацию адекватности определяли по уравнению:

$$S_{ad}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (y_u - \bar{y}_{uobl})^2 - \sum_{u=1}^{N_0} (y_{ou} - \bar{y}_u)^2}{N - k' - 1}, \quad (11)$$

где  $\bar{y}_{uobl}$  — значение параметра для данного исследования в математической зависимости;  $k'$  — количество коэффициентов регрессии вместе с  $b_0$ .

Зависимость адекватна, если  $F_{obl} < F_{kr}$  ( $F_{kr}$  — критическое значение распределения, рассчитанное по таблице для уровня значимости, числа степеней свободы дисперсии повторения  $f_1 = N_0 - 1$  и адекватности  $f_2 = N_0 - k' - 1$ ).

Верхний уровень (+1) получен прибавлением к основному уровню диапазона изменений, а нижний уровень (-1) — вычитанием от основного уровня диапазона изменений.

**Результаты исследований и их анализ.** Изменения температуры  $TL_1$  для каждой переменной при крайнем уровне третьей переменной (верхнем или нижнем уровне) представлены на рис. 2—7.

Изменение  $TL_1$  в зависимости от  $Na_2B_4O_7$  и  $NaNO_3$  для  $Cr_2C_3 + AlNi$  на нижнем уровне представлено на рис. 6, а на верхнем уровне — на

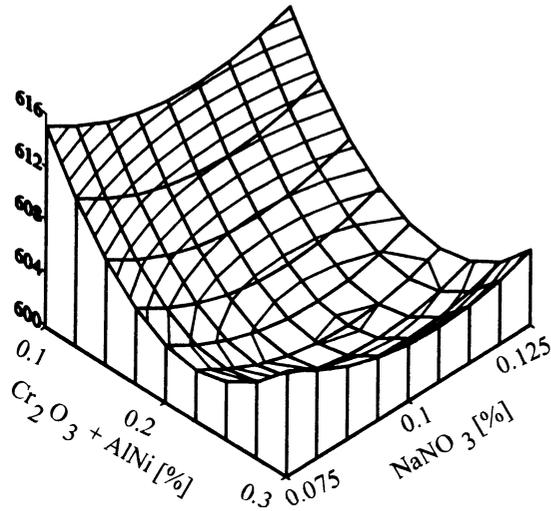


Рис. 2. Изменение температуры  $TL$ , в результате обработки сплава смесями  $NaNO_3$  и  $Cr_2O_3 + AlNi$  для  $Na_2B_4O_7 = 0,03\%$

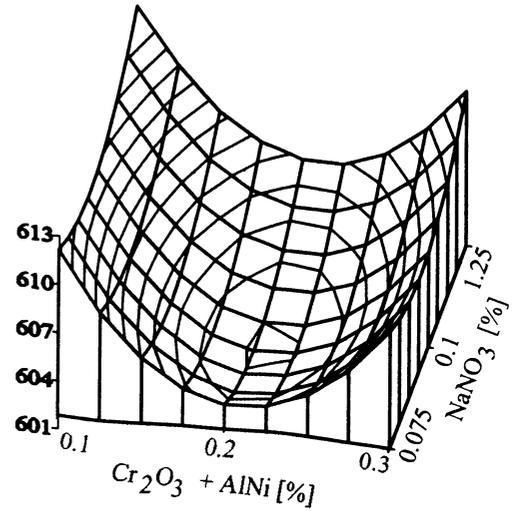


Рис. 3. Изменение температуры  $TL$ , в результате обработки сплава смесями  $NaNO_3$  и  $Cr_2O_3 + AlNi$  для  $Na_2B_4O_7 = 0,07\%$

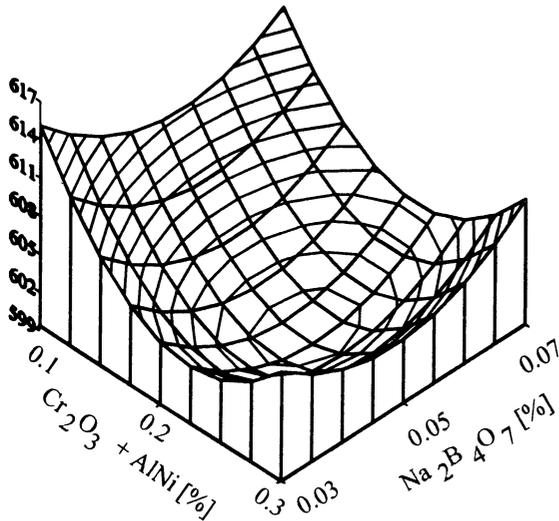


Рис. 4. Изменение температуры  $TL$ , в результате обработки сплава смесями  $Cr_2O_3 + AlNi$  и  $Na_2B_4O_7$  для  $NaNO_3 = 0,075\%$

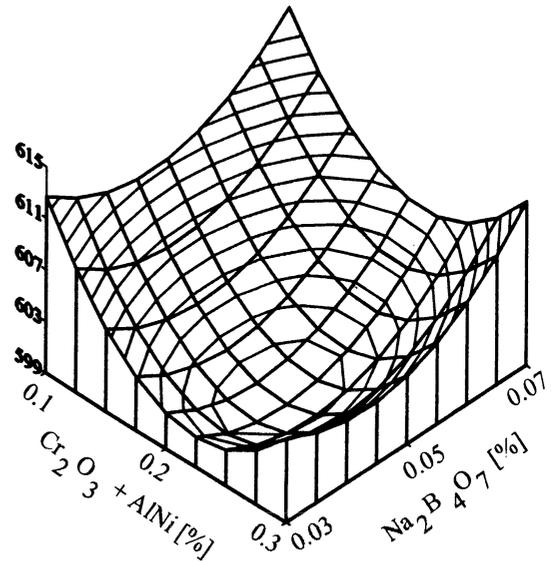


Рис. 5. Изменение температуры  $TL$ , в результате обработки сплава смесями  $Cr_2O_3 + AlNi$  и  $Na_2B_4O_7$  для  $NaNO_3 = 0,125\%$

