



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61013 (13) A

(51) 7 C22C 1/06, C22B9/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ МОДИФІКАТОРА ДЛЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

1

2

(21) 20021210656

(22) 27 12 2002

(24) 15 10 2003

(46) 15 10 2003, Бюл. № 10, 2003 р.

(72) Чернега Дмитро Федорович, Сороченко Віталій Федорович, Кудь Петро Денисович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб виготовлення модифікатора для алюмінієвих сплавів, що включає отримання флюсової

суміші зміцнюючих тугоплавких ультрадисперсних частинок оксиду скандію, гексафторцирконату каплію, як каталізатора, та криоліту у співвідношенні 1 2 0,33, який відрізняється тим, що модифікатор виготовляють у вигляді металевих стержнів з круглим або трапецієподібним поперечним перерізом шляхом механічного замішування флюсової суміші у розплав алюмінію в кількості 3,5-4,0 % мас і негайного розливання рідкого металу у водоохолоджуваній металевій кристалізатор.

Винахід відноситься до області кольорової металургії, а зокрема, до модифікування алюмінієвих сплавів, переважно ливарних алюмінієвих сплавів.

Відомий спосіб одержання композиційного спеченого матеріалу на основі алюмінієвого сплаву (А С СРСР №1544831, кл. С22С21/00, РЖ "Винаходи країн світу", № 5, 1990 р.), котрий в якості зміцнюючих тугоплавких ультрадисперсних частинок містить нітрид бору. Спосіб дозволяє підвищити модуль пружності і відносно подовження спечених виробів, однак він може бути використаний тільки в порошковій металургії.

Відомий модифікатор для алюмінієвих сплавів, описаний в авторському свідоцтві СРСР №1561533 кл. С22 С1/06, С22 В9/10 від 3 01 90 р., включаючий в якості зміцнюючих тугоплавких ультрадисперсних частинок нітрид титану в кількості 8,0-10,0% мас, і як каталізатор - фтортитанат каплію. Модифікатор має істотні недоліки - трудомісткий в виготовленні і низькі механічні властивості при модифікуванні алюміній-кремній-мідних сплавів. Крім того модифікатор малоекономічний, оскільки нітрид титану дефіцитний і надто дорогий.

Найбільш близьким до запропонованого винаходу є "Модифікатор для алюмінієвих сплавів", (описаний в деклараційному патенті України №34810, опубл. 15 03 2001 року), включаючий механічну суміш зміцнюючих тугоплавких ультрадисперсних частинок оксиду скандію, гексафторцирконату каплію, як каталізатора, та криоліту у співвідношенні 1 2 0,33. Модифікатор має недоліки - виникають певні ускладнення при введенні його у

розплав алюмінію у вигляді флюсу та виділення шкідливих фтористих речовин в процесі модифікування.

В основу винаходу поставлено задачу отримати модифікатор для алюмінієвих сплавів, який мав би компактную форму і виготовлявся шляхом механічного замішування флюсової суміші у розплав алюмінію в кількості 3,5-4,0% мас і подальшого негайного розливання рідкого металу у водоохолоджуваній кристалізатор.

Використання запропонованого модифікатора дозволить не тільки покращити введення його у рідкий метал і усунути виділення шкідливих фтористих речовин в атмосферу, а також покращити його засвоєння розплавом алюмінію і підвищити механічні характеристики ливарних алюмінієвих сплавів.

Поставлена задача досягається тим, що при створенні модифікатора для алюмінієвих сплавів, котрий включає флюсову суміш зміцнюючих тугоплавких частинок оксиду скандію, гексафторцирконату каплію, як каталізатора, та криоліту у співвідношенні 1 2 0,33, новим є те, що він виготовляється у вигляді металевих стержнів з круглим або трапецевидним поперечним перерізом шляхом механічного замішування флюсової суміші у розплав алюмінію в кількості 3,5-4,0% мас і подальшого негайного розливання рідкого металу у водоохолоджуваній металевій кристалізатор.

Технічний результат досягається за рахунок того, що введення у розплав алюмінію тугоплавких

(13) A

(11) 61013

(19) UA

ультрадисперсних частинок (УДЧ) оксиду скандію в складі флюсу відбувається шляхом механічного замішування флюсової суміші в кількості до 4,5% мас, при швидкості обертання механічної мішалки 450 об/хв, і подальшого негайного розливання рідкого металу у водоохолоджуваній металевий кристалізатор. Це дозволило одержати компактний, екологічно чистий скандійвміщуючий модифікатор, модифікування яким плавних алюмінієвих сплавів відбувається в результаті розчинення (плавлення) металевих стержнів з введенням при цьому у рідкий метал зміцнюючих тугоплавких ультрадисперсних частинок (УДЧ) оксиду скандію і супроводжується без утворення шлаку і виділення шкідливих фтористих речовин в навколишнє середовище. Крім того, при круговому переміщенні металевого стержня у розплав алюмінію розчинення його відбувається по всій висоті стовпа рідкого металу, що призводить до рівномірного розподілення зміцнюючих тугоплавких ультрадисперсних частинок оксиду скандію в об'ємі розплаву і, як наслідок, до утворення додаткових центрів кристалізації, параметри кристалічних ґраток яких мало відрізняються від параметрів кристалічних ґраток основних зміцнюючих фаз алюмінієвих сплавів. Отже, створений компактний, екологічно чистий модифікатор, який при взаємодії з розплавом, в порівнянні з раніше існуючим, забезпечить формування такої ж здрібненої кристалічної структури зливка і, як наслідок, підвищення механічних характеристик сплаву.

У запропонованому винаході компактний модифікатор для алюмінієвих сплавів готували наступним чином: просушені складові оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту при температурі 200-250°C старанно змішували в співвідношенні 1 2 0,33 і одержану флюсову композицію вводили у рідкий алюміній шляхом механічного замішування у розплав, знімали з поверхні шлак і негайно розливали рідкий метал у водоохолоджуваній металевий кристалізатор.

В таблицях 1-3 наведені результати дослідних плавок, які характеризують засвоєння рідким алюмінієм флюсової суміші в залежності від кількості введеного у розплав модифікатора, вплив компактного модифікатора на механічні властивості сплаву АК5М2, час модифікування та виділення шкідливих речовин у навколишнє середовище, вплив витримки розплаву на ефект модифікування сплаву АК5М2.

Приклад 1 (прототип). Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 6 г (0,2%) і з допомогою механічної мішалки замішували її у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно заливали метал у водоохолоджуваній металевий

кристалізатор.

Приклад 2. Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 30 г (1,0%) і з допомогою механічної мішалки замішували її у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно заливали метал у водоохолоджуваній металевий кри-

сталізатор, і таким чином одержували металеві модифікуючі стержні з круглим або трапецевидним поперечним перерізом.

Приклад 3. Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 45 г (1,5%) і з допомогою механічної мішалки замішували у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно відливали металеві модифікуючі стержні у водоохолоджуваній металевий кристалізатор.

Приклад 4. Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 60 г (2,0%) і з допомогою механічної мішалки замішували у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно відливали металеві модифікуючі стержні у водоохолоджуваній металевий кристалізатор.

Приклад 5. Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 75 г (2,5%) і з допомогою механічної мішалки замішували у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно заливали метал у водоохолоджуваній металевий кристалізатор.

Приклад 6. Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 90 г (3,0%) і з допомогою механічної мішалки замішували її у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно відливали у водоохолоджуваному металевому кристалізаторі модифікуючі стержні з круглим або трапецевидним поперечним перерізом.

Приклад 7. Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 105 г (3,5%) і з допомогою механічної мішалки замішували її у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно заливали рідкий метал у водоохолоджуваній металевий кристалізатор.

Приклад 8. Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 120 г (4,0%) і з допомогою механічної мішалки замішували її у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно відливали у водоохолоджуваній металевий кристалізаторі модифікуючі стержні з круглим або трапецевидним поперечним перерізом.

Приклад 9. Просушену флюсову композицію оксиду скандію, гексафторцирконату калію та криоліту в співвідношенні 1 2 0,33 наносили на поверхню розплаву алюмінію А8 в кількості 135 г (4,5%) і з допомогою механічної мішалки замішували її у розплав алюмінію, знімали шлак і негайно заливали рідкий метал у водоохолоджуваній металевий кристалізатор.