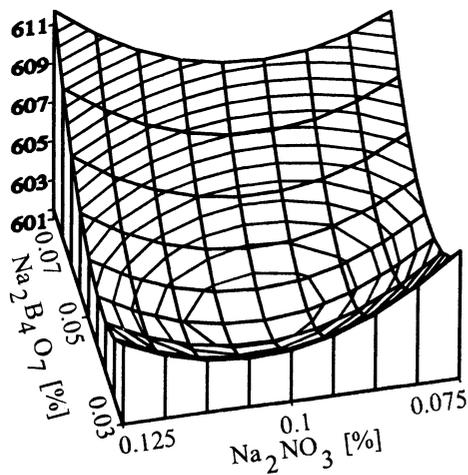


Рис. 6. Изменение температуры  $TL$ , в результате обработки сплава смесями  $Na_2B_4O_7$  и  $NaNO_3$  для  $Cr_2O_3 + AlNi = 0,1\%$

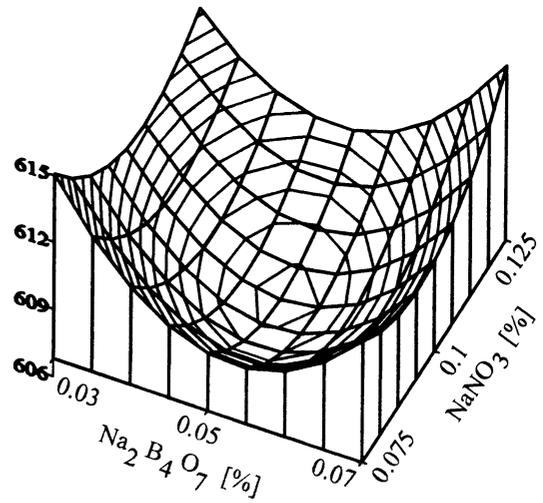


Рис. 7. Изменение температуры  $TL$ , в результате обработки сплава смесями  $Na_2B_4O_7$  и  $NaNO_3$  для  $Cr_2O_3 + AlNi = 0,3\%$

рис. 7. Для этой пары смесей получено нейтральное направление влияния. Увеличение содержания какой-либо составляющей в смеси приводит к возрастанию температуры  $TL_1$ .

При  $Cr_2C_3 + AlNi$  на верхнем уровне (+1) температура начала кристаллизации сплава АК7 была выше, чем температура на нижнем уровне (-1). Причем разница влияния тем выше, чем меньше количество  $Na_2B_4O_7$ .

Влияние соответствующих составляющих взаимосвязано между собой и они могут в определенных пропорциях взаимозаменяться. Например,  $NaNO_3$  на верхнем уровне (при двух других составляющих на высшем уровне) увеличивает  $TL_1$ , а на нижнем уровне при том же уровне  $Na_2B_4O_7$  и максимальном значении  $Cr_2O_3 + AlNi$  также приводит к увеличению  $TL_1$ .

Смеси  $Na_2B_4O_7$  и  $Cr_2C_3 + AlNi$ , так же как и  $Na_2B_4O_7$  и  $Cr_2C_3 + AlNi$ , два раза изменяют направление влияния, т. е. приводят к снижению и повышению анализируемых параметров.

### Выводы

1. Влияние составляющих смеси на температуру начала кристаллизации сплава АК7 зависит от их процентного содержания.

2. Наибольшие изменения анализируемого параметра можно получить, используя тетраборат натрия и  $NaNO_3$  на нижнем уровне, а также  $Cr_2C_3 + AlNi$  — на верхнем уровне.

3. Самое большое снижение температуры  $TL_1$  наблюдается при использовании сложной смеси, состоящей из 0,3 г  $Cr_2C_3$ , 2,2 г  $NaNO_3$  и 3 г  $Cr_2C_3 + AlNi$ .

### Литература

1. Braszczyński J. Teoria procesów odlewniczych. Warszawa, 1989.

2. Wierzbicka B., Mitko M. Wpływ warunków stygnięcia i krzepnięcia stopów Al—Si na ich mikrostrukturę. Krzepnięcie metali i stopów. PAN. 22/1995.

3. Pietrowski St., Władysław R. Ocena krystalizacji siluminów подеутектичных синтетических методом ATD. Krzepnięcie metali i stopów. PAN 22/1995.

4. Borkowski S. Sterowanie jakością tworzyw odlewniczych na przykładzie żeliwa. Warszawa, 1999.



9th International  
Foundry Fair

Brno - Czech Republic  
22 - 25 October, 2002

Auspices: MEGI — The Central European Foundry Initiative. The Confederation of Industry of the Czech Republic  
The expert guarantors of the fair: The Foundry Association of the Czech Republic. The Czech Foundry Society.

The Czech Investment Casting Association

Trade Fairs Brno, Výstaviště 1, 64700 Brno, Czech Republic,

tel.: +420 5 4115 3272, fax: +420 5 4115 2992, fond-ex@bvz.cz, www.bvz.cz/fond-ex