Аналіз даних показує (табл.), що виготовлення модифікуючих стержнів із алюмінію марки А8, виплавленого в електричній печі опору в графтовим тиглі ємністю 3 кг, супроводжується значним шлакоутворенням і різним засвоєнням флюсової

суміші рідким алюмінієм в залежності від кількості введеної у розплав флюсової композиції

Таблиця 1

Номер дослідних плавов	Кількість флюсової суміші, введеної у розплав алюмінію, % мас	Кількість флюсової суміші, введеної у розплав алюмінію, г	Кількість шлаку, що утворився на поверхні металу, г	Засвоєння флюсової композиції рідким алюмінієм, %
1 (прототип)	0,2	6	0,9	85
2	1,0	30	6,0	80
3	1,5	45	13,2	78
4	2,0	60	13,2	78
5	2,5	75	19,5	74
6	3,0	90	27,0	70
7	3,5	105	36,7	66
8	4,0	120	50,4	59
9	4,5	135	70,2	48

Можна бачити, що із збільшенням кількості флюсової суміші, введеної у розплав алюмінію, збільшується кількість шлаку і зменшується засвоєння флюсової композиції рідким алюмінієм. Особливо це значно проявляється при введенні у розплав флюсової композиції в кількості 4,0-4,5% від маси металу. Кількість шлаку, що утворюється на поверхні металу, досягає майже половини введеної добавки. Засвоєння модифікуючої суміші різко знижується і не перевищує 50%. Тому введення флюсової композиції у рідкий алюміній більше 4,0% є нерентабельним, оскільки значна частина її переходить у шлак.

З другого боку, чим більше зміцнюючих тугоплавких ультрадисперсних частинок оксиду скандію в складі флюсової композиції вводиться у метал (у модифікуючий стержень), тим менше витрачається компактного модифікатора при модифікуванні ливарних алюмінієвих сплавів, скорочується час модифікування і підвищується економічність модифікатора.

Виходячи з даних (табл. 1) можна констатувати, що оптимальна кількість флюсової композиції, що вводиться у рідкий алюміній, складає 3,5-4,0% мас. В даному випадку виготовлення компактного модифікатора характеризується достатнім засвоєнням флюсової композиції рідким алюмінієм (66%), а одержані металеві модифікуючі стержні, шляхом відливання останніх у металевий водоохолоджуванний кристалізатор, мають достатню економічність і модифікуючу здатність (табл. 2).

Модифікуючу здатність визначали побічним шляхом, а саме вивченням впливу компактного модифікатора на механічні властивості ливарного алюмінієвого сплаву АК5М2. Зразки для визначення механічних характеристик сплаву відливали у підігрітий до 150°C металевий кокиль.

Міцність і пластичність сплаву визначали відповідно ГОСТ 1497-84 на розривній машині FP 100/1 в литому вигляді і після термічної обробки по режиму Т5.

В таблиці 2 приведені дані по тривалості процесу модифікування, виділенню шкідливих газоподібних речовин в навколишнє середовище, тимчасовий опір розриву і відносно подовження сплаву АК5М2 як до модифікування, так і після обробки його компактным скандійвміщуючим модифікатором.

Введення у розплав компактного модифікатора в кількості до 5,0% мас сприяє постійному зростанню механічних характеристик сплаву (особливо тимчасового опору) в результаті стабільного збільшення кількості зміцнюючих тугоплавких ультрадисперсних частинок оксиду скандію, що рівномірно розподіляються в об'ємі розплаву по мірі розчинення модифікуючих металевих стержнів і які служать додатковими центрами кристалізації, і як наслідок, підвищення механічних характеристик сплаву. Введення у розплав компактного модифікатора в кількості більше 5,0% призводить до зниження механічних характеристик сплаву в результаті появи у сплаві сегрегацій з підвищеною концентрацією скандійвміщуючих сполук (Sc_2O_3), тобто спостерігається перемодифікування, ці концентраційні угруповання сприяють підвищенню крихкості металу і, як наслідок, зниженню механічних властивостей сплаву.

Крім того, при обробці розплаву АК5М2 компактным модифікатором повністю відсутнє виділення шкідливих газоподібних речовин в атмосферу цеху і утворення шлаку на поверхні металу, а тривалість процесу модифікування не перевищує 3 хвилин, тоді як обробка розплаву модифікатором у вигляді флюсу (плавка №9) супроводжується значним шлакоутворенням (коефіцієнт засвоєння модифікатора рідким металом не перевищує 66%) і виділенням у навколишнє середовище газоподібних фтористих речовин ($0,8 \text{ мг/м}^3 \text{ AlF}_3$), а тривалість процесу модифікування сягає не менше 20 хвилин.

Таблиця 2

Номер дослідних плавов	Витрата компактного модифікатора, %	Режим ТО	Механічні властивості сплаву АК5М2		Час модифікування, хв	Виділення шкідливих речовин в атмосферу цеха ³ , мг/м
			σ_B , МПа	δ , %		
1	-	Литий Т5	185 235	1,0 0,5	-	-
2	1,0	Литий Т5	192 240	1,0 0,5	1,0	-
3	2,0	Литий Т5	207 245	0,8 0,5	1,0	-
4	3,0	Литий Т5	222 260	0,8 0,4	1,5	-
5	4,0	Литий Т5	268 297	1,0 0,8	1,7	-
6	5,0	Литий Т5	312 345	1,5 1,2	2,0	-
7	6,0	Литий Т5	298 329	1,2 1,0	2,5	-

Продовження таблиці 2

Номер дослідних плавів	Витрата компактного модифікатора, %	Режим ТО	Механічні властивості сплаву АК5М2		Час модифікування, хв	Виділення шкідливих речовин в атмосферу цеха, мг/м ³
8	7,0	Литий Т5	275 293	1,0 0,8	3,0	-
9 (прототип)	Модифікатор введений у розплав у вигляді флюсу (0,2% мас.)	Литий Т5	310 340	1,5 1,2	20	0,8 мг/м ³ фтористих речовин (AlF ₃)

Аналіз даних, наведених у табл. 2, показує, що максимальними механічними властивостями володіє сплав АК5М2 оброблений компактним модифікатором в кількості 5,0% що вводиться у розплав у вигляді модифікуючих стержнів, причому при обробці сплаву не відбувається виділення шкідливих фтористих речовин у навколишнє середовище і утворення шлаку на поверхні рідкого металу, а тривалість модифікування не перевищує двох хвилин.

В таблиці 3 наведені механічні характеристики сплаву АК5М2, обробленого запропонованим ком-

пактним модифікатором (плавка №6) і модифікатором-прототипом (плавка №9), що вводився у розплав у вигляді флюсової суміші, після трьохгодинної витримки розплаву в печі і термообробленим по режиму Т5.

Аналіз даних (табл. 3) показує, що у сплава, обробленого компактним модифікатором після трьохгодинної витримки тенденція до пониження механічних характеристик така ж сама як і у сплава, обробленого модифікатором-прототипом. Механічні властивості сплаву істотно не змінюються, а саме тимчасовий опір розриву і відносне подовження сплава, обробленого компактним модифікатором, зменшились тільки на 3,2% і 16,7% відповідно.

Таким чином, застосування компактного модифікатора для модифікування алюмінієвих сплавів дозволить покращити введення його у рідкий метал, усунути виділення шкідливих газоподібних фтористих речовин в навколишнє середовище, скоротити тривалість процесу модифікування, а також значно підвищити механічні характеристики ливарних алюмінієвих сплавів.

Таблиця 3

Тривалість витримки розплаву в печі, год	Механічні властивості сплаву АК5М2, обробленого компактним модифікатором (після Т5)		Механічні властивості сплаву АК5М2, обробленого модифікатором-прототипом (після Т5)	
	σ _в , МПа	δ, %	σ _в , МПа	δ, %
без витримки	345	1,2	340	1,2
1	340	1,2	336	1,1
2	338	1,0	332	1,0
3	334	1,0	328	1,0